

# La ciencia de los materiales

**Esther Ontiveros Ortega**

Centro de Intervención del IAPH

La Ley 1/1991, de 3 de julio, de Patrimonio Histórico de Andalucía actúa como marco jurídico regulador de las actuaciones sobre el patrimonio de nuestra comunidad; en ella se establecen los principios, procedimientos y ámbitos que determinan la protección del Patrimonio Histórico de Andalucía.

En la última década ha surgido una clara conciencia de la importancia que tiene mejorar la calidad de los recursos patrimoniales. En base a esta idea, en la actualidad se llevan a cabo un gran número de intervenciones sobre bienes inmuebles; que la legislación no esté suficientemente definida provoca, aún hoy en día, que gran parte de ellas se realicen sin los conocimientos previos y el debido control.

Una fase muy importante en la intervención de bienes culturales, de carácter inmueble, son los *Estudios Previos* para la caracterización tanto de los materiales originales como de los que se van a utilizar en las intervenciones.

Durante muchos años el estudio de los materiales se encontraba disperso en distintas disciplinas que abordaban algún grupo o aspecto de ellos. El advenimiento de nuevas tecnologías en diversos campos comenzó a desdibujar los límites entre distintos especialistas y emergió así la *Ciencia de los materiales*, disciplina que unifica el estudio de los materiales desde múltiples perspectivas.

Dentro de éstas se encuentra el estudio de materiales históricos, área ampliamente tratada en los últimos tiempos con un objetivo claro: su conocimiento como punto de partida para intervenir adecuadamente este tipo de construcciones.

Los técnicos especialistas en esta materia están demandando, como se ha puesto de manifiesto en las jornadas celebradas por el Instituto de Patrimonio Histórico Español (IPHE) (Esbert, 2002), la necesidad de crear comisiones técnicas que se ocupen de analizar y revisar la terminología y de elaborar recomendaciones sobre normalización de análisis y ensayos para aplicar en el estudio de materiales históricos. En esta misma línea surge en el año 1996 el *Programa de Normalización de Estudios Previos y Control de Calidad en las Intervenciones sobre Bienes Inmuebles*, dentro de las actuaciones que viene desempeñando en los últimos tiempos el IAPH. Su objetivo prioritario estaba orientado hacia el establecimiento normalizado de una metodología para la caracterización de materiales de construcción, que sirviese para esclarecer problemas de tipo histórico-arqueológico y contribuir a dar solución a problemas de conservación, ya sea poniendo de manifiesto su estado de alteración o aspectos técnicos y constructivos.

Este proyecto perseguía los siguientes objetivos:

- Fijar la metodología que debe seguirse para llevar a cabo los estudios previos a las intervenciones, centrado

en el conocimiento de los materiales, definiendo los pasos a seguir y la finalidad de cada uno de ellos, lo más ampliamente posible, dejando abierta la posibilidad de que en cada caso concreto se apliquen los aspectos que sean necesarios, sin que pierda rigor la investigación pero también sin complicarla ni alargarla innecesariamente.

- \* Definir los estudios previos mínimos que deben incluirse en los proyectos de intervención, con objeto de realizar el diagnóstico del estado de conservación del bien a tratar y la propuesta de intervención, teniendo en cuenta: la caracterización de materiales, originales o añadidos; determinación de su estado de conservación; identificación de los factores, mecanismos y procesos de alteración; evaluación de propuestas de conservación.

- \* Puesta a punto de las distintas técnicas y ensayos empleados en la caracterización de materiales y la viabilidad de sus resultados de cara a las exigencias que las intervenciones nos están demandando.

- \* Recopilación de información referente a los materiales y tecnología de elaboración asociada al edificio, época de construcción y lugar geográfico.

El primer reto que tenía programado dicho proyecto era elaborar un Cuaderno Técnico, donde quedase recogida la metodología de estudio a aplicar sobre los diferentes materiales de construcción que habitualmente aparecen

en este tipo de edificios, actualmente dispersos en la bibliografía. Para cubrir este objetivo surge este manual, donde se aborda la metodología en función de los distintos materiales (piedra, mortero, ladrillo y tapial).

La ciencia de los materiales cuenta actualmente con una variabilidad de métodos y técnicas cuyo campo de aplicación varía en función de las características del material y objetivos de estudio, aspecto que se ha pretendido reflejar en este documento.

Se ha intentado que este manual tenga una doble funcionalidad. Por una parte, que sea una guía orientativa para profesionales más alejados del ámbito científico, interesados por una metodología en sentido más amplio, donde quedasen reflejados los objetivos y aplicabilidad, tanto del estudio de los distintos materiales como de las diferentes técnicas propuestas; y por otra parte, que fuese un manual de consulta para profesionales más especializados (ámbito científico) con la definición de los fundamentos de las técnicas de análisis y procedimientos de los ensayos.

Este documento permitirá a los distintos profesionales relacionados con la conservación de edificios históricos adentrarse en las distintas disciplinas científicas que actualmente están involucradas en el tema, lo que permitirá ampliar en todo lo posible el entendimiento entre los responsables del proyecto arquitectónico y los técnicos especialistas en materiales.



# Piedra Natural

## Recomendaciones para el estudio de la piedra natural

La piedra natural constituye un material de construcción de amplio uso en la arquitectura histórica. Los problemas de conservación, en algunos casos alarmantes, que presenta este tipo de material, han propiciado el desarrollo de un campo de investigación científica encaminada a conocer las causas y procesos que han generado estas alteraciones. Esto ha requerido el establecimiento de una metodología con un importante desarrollo y puesta a punto de instrumental en laboratorio.

## Definición de las condiciones que deben cumplir los estudios previos aplicados a la piedra natural

El conocimiento de los materiales cubre parte de la etapa de los estudios previos al proyecto de intervención, que abarca la identificación composicional y textual del material junto con la determinación de las causas y mecanismos de alteración. La metodología aplicada se desarrolla a través de dos fases claramente diferenciadas: fase de campo y de laboratorio, que de forma conjunta permiten la correcta interpretación del problema y la selección de las soluciones más favorables. La fase de laboratorio incluye el desarrollo de una metodología con el empleo de una serie de técnicas instrumentales y ensayos cuyo objetivo es la identificación de los distintos litotipos así como la determinación de las propiedades intrínsecas de los materiales y su comportamiento frente a las condiciones ambientales (factores extrínsecos). Al estudiar los materiales, los aspectos fundamentales que nos aportarán información de su naturaleza y que condicionarán su comportamiento son: *composición mineralógico-química*, parámetros que permitirán establecer la constitución química y mineralógica y, de igual modo, por comparación con muestras inalteradas, se pueden determinar compuestos no presentes en el material original; *textura y estructura*, propiedades que aportarán una valiosa información en cuanto a la constitución espacial, organización e interrelación; y *propiedades físicas y mecánicas*, cuya determinación supone una aplicación más directa a la conservación de materiales, ya que lo que se valora fundamentalmente es el comportamiento de los materiales ante estímulos externos.

## Recommendations for the study of natural stone

Natural stone is a building material widely used in historical architecture. The problems - alarming in some cases - relating to the conservation of this type of material have prompted the development of a field of scientific research aimed at determining the causes and processes responsible for these alterations. This has required the establishment of a methodology with the development and fine-tuning of laboratory instruments.

## Definition of the conditions governing preliminary studies applied to natural stone

Part of the preliminary study phase of the project in question consists in acquiring knowledge of the materials. This encompasses the compositional and textural identification of the material together with the determination of the causes and mechanisms responsible for its alteration. This methodology is developed through two clearly differentiated phases - a field phase and a laboratory phase - which, together, enable the problem to be interpreted correctly and the most favourable solutions to be selected. The laboratory phase includes the development of a methodology using a series of instrumental techniques and tests to identify the different petrographic constituents, as well as the intrinsic properties of the materials and their behaviour in environmental conditions (extrinsic factors). When studying the materials, the key aspects that would contribute information on their nature and condition their behaviour are: mineralogical-chemical composition (these parameters will be used to identify their chemical and mineralogical constitution and comparison with unaltered samples will enable the identification of compounds not present in the original material, texture and structure (these properties will contribute valuable information on spatial constitution, organisation and inter-relationships) and physical and mechanical properties (the determination of these types of properties is more directly applicable to the conservation of materials, since what is mainly evaluated is the behaviour of the materials in the presence of external stimuli).

# Recomendaciones para el estudio de la piedra natural<sup>1</sup>

La piedra natural constituye un elemento fundamental en la construcción de nuestro legado monumental; la arquitectura romana, románica, gótica y renacentista constituyen un ejemplo de la importancia de este material en nuestro patrimonio arquitectónico.

El estudio de la piedra como material de construcción en edificios de carácter monumental va ligado a los problemas de alteración que sufre con el paso del tiempo. Estos efectos ya fueron puestos de manifiesto desde hace bastantes décadas por numerosos autores. Aunque en el siglo XIX se comienza a cuestionar este problema, al tiempo que se inician intervenciones de conservación de numerosas catedrales europeas, no será hasta principios del siglo XX cuando este tema se aborde de forma más científica, poniendo de manifiesto las características de durabilidad y alterabilidad de los materiales pétreos con el empleo de diferentes técnicas y ensayos en laboratorio.

Las rocas son agregados de uno o varios minerales unidos, que constituyen una fábrica más o menos compacta, con unas propiedades físico-químicas que vienen definidas por su textura, color, resistencia mecánica y durabilidad.

La investigación sobre este tema se fundamenta en la relación directa que existe entre las características intrínsecas del material (dureza, porosidad, composición, textura, anisotropía, etc.) y su comportamiento y durabilidad frente a los agentes externos (factores extrínsecos), planteándose las hipótesis sobre las causas que provocan estos daños.

En este sentido, la naturaleza de los distintos litotipos de piedra es un factor decisivo. En la construcción monumental existente en nuestra comunidad podemos encontrar fundamentalmente tres tipos de materiales rocosos: granitos, mármoles y sobre todo rocas sedimentarias de naturaleza calcárea (calizas, areniscas y calcarenitas).

En el proceso de deterioro, los factores actúan a través de mecanismos de alteración; se entiende por mecanis-

mo de alteración la secuencia de cambios químicos y/o físicos que conducen a modificaciones, generalmente perjudiciales, en las propiedades del material. Estas transformaciones se ponen de manifiesto a través de modificaciones macroscópicas (indicadores de la alteración) que reflejan la naturaleza del material y los factores y mecanismos que han intervenido.

En los fenómenos de degradación de la piedra juega un papel fundamental el medio físico (lluvia, viento, variaciones de temperatura, insolación, humedad, contaminación, etc.) cuyos efectos se pueden conocer a priori a través de ensayos simulados en laboratorio.

La alteración química está relacionada con los procesos de disolución-precipitación que tienen lugar en el seno de este material, procesos que vienen controlados por el aporte hídrico, variables medioambientales, contenido en  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{CO}_3\text{H}^-$  en solución, etc. La contaminación ambiental supone un aporte importante de  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}_x$  y partículas de naturaleza metálica o carbonosa que llegan a la piedra a través de la lluvia ácida o como depósitos de residuos sólidos que interaccionan con el material pétreo. La formación de sulfatos de calcio, magnesio (yeso, hexaédrica, epsomita) y nitratos (nitro, trona, etc.) genera las llamadas costras negras o de yeso, cuya formación se ve favorecida por la presencia de partículas sólidas.

La alteración físico-mecánica generalmente está directamente relacionada con el volumen de huecos accesibles al agua que presenta dicho material. La cristalización de sales y los fenómenos de hielo-deshielo, junto con la dilatación térmica, son los principales causantes de la microfisuración y descohesión que normalmente podemos encontrar en este material. La acción de otros agentes como el viento puede favorecer la arenización del material por abrasión y, el agua de lluvia, la disolución de la matriz y el cemento que da cohesión al material.

En los casos en que este material contenga partículas arcillosas, pueden producirse fenómenos de expansión como consecuencia de la capacidad de retener agua que tienen estos componentes mineralógicos.

La alteración biológica es otro factor a tener en cuenta. Ésta se manifiesta de forma diferente en función de los agentes que actúan. Las plantas superiores tienden a introducir sus raíces en el interior y crear deterioro mecánico y con el paso del tiempo una degradación química. Las algas, líquenes y hongos pueden corroer la superficie de la piedra originando ácido oxálico. Algunas bacterias, sobretodo las del ciclo del azufre, pueden atacar a los carbonatos y generar yeso u otras sales.

Aunque el efecto de estos agentes se estudia de manera individual, a la hora de plantear las soluciones hay que tener en cuenta que la mayoría de las veces actúan de forma conjunta, lo que de alguna manera debe condicionar la interpretación de los resultados.

## Objetivos

El presente capítulo pretende desarrollar una metodología de estudio a aplicar sobre este material para la diagnosis sobre su estado de conservación. Este objetivo se centra en dos aspectos fundamentalmente: caracterización del material e identificación de los agentes de alteración (figura 1), lo que contribuirá a la elaboración de la fase diagnóstica. Previo al proyecto de intervención es necesario un estudio técnico de diversos aspectos del problema como son las características del entorno (climático, geológico, hidrogeológico, antropológico, etc.) e incidencias de éste sobre el monumento (naturaleza y estudio de los materiales), así como los problemas constructivos, estructurales e historiográficos.

## Campo de aplicación

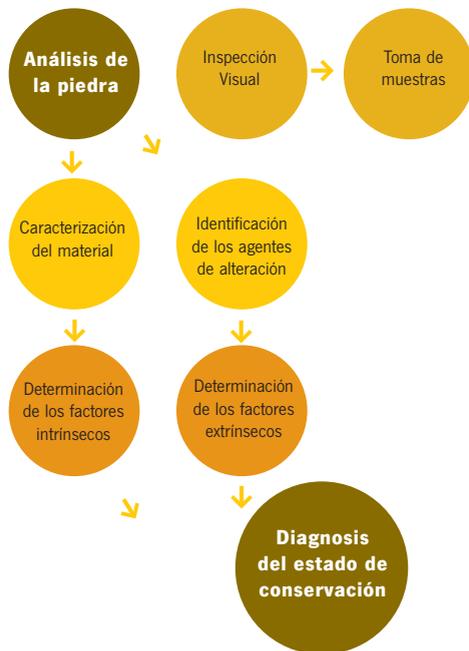
La piedra natural se ha utilizado ampliamente en el transcurso de la historia como material básico para la construcción. La importancia que se le ha dado a la piedra, sobre todo en determinadas épocas históricas, se refleja en el gran número de edificios de gran valor monumental que nos han llegado. La piedra natural, dada su variedad en cuanto a litotipos y texturas, se ha empleado como material base para levantar muros de piedra (calcareitas), para decoración de fachadas (calizas y mármoles), para cimentar edificios (travertinos) y decoración de interiores y pavimentos (mármoles).

A la degradación que de forma natural experimenta este material con el paso de tiempo, hay que añadirle otros

agentes que proliferan en los ambientes urbanos. Esto justifica el estudio de la piedra de cara a su conservación.

El correcto análisis de las piedras de construcción comprende tres dominios independientes de investigación (ZEZZA, 1993):

- La cantera, lugar de aprovisionamiento del material lapídeo explotado en un contexto geológico-petrográfico.
- El laboratorio, para el análisis científico-técnico referido a los sectores químico-geoquímico, mineralógico-petrográfico y petrofísico-petromecánico.
- El monumento o cualquier construcción en piedra, considerado en un ambiente microclimático, lugar de valoración de la durabilidad y cambios de las características originales y objeto de protección.



1. Objetivos de la metodología de estudio sobre la piedra natural

# Definición de las condiciones que deben cumplir los estudios previos aplicados a la piedra natural

La necesidad de intervenir sobre este tipo de edificios hace necesario definir aspectos que puedan resultar fundamentales para desarrollar una metodología que permita garantizar su adecuada conservación. Dentro de esta metodología general, se incluye la fase de estudios previos a la intervención, que en principio serán orientativos, ya que su realización dependerá tanto del grado de conocimiento que se tenga del monumento como de la problemática intrínseca que presente.

El estudio de las causas y mecanismos de alteración de los diferentes materiales pétreos así como las formas de alteración requiere una serie técnicas y ensayos propios de las ciencias geológicas y de otras ramas del saber (química, física, ingeniería, arquitectura, etc.).

La metodología aquí expuesta se ha utilizado como referencia para el estudio de los materiales pétreos en general, incluyéndose en este grupo el ladrillo, mortero y tapial. En este sentido, las técnicas y ensayos que a continuación se exponen pueden ser aplicados de forma genérica al resto de los materiales (con connotaciones según el caso), presentándose como punto de partida para la definición de las distintas técnicas de análisis y ensayos habitualmente utilizados para la caracterización de los materiales de construcción en edificios históricos.

Al estudiar los materiales, los aspectos fundamentales que nos aportarán información de su naturaleza y que condicionarán su comportamiento son:

- Composición mineralógica-química. Estos parámetros permitirán establecer la composición química, concentración y naturaleza cristalina de cada una de las fases constituyentes. La estabilidad de los materiales con el medio dependerá de la mineralogía y su potencial reactividad química.
- Textura y estructura (petrografía). Estas propiedades aportarán una valiosa información en cuanto a la constitución espacial, organización e interrelación de todos los elementos que constituyen el material, incluyendo tanto minerales como espacios vacíos. Las característi-

cas del sistema poroso son quizás los factores intrínsecos más influyentes en la durabilidad de los materiales y su comportamiento frente agentes externos de alteración, ya que de ellos dependerá en gran medida el resto de propiedades físicas.

- Propiedades físicas y mecánicas. La determinación de este tipo de propiedades es de una aplicación más directa en la conservación de materiales, ya que lo que se valora fundamentalmente es el comportamiento de los materiales ante estímulos externos.

La metodología de estudio sobre este material siempre lleva implícita la aplicación de una fase de campo y otra de laboratorio.

## Fase de campo

Engloba los pasos previos a seguir para el conocimiento de los materiales de construcción antes de abordar su estudio en laboratorio. En esta fase se debe incluir una contextualización del inmueble (incluyendo los materiales adyacentes) en la que hay que adjuntar un análisis de la documentación histórica, planimetría y datos de la inspección visual del mismo (tabla 1). El análisis de la documentación no debe quedar restringido a las etapas iniciales de la intervención.

Dentro de las distintas etapas que incluyen la fase de campo cabe destacar por su importancia la inspección visual y posterior toma de muestras.

### 1) Inspección visual

El aspecto exterior de una roca en el monumento muestra la totalidad de las características observables a simple vista. Dada la subjetividad del método, la inspección visual no puede precisarse con total exactitud. Consiste básicamente en analizar los siguientes aspectos: color, textura, mineralogía de la roca y cambios en sus propiedades; alteración y degradación superficial; alterabilidad y degradación probable en la roca, tanto al aire libre

**Tabla 1. Fase de campo**

FASE DE CAMPO	
<b>Contextualización del objeto de estudio</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>&gt; Revisión histórica del inmueble</li> <li>&gt; Datos técnicos del edificio</li> <li>&gt; Cronología de las intervenciones</li> <li>&gt; Técnica de elaboración</li> <li>&gt; Identificación visual de los distintos litotipos existentes y localización geográfica de la cantera de extracción del material</li> </ul>
<b>Inspección visual</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>&gt; Observación del estado de conservación               <ul style="list-style-type: none"> <li>Morfologías de alteración y patologías</li> <li>Agentes de alteración</li> <li>Mecanismos de alteración</li> </ul> </li> <li>&gt; Condiciones medioambientales               <ul style="list-style-type: none"> <li>Lluvias, dirección e intensidad del viento, contaminación, estado termo-higrométrico, etc.</li> </ul> </li> </ul>
<b>Toma de muestras</b>	> Sobre el edificio y en la cantera de extracción para llevar a cabo un estudio comparativo y simultáneamente una caracterización del afloramiento geológico

**Tabla 2. Características de la toma de muestras**

TOMA DE MUESTRAS	OBSERVACIONES	IDENTIFICACIÓN
<b>Edificio</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>&gt; <i>Representatividad de las muestras.</i> Extraer muestras que representen al máximo la globalidad del edificio o la zona de estudio dentro de la dispersión propia del material</li> <li>&gt; <i>Reproductividad de los ensayos.</i> Hay que conocer el grado de reproductividad de los ensayos y el número de medidas a realizar</li> <li>&gt; La cantidad de material a tomar va a estar en función de las determinaciones o el número de ensayos a realizar</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>&gt; Características de las muestras (disgregada, cohesión, color, tamaño de grano, etc.)</li> <li>&gt; Disposición del material en obra en función de su textura y estructura (anisotropías)</li> <li>&gt; Materiales adyacentes</li> <li>&gt; Grado de alteración de las muestras</li> <li>&gt; Profundidad de la toma de muestras (costras, trozos, en bloque)</li> </ul>
<b>Cantera</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>&gt; Investigación geológica para la localización de la cantera. Estudio de los litotipos asociados a la misma formación geológica</li> <li>&gt; Es importante dada la necesidad de disponer de material original para la realización de ciertos ensayos (físico-mecánicos, alteración simulada en laboratorio)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>&gt; Criterios petrográficos</li> <li>&gt; Composición química (elementos mayoritarios y traza) y microquímica</li> <li>&gt; Edad geológica</li> </ul>

**Tabla 3. Ensayos in situ**

ENSAYOS <i>IN SITU</i>	OBJETIVOS
<b>Registro fotográfico</b> <small>Fotografía simple o macro, con iluminación tangencial o rasante, fotogrametría</small>	> Permite un registro de las condiciones en las que se encuentra el objeto, las irregularidades de la superficie, así como la reconstrucción con precisión de la forma dimensional y posición del objeto en el espacio
<b>Espectro colorímetro</b> <small>(Identificación cromática)</small>	> Modificaciones del color que experimenta el material con el paso del tiempo
<b>Permeabilidad al agua a baja presión</b> <small>(Rilem,1980, Normal 44//93)</small>	> Medir la cantidad de agua absorbida por la superficie de la piedra en función del tiempo y estimar el grado de deterioro del sustrato
<b>Ultrasonidos</b> <small>(Normal 22/86)</small>	> Identificar aspectos relacionados con el deterioro del material (zonas frágiles o de calidad diferente), los tipos de porosidad u obtener el módulo elástico del material
<b>Termografía de infrarrojo</b>	> A través del análisis de imágenes que permite relacionar las heterogeneidades térmicas con algún factor de degradación, características del material y disposición de la estructura del edificio

<b>Endoscopia</b>	> Mediante el endoscopio se puede inspeccionar zonas del material que no son observables al ojo humano e identificar patologías o tipologías constructivas
<b>Higrómetro o protímetro</b>	> Medida de la humedad del material <i>in situ</i>
<b>Determinación del contenido en sales solubles</b>	> Mediante el empleo de ciertos aparatos que permiten identificar aniones dando una idea preliminar de las sales existentes en solución en el medio
<b>Ensayos de cohesión</b>	> Ensayos mecánicos superficiales que permiten observar el grado de cohesión del material

como en ambiente protegido; existencia de organismos o de materias extrañas en la superficie.

## 2) Toma de muestras

El muestreo es una fracción de un conjunto (monumento) que sirve para evaluar ciertos parámetros y obtener el máximo de información con el menor coste y la mínima perturbación posible en el edificio.

Por regla general el destino de la muestra tiene una influencia decisiva en la técnica de muestreo, donde hay que tener en cuenta el tipo de monumento, el problema que se quiere estudiar o si sólo se quiere determinar algún tipo de parámetro.

La toma de muestras debe realizarse de acuerdo con las características indicadas en la tabla 2.

En muchas ocasiones la toma de muestras va precedida de una serie de ensayos *in situ* que de alguna manera la condicionan y que en otros casos complementan los resultados obtenidos en la fase de laboratorio (tabla 3). Estos ensayos nos indican a priori el grado de deterioro que presenta el material; aunque muchas técnicas han sido puestas a punto de cara a su aplicación en este campo, otras están todavía en periodo de experimentación.

## Indicadores de alteración de los materiales pétreos. Propuesta de una terminología<sup>II</sup>

Para poder establecer la durabilidad de la piedra en un monumento, es necesario su caracterización en función de ciertas propiedades que sirven como indicadores de alteración y del intervalo y tipo de factores de alteración, que son aquellos parámetros capaces de inducir cambios en las citadas propiedades a través de determinados mecanismos de alteración.

Dicha evaluación puede consistir en la apreciación cualitativa o semicuantitativa de ciertos cambios observables, a veces a simple vista, en diversas propiedades, como pueden ser la aparición de eflorescencias, la formación de ampollas, cromatizaciones, etc. Se trata de una estimación subjetiva que, sin embargo, puede orientar sobre el “grado” de alteración.

La alteración de las piedras de los monumentos concierne a muchos especialistas: petrógrafo-mineralogistas, químicos, físicos, biólogos, arquitectos, ingenieros, restauradores, etc. Todos estos especialistas tienen sus propias ideas acerca de la alteración de la piedra y su preservación, e incluso podría decirse que cada científico ha desarrollado su propia terminología. Esto ha introducido una gran confusión que dificulta el entendimiento entre las personas y disciplinas implicadas en la conservación de obras monumentales de piedra. En la bibliografía aparecen muchos términos con gran cantidad de ambigüedades, confusiones y generalizaciones, lo que hacía necesaria una sistematización y definición de los mismos que permitiese el uso de un mismo lenguaje. Aquí se propone una terminología descriptiva, ordenada en grupos de morfología similar, que puede ayudar a su definitiva normalización, una vez discutida y aceptada por los diferentes expertos interesados en la conservación de monumentos. Además de los términos en castellano, se incluyen las traducciones al inglés, italiano y francés.

## Términos genéricos

Se utilizan términos genéricos para designar modificaciones o cambios en el estado de la piedra que, generalmente, implican una reducción o pérdida de aquellas características inherentes a la piedra recién extraída de la cantera, como consecuencia de su empleo en la construcción de obras arquitectónicas y escultóricas, y que lleva a un peor desempeño de las funciones que en las mismas tiene encomendadas.

El término más general, alteración, deterioro o deterioración, recibe otras denominaciones en función del grado progresivo de inhabilitación, degradación y ruina, y de que los agentes implicados en los mecanismos de alteración sean atmosféricos (alteración atmosférica y meteorización), antropogénicos (alteración antropogénica) o biológicos (bioalteración). La alteración, por otra parte, puede afectar a toda una pared o a un elemento arquitectónico completo (alteración de conjuntos). Otros términos menos genéricos propuestos en la bibliografía son corrosión, descomposición y decohesión, que atienden específicamente a las consecuencias de la actuación de ciertos tipos de mecanismos más determinados.

• **Alteración** (alteration; alterazione; altération): indica una modificación o cambio en el estado normal de la piedra, que no implica necesariamente una reducción, debilitación o empeoramiento de aquellas propiedades relacionadas con las funciones encomendadas a la misma. Es el término que suele utilizarse de modo más general.

Los términos deterioración o deterioro suelen considerarse sinónimos de alteración.

• **Alteración diferencial** (differential alteration; alterazione differenziale; altération différentielle): se produce como

consecuencia de la heterogeneidad en la composición o en la estructura de la piedra.

• **Degradación** (degradation; deterioramento; dégradation): modificación o cambio en el estado normal de la piedra, que implica siempre una reducción, debilitación o empeoramiento de aquellas propiedades relacionadas con las funciones encomendadas. Se trata, pues, de una alteración grave.

• **Ruina** (ruin; rovina, disfacimento; ruine, délabrement): degradación muy grave que supone la inutilización del elemento para las funciones encomendadas al mismo.

• **Alteración antropogénica** (antropogenic alteration; alterazione antropogenica; altération anthropogénique): alteración debida a procesos de diversa naturaleza que implican necesariamente la intervención del hombre. Las modificaciones de las características de la piedra pueden ser importantes, pudiendo requerirse, por ello, el empleo de los términos degradación y ruina antropogénica.

• **Alteración atmosférica** (weathering; alterazione atmosferica, altération atmosphérique): alteración natural de la piedra debida a procesos químicos o mecánicos en los que intervienen los agentes de la atmósfera. A través



2. Alteración diferencial. Imagen: Manuel Alcalde

de la alteración atmosférica se modifican más o menos profundamente las características de las rocas, que pueden llegar a degradarse y finalmente a desmoronarse. Incluye, pues, los conceptos de degradación y ruina atmosférica.

- Meteorización (meteorisation; meteorizzazione; action climatique): normalmente se utiliza como sinónimo de alteración atmosférica, aunque para otros autores sólo corresponde “en cierta medida” a dicho término y debe utilizarse en los casos en que no se produce un desplazamiento notable de materia.

- Alteración de conjuntos de piedra (alteration of stone assemblages; alterazioni di complessi di pietra; altération des ouvrages en pierre): la alteración se presenta a una escala que excede a la piedra misma, sobre paredes o elementos arquitectónicos. Así, la decohesión de conjuntos de piedra es una manifestación habitual de este tipo de alteración que se observa con frecuencia sobre paredes no protegidas por un techo (por ejemplo, en torres).

- Corrosión (corrosion; corrosione; corrosion): alteración química que implica un cambio o modificación sustancial en la naturaleza química de la piedra como consecuencia de un proceso químico.

- Descomposición (decomposition; scomposizione; décomposition): alteración fisicoquímica superficial en los constituyentes originarios; se han transformado en nuevos componentes mejor adaptados a las nuevas condiciones.

- Decohesión (decohesion; decoesione; decohesion): alteración que se manifiesta en una disminución de la unión y de la adhesión entre los componentes estructurales de la piedra, con un debilitamiento de sus características mecánicas originales. Generalmente se produce un agrandamiento de los poros y microfisuración, sin que la piedra cambie de forma.

## Indicadores visuales de alteración

Se han clasificado en cuatro apartados: modificaciones superficiales, eliminación de materia; deformaciones; rupturas y disyunciones.

### Modificaciones superficiales

Se trata de una serie de manifestaciones superficiales de alteración que afectan, esencialmente, al aspecto exterior

de la piedra, sin provocar generalmente modificaciones importantes del material subyacente. Son esencialmente de tres tipos: variaciones cromáticas (cromatización, moteado y pátina), costras y depósitos (depósitos superficiales, concreciones y depósitos de sales).

- Cromatización (chromatic alteration; cromatizzazione; altération chromatique): alteración que se manifiesta a través de una variación de color o del lustre de la piedra.

- Moteado (spotting; spotting, macchiattatura; mouche-té): alteración consistente en la presencia de pequeñas áreas, fundamentalmente de origen biológico, pigmentadas de manera diferente.

- Pátina (patina; patina; patine): representa el estado envejecido de un material y participa a la vez de la alteración cromática y de una modificación superficial más significativa. En el caso de que esta misma alteración se produzca por medios artificiales se llama patinatura.

- Costra (crust; crosta; croûte): esta alteración se manifiesta por la formación en la piedra de una cubierta o corteza exterior endurecida, fruto de la transformación superficial del propio material, visiblemente distinguible, de la parte que está debajo, por sus características morfológicas y, especialmente, por su color. También la naturaleza química y mineralógica, así como sus características físicas, pueden ser total o parcialmente diferentes.

- Depósito superficial (surface deposit; deposito superficiale; dépôt superficiel): alteración que se manifiesta en forma de una acumulación de material extraño de diversa naturaleza (polvo, mantillo, guano de palomino, etc.). Tiene espesor variable, generalmente con escasa coherencia y adherencia al material que está debajo.

- Concreción (concretion; concrezione; concrétion): alteración que implica la presencia en la superficie de la piedra de una masa más o menos compacta, dura y adherente, formada por depósito o desecación. Cuando dicho depósito aparece como embutido en la superficie recibe el nombre de incrustación (incrustation; incrostazione; incrustation).

- Eflorescencias (efflorescence; efflorescenze; efflorescence): alteración en forma de depósito cristalino, blanco, poco coherente, de sales solubles, originado por migración y evaporación de soluciones.

- Subflorescencias (subflorescence; subflorescenze; subflorescence): las sales que se mueven hacia la superficie de la piedra cristalizan inmediatamente debajo de la superficie original de la misma, manifestándose como una delgada y endurecida costra de material alterado.

- Criptoflorescencias (criptoflorescence; criptoflorescenze; cryptoflorescence): es el resultado de la cristalización de sales en el interior de la piedra en materiales pétreos con grandes poros.

## Eliminación o pérdida de materia

Bajo este epígrafe se incluyen todos aquellos indicadores de alteración que suponen eliminación de materia por parte de la piedra, estructurados en dos apartados, según se dé con formación o no de huecos.

La pérdida de materia, tanto con formación como sin formación de huecos, puede ser consecuencia de acciones mecánicas o de acciones fisicoquímicas; éstas, en el segundo de los casos, sin formación de huecos, se manifiestan en forma de una pérdida de cohesión intergranular. En casos extremos de formación de huecos (cancerización) pueden actuar simultáneamente factores de diversa naturaleza.

### 1) Con formación de huecos

#### a) Acciones mecánicas externas

La separación o eliminación de materia de la superficie de la piedra por una acción mecánica externa puede manifestarse mediante la formación de rayas, rozaduras, acanaladuras, estrías, etc. Las manifestaciones más importantes de estas acciones mecánicas externas son:

- Excoriación (excoriation; escoriazione; écorchure): alteración que implica una eliminación de materia de la capa más superficial o piel de la piedra por acción mecánica externa, generalmente por frotamiento (violento), que se manifiesta en forma de desolladuras o rasguños.

- Estriado (striction; striatura; striure, pelade): alteración con eliminación de materia que se manifiesta por la formación de surcos horizontales o inclinados (estrías) en las zonas de menor adherencia del cemento natural. Las estrías pueden ser ligeras y superficiales, o profundas, y más o menos paralelas. Esta forma de alteración

se observa en paramentos sometidos a una fuerte acción eólica o a fuerte humedad interna. Pueden utilizarse dos acepciones: acanalación, para surcos grandes y estrías vermiculares, y vermiculación, para surcos con torneados y sinuosos, similares a las trazas que dejan los gusanos.

#### b) Acciones fisicoquímicas

Los huecos resultantes de acciones fisicoquímicas pueden ser de tamaño más o menos grande (cavernas) o de dimensiones más modestas (alvéolos, vacuolas, picaduras). Entre estos indicadores de alteración los más característicos son:

- Formación de cavernas (crater formations; formazione di caverne; cratère formation): alteración que se manifiesta por la formación de concavidades profundas como resultado de la eliminación de materia.

- Alveolización (alveolar erosion; alveolizzazione; alvéolisation): alteración con eliminación de materia que suele manifestarse en materiales de alta porosidad con la formación de pequeñas cavidades o depresiones, semejante a las celdillas de las abejas, generalmente profundas e interconectadas, cuyas paredes están cubiertas del mismo material, de eflorescencias y/o de colonias de microorganismos.

- Picado (pitting; vaiolatura; piqueté): alteración puntiforme con eliminación de materia que se manifiesta a través de la formación de pequeñas cavidades o picaduras, más localizadas que en la alveolización y no interconectadas.

- Excavación (excavation; scavo; fouille): alteración con eliminación de materia que da lugar a la formación de grandes depresiones como resultado de una remoción localizada de materia por acción de chorreo de agua.

#### c) Varias actuaciones simultáneas

La actuación de varios factores de alteración simultáneamente sobre la piedra puede provocar un estado muy generalizado de degradación, que ha sido llamado *chancre* por Henau (HENU, 1980-81).

- Cancerización (chancre; cancerizzazione; chancre): estado muy generalizado de degradación con elimina-

ción de materia de la superficie de la piedra. El cáncer de sulfatación, por ejemplo, que se produce en la superficie de las piedras calizas por acción del  $\text{SO}_2$  en atmósferas contaminadas es, en efecto, una forma global de manifestación grave de su proceso de sulfatación.

## 2) Sin formación de huecos

Eliminación de materia sin que tenga lugar, al menos de forma significativa, la formación de huecos. Puede tener su origen en acciones mecánicas, generalmente promovidas por agentes atmosféricos, y en acciones fisicoquímicas, que normalmente se traducen en una pérdida de cohesión intergranular.

### a) Acciones mecánicas

La remoción gradual de materia por un proceso esencialmente de tipo mecánico, aunque no puede descartarse la acción química, puede dar lugar a una reducción del relieve o redondeamiento de formas en las manifestaciones denominadas erosión y corrosión.

- \* Erosión (erosion; erosione; érosion): alteración atmosférica que produce remoción y transporte de materiales, debida a procesos tanto físicos como químicos, con la consiguiente reducción del relieve.

- \* Corrosión (corrasion; corrasione; corrasion): erosión que implica eliminación de materia como resultado de la acción mecánica de partículas sólidas transportadas por el viento y que se manifiesta en un redondeamiento de las formas.

### b) Pérdida de cohesión intergranular (ver decohesión)

Cuando la eliminación de materia en la piedra es consecuencia de una pérdida de cohesión intergranular, por microfisuración del constituyente o por pérdida de adhesión, se produce un ablandamiento de formas, relieves y aristas. La piedra se vuelve friable, granulosa, arenizada o pulverulenta. Las partículas pueden soltarse fácilmente al tocar el material, por la acción de la lluvia, el viento o simplemente por acción de la gravedad.

Las principales manifestaciones de la decohesión, en fases sucesivas del proceso degradativo, son:

- \* Desagregación (disaggregation; disaggregazione; désagrégation): decohesión superficial que se manifiesta por

la caída o no de fragmentos con la misma composición de la roca madre.

- \* Disgregación (disgregation; disaggregazione; disgrégation): estado avanzado de decohesión interna que se manifiesta por la caída o desprendimiento de gránulos o cristales por acción de los más mínimos estímulos mecánicos; supone un sensible debilitamiento de las características mecánicas originales y un notable aumento de la porosidad. La disgregación puede dar lugar a la formación y separación de fragmentos (ver alteración por ruptura).

- \* Arenización (grain disgregation; arenizzazione; désagrégation sableuse): estado muy avanzado de decohesión interna caracterizado por la caída, generalmente inducida, de materia de la piedra en forma de granos de tamaño de arena.

- \* Pulverización (pulverization; pulverizzazione; poudroieiment): estado último de decohesión interna que se manifiesta en la caída de material de la piedra en forma de polvo, simplemente al tocarla e incluso de manera espontánea.

## Deformaciones

La deformación de la capa externa de la piedra puede manifestarse en la formación de una zona convexa como consecuencia de una separación interna, de un hinchamiento, cuando la curvatura es continua, o de un combamiento, si hay cambio de curvatura.

Cuando la deformación afecta a todo el espesor de la piedra, se habla de deformación plástica o deformación penetrativa de la piedra.

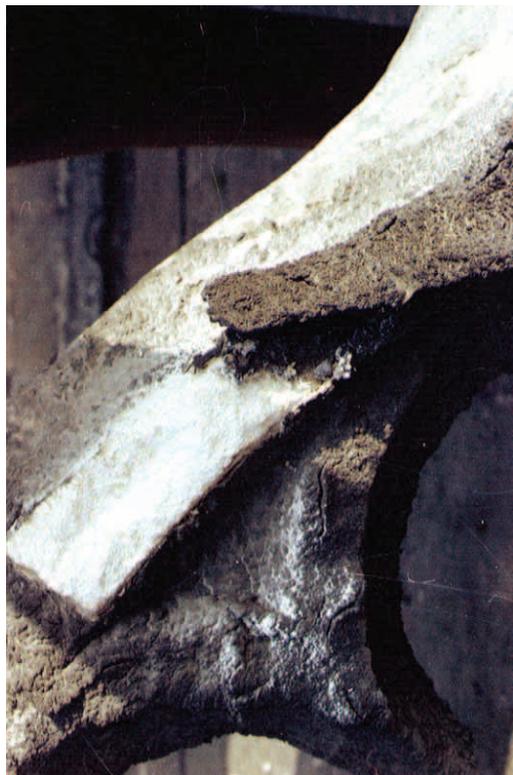
Por otra parte, la deformación puede manifestarse como un hecho aislado o, por el contrario, puede aparecer en la superficie de la piedra un conjunto más o menos numeroso de deformaciones.

### 1) La deformación es un hecho aislado

- \* Hinchamiento (swelling; rigonfiamento; bouffement, boursouffure): alteración por deformación mecánica que se manifiesta como un levantamiento de la superficie de la piedra en forma de curva continua, de color y consistencia variable, que puede llevar consigo el despeñamiento de partes.



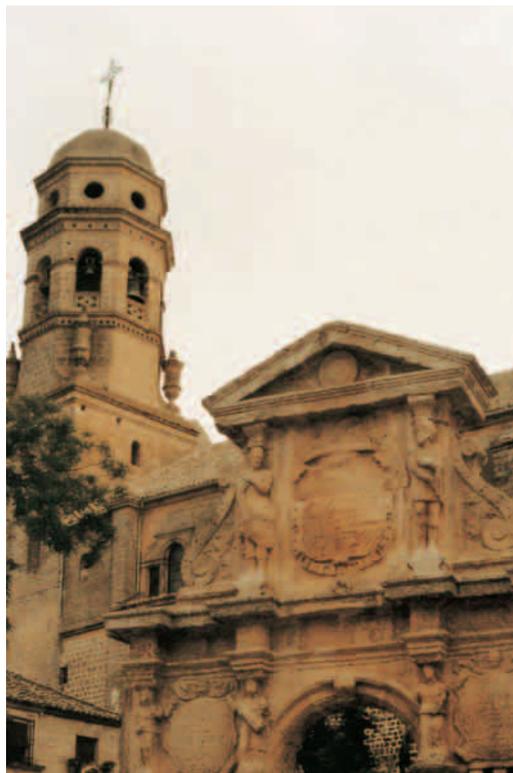
3. Arenización. Imagen: Manuel Alcalde



4. Disyunciones. Imagen: Manuel Alcalde



5. Fragmentación/fisuraciones. Pináculo de la Real Chancillería de Granada. Imagen: Jesús Espinosa (IAPH)



6. Santa María. Baeza. Imagen: Jesús Espinosa (IAPH)

- \* Combamiento o alabeamiento (warping; curvatura; gau-chissement): deformación permanente que se manifiesta en forma de pandeo de losas, generalmente de mármol.

## 2) Formación conjunta de varias deformaciones

En ocasiones, la deformación de la superficie de la piedra no se traduce en una manifestación más o menos aislada sino en una serie de abolladuras o hinchazones; la superficie puede tomar así un aspecto ondulante más o menos exagerado (mamelonado, noduloso, granuloso) en función de las dimensiones de esas hinchazones. En general, pueden denominarse a estos abultamientos ampollas.

- \* Ampollas (blistering; bolle; ampoules): alteración por deformación de la superficie de la piedra que se caracteriza por la formación de numerosos abultamientos.

## Rupturas y disunciones

Las alteraciones de la piedra que implican separación de partes pueden producirse perpendicularmente (rupturas) o paralelamente (disunciones) a la superficie de la piedra.

### 1) Rupturas

Las rupturas pueden considerarse como accidentes mecánicos en la piedra que crean discontinuidades en la misma y no entrañan pérdidas de material; son más o menos perpendiculares a la superficie. Estas discontinuidades en la piedra pueden producir una mayor o menor separación de partes. Mientras que la fractura no implica separación de las partes, en la fisura la separación es ya más o menos completa.

Algunas de estas rupturas son inherentes a la propia estructura del material, como las exfoliaciones, diaclasas y esquistosidades, que permiten caracterizar diferentes tipos de rupturas.

Cuando la ruptura se produce a lo largo de una arista o de una esquina con pérdida de materia, según el caso y tipo de piedra, se origina un fragmento. En ocasiones, la formación y separación de fragmentos es el resultado de la decohesión interna (ver alteraciones por eliminación de materia).

- \* Fracturación (cracking; frattura; fracture): alteración por ruptura que se manifiesta en la formación de solu-

ciones de continuidad en la piedra, generalmente sin desplazamiento relativo de las dos partes; es el accidente de ruptura de mayor extensión aunque, por otra parte, es aquél que crea soluciones de continuidad menos evidentes.

- \* Fisuración (fissuring; fessurazione; fissurement): alteración por ruptura que se manifiesta en la formación de soluciones de continuidad en la piedra con desplazamiento o separación macroscópica de las dos partes.

- \* Fragmentación (spalling; frammentazione; effritement): alteración por ruptura con pérdida de materia, que se manifiesta por la formación de trozos más o menos compactos.

### 2) Disunciones

Los accidentes de disunción implican la separación abierta entre partes de la piedra originariamente juntas. Son paralelos a la superficie de la piedra y producen porciones de distinta forma y tamaño.

- \* Placas: láminas extensas y de varios milímetros de espesor, generalmente rígidas.

- \* Hojas de exfoliación: varias láminas delgadas, superpuestas, de espesor uniforme, generalmente del orden del milímetro.

- \* Películas: pequeñas láminas muy delgadas.

- \* Escamas: láminas análogas a las escamas de un pescado. Tienen formas y espesor irregulares y dimensiones variables, con apariencia del material inalterado.

La acción de la separación seguida del desprendimiento de láminas independientes de la estructura de la piedra recibe distintas denominaciones particulares en la bibliografía, en función de su forma y tamaño. El término francés *delitage* designa también dicha acción pero cuando está ligada a estructuras en lechos de sedimentación. Cuando una superficie presenta varias láminas y hojas superpuestas se dice que es laminar o foliácea y su separación o desprendimiento produce una exfoliación.

- \* Separación de placas (contour scaling; separazione di lastre, séparation des plaques): alteración por disunción que implica la separación o levantamiento de pla-

cas paralelas a la superficie de la piedra e independientes de la estructura de la misma.

- **Exfoliación** (exfoliation; peeling; esfoliazione; exfoliation): degradación por disyunción que se manifiesta por un levantamiento seguido de la separación de una o más láminas u hojas de exfoliación paralelas entre sí. En general, se produce en capas paralelas a la esquistosidad.
- **Separación de películas** (film separation; separazione di pellicole; séparation des pellicules): alteración por disyunción que se manifiesta en la separación de láminas muy delgadas o películas.
- **Descamación** (chipping; desquamazione; desquamation): alteración por disyunción que se manifiesta por despegamiento total o parcial de escamas de la superficie de la piedra, independientemente de su estructura. Las escamas están formadas generalmente de material en apariencia inalterado. Pueden ir acompañadas de eflorescencias y/o microorganismos.

Cuando la causa de la alteración es de origen biológico, se suele utilizar el prefijo bio-, tanto en los términos genéricos (bioalteración, biodeterioro, biocorrosión, biodecohesión) como en los indicadores de alteración (biocostra, biodepósito, bioeflorescencia, bioalveolización, biofisuración, bioexfoliación, biodescamación).

## Fase de laboratorio

Incluye la aplicación de un conjunto de técnicas y ensayos orientados a esclarecer las fuerzas destructivas que provocan las alteraciones de la piedra, aspectos que resultan de gran interés para seleccionar las mejores actuaciones sobre dicho material (aplicación de tratamientos). Estos métodos, utilizados normalmente por la comunidad científica, permiten la caracterización composicional, mineralógica y textural del material, así como la determinación de sus propiedades físicas y las modificaciones que experimenta con el paso del tiempo (tabla 4).

## Análisis químico<sup>III</sup>

### Fundamentos

El análisis de los componentes principales de un material pétreo (tabla 5) consiste en la determinación de diez

parámetros que se expresan como porcentajes en peso de la muestra original seca a 105 °C. La suma de los porcentajes obtenidos debe quedar, para materiales típicos, entre el 99,50 y el 100,50%, asegurándose de esta forma el correcto análisis del material.

Se parte de material seco a 105 °C y molido hasta un nivel suficiente que permita un fácil ataque y cuyas manipulaciones no hayan provocado contaminaciones accidentales de la muestra.

Los reactivos empleados deben ser de calidad “para análisis” y en todo caso se debe garantizar que su empleo no provoque alteraciones en la composición de la muestra analizada que afecten al resultado del análisis.

En lo que respecta al material volumétrico a usar, debe ser de una adecuada calidad y los instrumentos de medida deben estar perfectamente calibrados, empleándose para las pesadas una balanza analítica.

En el caso de que se proponga más de un procedimiento de determinación para algún parámetro, la elección vendrá dada por la cantidad presente.

### Objetivos y campo de aplicación

La composición química de los materiales pétreos, de sus productos de alteración o de los materiales relacionados con la conservación de obras monumentales es, en la mayor parte de los casos, un dato de gran interés para realizar una correcta caracterización de los mismos. En general, el análisis de componentes mayoritarios de tipo inorgánico se realiza mediante métodos químicos, empleándose métodos instrumentales para los componentes minoritarios y traza de tipo inorgánico, así como para los compuestos orgánicos.

La aplicación de ciertas técnicas fisicoquímicas también permite obtener datos morfológicos y de composición química puntual de gran interés, por ejemplo, en el seguimiento de experiencias de alteración acelerada.

La composición química de los materiales pétreos puede proporcionar una información esencial en muy diversos campos de actuación relacionados con la alteración y conservación de materiales pétreos:

- **Variación de la composición química de muestras alteradas e inalteradas**, dependiendo de la profundidad.

**Tabla 4. Metodología de laboratorio**

LÍNEAS INVESTIGACIÓN	OBJETIVOS	TÉCNICAS DE ANÁLISIS Y ENSAYO
<b>Análisis químico</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>&gt; Identificación de componentes mayoritarios y elementos traza</li> <li>&gt; Identificación de componentes de alteración (sales)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>&gt; Absorción atómica (A.A)</li> <li>&gt; Fluorescencia de rayos X (FRX)</li> <li>&gt; Espectrometría de infrarrojo (IRFT)</li> <li>&gt; Microanálisis EDX</li> <li>&gt; Otras</li> </ul>
<b>Análisis mineralógico-petrográfico</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>&gt; Identificación y evaluación de los componentes mineralógicos y la relación existente entre ellos (textura), componentes vacíos (poros) y observación morfológica de las sales</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>&gt; Difracción de rayos X</li> <li>&gt; Microscopía óptica de luz polarizada</li> <li>&gt; Microscopía electrónica (SEM y TEM)</li> </ul>
<b>Análisis físico-mecánico</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>&gt; Aspectos relacionados con la dinámica de los procesos de alteración, así como los factores de tipo físico que los controlan relacionados con el comportamiento hídrico y mecánico</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>&gt; Porometrías: porosimetría de intrusión de mercurio e isotermas de adsorción de gases</li> <li>&gt; Propiedades hídricas (absorción y saturación de agua al vacío)</li> <li>&gt; Colorimetría</li> <li>&gt; Ultrasonidos</li> <li>&gt; Ensayos de resistencia mecánica</li> </ul>
<b>Ensayos de alteración en laboratorio</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>&gt; Ensayos orientados hacia el conocimiento sobre el comportamiento del material ante los agentes de alteración ambientales (efectos del hielo-deshielo, cambios térmicos, atmósferas contaminantes, etc.)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>&gt; Ensayos de envejecimiento acelerado</li> </ul>
<b>Biodeterioro</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>&gt; Identificación de microorganismos</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>&gt; Lupa binocular, microscopio óptico y electrónico</li> </ul>

**Tabla 5. Componentes químicos**

PÉRDIDA POR CALCINACIÓN	CaO
SiO <sub>2</sub>	MgO
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O
TiO <sub>2</sub>	SO <sub>3</sub>

\* Comparación entre muestras alteradas para valorar el tipo e intensidad de la alteración.

\* Conocer cuáles son los factores y mecanismos de alteración implicados.

\* Localización e identificación de las canteras de procedencia de los materiales empleados en el monumento.

\* Datación de ciertas estructuras y partes del monumento en función de los tipos de materiales empleados

\* Investigaciones relacionadas con productos de conservación.

## Métodos de análisis

### Determinación de la pérdida por calcinación

#### 1) Fundamentos

La pérdida por calcinación corresponde, fundamentalmente, al dióxido de carbono que se desprende como consecuencia de la descomposición de los carbonatos; también se pierde el agua de hidratación de aquellas sales que la pierdan por encima de 105 °C. Se ha de prestar especial atención a muestras superficiales que pudieran contener materia orgánica o partículas carbonosas, que resultarían destruidas y volatilizadas en el proceso de calcinación.

Aparatos:

\* Horno mufla (950 °C).

\* Balanza analítica.

## 2) Procedimiento

Tarar a 950 °C una navecilla de porcelana de fondo bajo hasta peso constante; pesar en la navecilla ya tarada 0,7 gramos de muestra finamente pulverizada y desecada a 105 °C; calcinar a 950 °C durante dos horas, enfriar en desecador y pesar; repetir la operación hasta pesada constante.

## 3) Resultados

Calcular la pérdida de peso que se ha producido y expresarla como porcentaje.

### Determinación de sílice

#### 1) Fundamentos

Se basa en la precipitación cuantitativa de la sílice con gelatina de la solución procedente de la disgregación de la muestra empleando como fundente una mezcla  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -bórax y extrayendo con una solución de HCl.

Reactivos y aparatos:

- \* Ácido clorhídrico concentrado.
- \* Ácido nítrico concentrado.
- \* Solución de gelatina al 2,5% (p/v). Disolver gelatina pura (sin residuo de calcinación) en la cantidad necesaria de agua, calentando en baño-maría. La solución es estable durante una semana.
- \* Solución de lavado. Añadir 2 ml de HCl concentrado y 2 ml de solución de gelatina al 2,5% a cada litro de solución de lavado.
- \* Mezcla de carbonato sódico-potásico y borax: mezclar íntimamente 34 g de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  y 23 g de  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ .
- \* Horno mufla.

#### 2) Procedimiento

Pesar 0,7 g de muestra finamente pulverizada en mortero de ágata y desecada a 105 °C en un crisol de platino con tapadera; mezclar íntimamente con 3,1 g de mezcla  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -bórax; fundir a 950 °C; disolver el fundido, introduciendo crisol y tapadera en un vaso de 400

ml y agregando unos 150 ml de agua destilada y 50 ml de HCl 1:1; sacar la tapadera y el crisol lavándolos con agua destilada; evaporar a sequedad en baño de arena; añadir 17,5 ml de HCl concentrado haciéndolo resbalar sobre las paredes del vaso a fin de arrastrar las sales al fondo; hervir durante unos 6 minutos, cubriendo el vaso con un vidrio de reloj; agregar, a continuación, 1 ml de HCl concentrado y 10 ml de agua; calentar a 70 °C ( $\pm 5$  °C); agregar, gota a gota y agitando, 6,5 ml de la solución de gelatina previamente calentada a igual temperatura; dejar en reposo durante unos 25 minutos; filtrar sobre papel Albet 242 o similar, recogiendo el filtrado sobre un matraz aforado de 250 ml; lavar con unos 30 ml de solución de lavado caliente recogiéndolos sobre el mismo matraz; enrasar el matraz, una vez frío, con agua destilada, y esta solución se reservará y se rotula como solución A; trasladar el papel con el precipitado a un crisol previamente tarado y secar en la estufa a 105 °C; calcinar a 1000 °C con las precauciones normales; enfriar en un desecador y pesar.

#### 3) Resultados

Calcular el contenido de  $\text{SiO}_2$  expresado como porcentaje en la muestra original.

### Determinación de calcio

#### 1) Fundamentos

Se basa en la determinación volumétrica mediante complejometría con AEDT en una solución en la que se han eliminado, mediante su separación como hidróxidos, aquellos iones metálicos que pudieran interferir en la determinación.

Reactivos:

- \* Ácido nítrico concentrado.
- \* Hidróxido amónico (1:1).
- \* Solución de nitrato amónico al 2% (p/v).
- \* Solución de hidróxido sódico 2 M.
- \* Indicador de ácido calconcarboxílico. Solución al 0,4% en metanol o trituración con sulfato sódico anhidro al 1%.
- \* Indicador de calceína. Pulverizar en mortero de ágata y mezclar íntimamente 0,004 g de calceína y 1 g de clo-

ruro sódico. El indicador así preparado tiene una duración de unos 10 días.

- Solución AEDT 0,01 M. Disolver 3.7225 g de la sal en agua destilada y llevar a 1 litro en matraz aforado. Valorar con una solución patrón de calcio.

- Solución patrón de calcio: pasar 1.000 g de  $\text{CaCO}_3$  de calidad reactivo análisis y previamente desecado a 105 °C a un matraz aforado de 1 litro, con ayuda de un embudo. Lavar el polvo del embudo y el cuello del matraz con agua destilada. Añadir 250 ml de HCl 0,1 N y agitar hasta disolución total. Añadir 40 ml de NaOH 0,1 N. Enfriar a temperatura ambiente y enrasar con agua destilada.

- Cianuro potásico.

- Clorhidrato de hidroxilamina.

## 2) Procedimiento

Tomar 100 ml de la solución anterior (solución A) en un vaso de 250 ml; agregar unas gotas de  $\text{HNO}_3$  concentrado; calentar a ebullición y añadir  $\text{NH}_4\text{OH}$  (1:1), gota a gota y agitando, hasta débil olor permanente a amoníaco; hervir durante 1-2 minutos; filtrar por papel de filtro de tamaño de poro medio (Albet 238 ó 240), recogiendo el filtrado en un matraz aforado de 250 ml; lavar el precipitado con solución caliente de  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  al 2% hasta total eliminación de cloruros y añadir las aguas de lavado al matraz aforado; disolver el precipitado con HCl diluido caliente, lavando el papel con agua caliente; reprecipitar los hidróxidos, filtrar y lavar como se expuso anteriormente llevando los lavados al matraz aforado de 250 ml; enrasar con agua destilada. Esta solución (solución B) se usará para la determinación de calcio y magnesio; pipetear, en un matraz erlenmeyer de 250 ml, una alícuota de la solución procedente de precipitar los hidróxidos (solución B). Dicha alícuota no debe contener más de 50 mg de ión calcio e ión magnesio. Normalmente se emplearán 50 ml; hervir con dos lentejas de KOH o NaOH para eliminar el exceso de amoníaco; enfriar y diluir a unos 50 ml; mezclar perfectamente con unos 10 ml de solución de NaOH a fin de que precipite todo el magnesio y la solución tenga un pH no inferior a 12. Comprobar con papel indicador; dejar reposar durante 3-5 minutos, agitando de vez en cuando; añadir un poco de KCN y de clorhidrato de hidroxilamina para evitar posibles interferencias de

pequeñas cantidades de cobre, manganeso, cinc, cobalto o níquel; añadir 5-10 gotas de solución de indicador de ácido calconcarboxílico, 0,2-0,4 g de la mezcla sólida del mismo ó 0,10 g de indicador de calceína; valorar con solución de AEDT 0,01 M previamente contrastada, agitando vigorosamente hasta que el color cambie de rojo vino a azul puro, o de verde fluorescente a azul-violeta y desaparezca la fluorescencia, según se utilice como indicador ácido calconcarboxílico o calceína, respectivamente.

En el caso de utilizar calceína, la adición de 1-2 mg de azul de timol hace el viraje más perceptible. En el caso de una concentración de magnesio relativamente elevada es aconsejable valorar el calcio por retroceso.

## 3) Resultados

Calcular el porcentaje de CaO en la muestra original teniendo en cuenta que 1 ml de AEDT 0,01 M equivale a 0,56 mg de CaO.

## Determinación volumétrica de magnesio

### 1) Fundamentos

Se basa en la determinación volumétrica conjunta de calcio y magnesio mediante complexometría con AEDT empleando negro de eriocromo T como indicador en la solución procedente de separar los sesquióxidos. A la cantidad obtenida se ha de restar la correspondiente al calcio determinada anteriormente.

Reactivos:

- Solución tampón. Disolver 54 g de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  en 300 ml de agua destilada, añadir 444 ml de  $\text{NH}_4\text{OH}$  12 N y enrasar a 1 litro con agua destilada.

- Indicador de negro de eriocromo T. Mezclar íntimamente en un mortero de ágata 3 partes de negro de eriocromo T y 997 partes de cloruro sódico.

- Solución de AEDT 0,05 M. Disolver 18,6127 g de la sal en agua y enrasar a 1 litro en matraz aforado.

- Solución patrón de magnesio. Disolver 2,03 g de  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  de calidad reactivo análisis y desecado a 60 °C en un pequeño volumen de agua y llevar a 1 litro en matraz aforado.

## 2) Procedimiento

Tomar una alícuota de 50 ml de la solución procedente de precipitar los hidróxidos (solución B) en un matraz erlenmeyer de 250 ml. Dicha alícuota no debe contener más de 50 mg de iones calcio y magnesio; añadir 10 ml de solución tampón a fin de llevar la solución a pH 10; diluir unos 100 ml con agua destilada; calentar a unos 40-50 °C; añadir un poco de KCN y de clorhidrato de hidroxilamina para evitar posibles interferencias de pequeñas cantidades de cobre, manganeso, cinc, cobalto o níquel; agregar unos 0,3 g de indicador; valorar con solución de AEDT 0,05 M mediante una microbureta.

## 3) Resultados

Calcular el porcentaje de MgO teniendo en cuenta que 1 ml de AEDT 0,05M equivale a 2.016 mg de MgO y que en esta valoración se determinan el calcio y el magnesio conjuntamente, por lo que se habrá de restar a la cantidad de AEDT consumida la requerida para la valoración del calcio, teniendo presente las correspondientes molaridades del AEDT.

### Determinación de magnesio por espectrofotometría de absorción atómica

#### 1) Fundamentos

Determinación directa por espectrofotometría de absorción atómica en la solución procedente de separar los sesquióxidos. Será la determinación de elección en el caso de materiales con muy bajo contenido en magnesio.

Reactivos y aparatos:

- Espectrofotómetro de absorción atómica.
- Solución patrón de magnesio.

#### 2) Procedimiento

Medir la absorción atómica a 202,6 nm con una llama aire-acetileno de la solución procedente de separar los sesquióxidos (solución B); construir una recta de calibrado medida en las mismas condiciones con soluciones conteniendo entre 2 y 10 mg • l<sup>-1</sup> de magnesio.

## 3) Resultados

Determinar el contenido de magnesio en la solución por interpolación en la recta de calibrado y expresar el contenido de magnesio como porcentaje de MgO en la muestra original.

### Determinación de aluminio y hierro

#### 1) Fundamentos

Se basa en la determinación directa de aluminio e hierro en la solución procedente de la separación de la sílice mediante espectrofotometría de absorción atómica.

Reactivos y aparatos:

- Espectrofotómetro de absorción atómica.
- Solución patrón de hierro.
- Solución patrón de aluminio.

#### 2) Procedimiento

Determinar el contenido de hierro en la solución A por medida de la absorción atómica a 280,0 nm con una llama aire-acetileno y empleando como recta de calibrado soluciones de hierro conteniendo entre 0,1 y 5,0 mg • l<sup>-1</sup> de hierro; Determinar el contenido de aluminio en la solución A por medida de la absorción atómica a 309,3 nm con una llama nitroso-acetileno usando como recta de calibrado soluciones de aluminio conteniendo entre 2,0 y 100,0 mg • l<sup>-1</sup> de aluminio.

## 3) Resultados

Expresar las cantidades de aluminio e hierro obtenidas como porcentajes de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en la muestra original respectivamente.

### Determinación de titanio

#### 1) Fundamentos

En medio ácido, el Ti (IV) reacciona con peróxido de hidrógeno para dar un color naranja, o amarillo si la concentración de titanio es pequeña, que permite su determinación espectrofotométrica. El color se atribuye a la formación de TiO(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)<sup>2+</sup>. La interferencia de Fe(III) se elimina

con la adición de ácido fosfórico. Si se sospecha la interferencia de Vanadio (V), se puede comprobar añadiendo una pequeña cantidad de fluoruro, que hace desaparecer el color debido al titanio por la formación de  $\text{TiF}_6^{2-}$ .

Reactivos y aparatos:

- \* Peróxido de hidrógeno (20 volúmenes).
- \* Mezcla sulfúrico/fosfórica. Mezclar 300 ml de agua, 200 ml de ácido sulfúrico concentrado y 500 ml de ácido fosfórico concentrado.
- \* Solución patrón de titanio ( $40 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$  de  $\text{TiO}_2$ ).
- \* Espectrofotómetro visible.

## 2) Procedimiento

Añadir alícuotas de 50 ml de solución A sobre dos matraces aforados de 100 ml; añadir a cada uno 5 ml de mezcla sulfúrico/fosfórico; agregar, únicamente a uno de los matraces, 10 ml de peróxido de hidrógeno; mezclar bien mediante agitación; enrasar ambos matraces con agua destilada; medir la absorbancia de la muestra que contiene peróxido de hidrógeno a 410 nm frente a la que no lo contiene; operando de igual forma, preparar una recta de calibrado entre 2 y  $10 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$  de  $\text{TiO}_2$ .

## 3) Resultados

Usando la recta de calibrado, relacionar la lectura obtenida con  $\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$  de  $\text{TiO}_2$  y expresar el resultado como porcentaje de  $\text{TiO}_2$ .

## Determinación de sodio y potasio

### 1) Fundamentos

Ataque ácido de la muestra sólida con eliminación de la sílice por volatilización y determinación de sodio y potasio por espectrofotometría de emisión de llama.

Reactivos y aparatos:

- \* Ácido clorhídrico concentrado.
- \* Ácido nítrico concentrado.
- \* Ácido fluorhídrico concentrado.

- \* Solución patrón de cloruro sódico.
- \* Solución patrón de cloruro potásico.
- \* Espectrofotómetro de emisión de llama.

## 2) Procedimiento

Pesar exactamente, en una cápsula de teflón, 1 g de muestra, finamente pulverizada en mortero de ágata y desecada a  $105^\circ\text{C}$ ; añadir lentamente 10 ml de HCl concentrado, 4 ml de  $\text{HNO}_3$  concentrado y 40 ml de HF concentrado; llevar a sequedad en baño de arena; añadir 5 ml de HCl y 0,5 ml de  $\text{HNO}_3$  y llevar de nuevo a sequedad; repetir una vez más el tratamiento del apartado anterior; extraer el residuo seco con 17,5 ml de ácido clorhídrico concentrado y un poco de agua caliente y pasar el líquido a un matraz aforado de 250 ml; enrasar con agua destilada; medir la emisión atómica del sodio a 589,0 nm en una llama aire-acetileno; llevar el valor obtenido a la curva de calibración obtenida para soluciones conteniendo entre 4 y  $40 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$  de sodio medidas en las mismas condiciones; medir la emisión atómica del potasio a 766,5 nm en una llama aire-acetileno; llevar el valor obtenido a la curva de calibración obtenida para soluciones conteniendo entre 2 y  $40 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$  de potasio medidas en las mismas condiciones.

## 3) Resultados

Expresar los resultados como porcentajes de  $\text{Na}_2\text{O}$  y  $\text{K}_2\text{O}$  en la muestra original.

## Determinación turbidimétrica de sulfatos

### 1) Fundamentos

Se basa en la formación de un precipitado de sulfato de bario que se mantiene en suspensión por efecto de la adición de goma arábiga, lo que permite su determinación turbidimétrica. El procedimiento sólo es adecuado para pequeñas cantidades de sulfato.

Reactivos y aparatos:

- \* Solución precipitante. Preparar una disolución con 20 g de acetato de bario, 75 ml de ácido acético 10 N y 25 ml de solución de goma arábiga al 5% en agua. Una vez mezclados y disueltos, se filtra. Esta solución es estable al menos durante un mes.

- \* Solución patrón de sulfato de 480 mg • l<sup>-1</sup>.
- \* Espectrofotómetro visible.

## 2) Procedimiento

Tomar en matraces de 50 ml una cantidad adecuada de disolución procedente de la eliminación de la sílice (solución A) de tal manera que quede dentro de la recta de calibrado que se haya construido; añadir 1 ml de solución precipitante y enrasar con agua destilada; agitar durante 2 minutos y dejar en reposo durante 10 minutos; medir en espectrofotómetro la absorbancia a 425 nm, frente a un blanco preparado de igual forma pero sin sulfato, como máximo en los 5 minutos siguientes.

## 3) Resultados

Los resultados se expresan como porcentaje de SO<sub>3</sub> en la muestra original.

### Determinación gravimétrica de sulfatos

#### 1) Fundamentos

Se basa en la formación de sulfato de bario, que se filtra y calcina para su determinación gravimétrica. El procedimiento no es adecuado si las cantidades de sulfato son muy pequeñas.

Reactivos:

- \* Solución de cloruro de bario al 10%.
- \* Solución de ácido clorhídrico 1:5.
- \* Solución de nitrato de plata 0,1 M.

#### 2) Procedimiento

Pesar entre 0,5 y 1 g de muestra finamente pulverizada y desecada a 105 °C; atacar con 50 ml de HCl 1:5 en un vaso de precipitado llevando a ebullición; añadir a continuación 100 ml de agua hirviendo y mantener en ebullición durante otros 5 minutos; filtrar por papel Albet 240 o similar lavando el precipitado con agua caliente; el filtrado obtenido se lleva a ebullición y se añaden, gota a gota, 20 ml de solución caliente de cloruro de bario; dejar reposar el precipitado formado durante unos

5 minutos y comprobar que la precipitación ha sido completa; calentar de forma suave durante una hora y filtrar en caliente a través de filtro Albet 240 o similar; lavar el precipitado con pequeñas porciones de agua caliente hasta total eliminación de cloruros; colocar el filtro en un crisol de porcelana previamente tarado, secar en estufa y calcinar a 800 °C; enfriar en desecador y pesar; repetir el proceso de calcinación hasta pesada constante.

## 3) Resultados

Expresar el peso de sulfato de bario obtenido como porcentaje de SO<sub>3</sub> en la muestra original.

### Análisis mineralógico-petrográfico<sup>IV</sup>

Las técnicas experimentales utilizadas en el estudio de los diferentes materiales que se emplean en el Patrimonio Arquitectónico se suelen agrupar sobre la base de dos clases de métodos de estudio: métodos químicos y métodos físicos. Las técnicas físicas de análisis se basan en la medida de propiedades físicas de la materia, que están íntimamente relacionadas con su estructura, simetría y composición; por lo tanto, 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 identificación, caracterización, e incluso su cuantificación. Estos métodos no se utilizan exclusivamente en el estudio de minerales y rocas, sino que se emplean también en el análisis de morteros, hormigones, materiales cerámicos, pigmentos, vidrios, metales, etc. Se puede decir, entonces, que son los métodos fundamentales de investigación en ciencias de los materiales.

Esto ha permitido que en los últimos años se haya producido un importante avance en los procedimientos físico-químicos de análisis en el ámbito de la conservación y restauración de obras de arte, y de forma particular de

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: métodos difractométricos, métodos ópticos, métodos espectroscópicos y 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 manual.

## Difracción de rayos X

Los métodos difractométricos, objetivo esencial de este apartado, se basan en la difracción de radiaciones por la materia cristalina. Mediante el estudio del diagrama o película, que resulta de dicho fenómeno de interferencia entre las radiaciones y el material cristalino, se deducen las características estructurales y los datos geométricos de la estructura cristalina, lo que permite identificar la fase mineral y, en su caso, cuantificar las proporciones en que se encuentran en una mezcla. Aunque existen varios métodos (dependen del tipo de radiación que utilizan) el más ampliamente empleado y el más versátil, tanto para identificación como para determinaciones estructurales cristalinas, es la *difracción de rayos X* (DRX).

## Características y propiedades de los Rayos X

Las radiaciones X forman parte del espectro electromagnético, por tanto tienen la misma naturaleza que la luz; son fuertemente energéticas debido a su pequeña longitud de onda ( $\lambda$ ), sobre todo el tramo de  $\lambda$  más cortas (lo que se conoce como radiaciones “duras”) que dentro del espectro electromagnético ocupan esta clase de radiaciones. El valor de su longitud de onda es comparable a los espaciados reticulares (distancias entre pla-

nos virtuales que “contienen” partículas constituyentes, átomos, iones, etc.) de las sustancias cristalinas 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, debido 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, estas ondas difundidas 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 de reflexión exactamente del mismo valor ( $\theta_2$ ). Pero a diferencia con el fenómeno de reflexión de la luz, los rayos X se “reflejan” solamente en una mínima proporción y también se diferencian en que la “reflexión” tiene lugar únicamente a unos valores determinados de ángulos de incidencia ( $\theta_1$ ) que dependen de los siguientes parámetros:

- La longitud de onda ( $\lambda$ ) utilizada.
- El tipo de cristal empleado (esto es, de sus constantes cristalográficas).
- La orientación cristalográfica del cristal (por lo tanto del ángulo  $\theta$ ).

Estas condiciones necesarias para que se produzca la difracción de radiaciones X fueron recogidas por Bragg mediante una expresión matemática:  $\lambda = 2d \text{ sen } \theta$ . 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 a la dirección del haz monocromático de rayos X de alguna de las siguientes formas:

- Modificando la orientación del cristal, bien girándolo, bien forzándole a oscilar en torno a un eje.
- Empleando una masa de material cristalino formada por multitud de pequeños cristales desorientados.

Si se utiliza radiación X heterocromática (radiación compuesta por un amplio margen de valores de  $\lambda$ ), será suficiente un solo cristal en una posición específica. Evidentemente siempre habrá alguna  $\lambda$  de rayos X que satisfaga la expresión de Bragg. A partir de estas premisas, se puede deducir que existen tres procedimientos fundamentales para obtener la difracción, que se pueden resumir en los siguientes: método de Laue, método del cristal único y método de polvo desorientado.

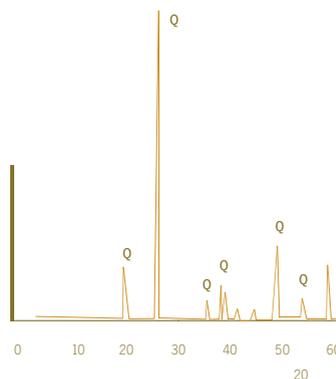
Dentro de los diversos métodos experimentales de difracción de rayos X, el de mayor utilidad en la identificación de materiales sólidos cristalinos es el *método de polvo cristalino desorientado*. Este método utiliza un material policristalino formado por cristalitas minúsculas que, en principio, consideramos 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, los minerales de la arcilla y una gran parte de materiales artificiales de un enorme interés industrial (piedra natural, mortero, cerámicas, metales, pigmentos, etc.) difícilmente desarrollan monocristales de dimensiones adecuadas para DRX, siendo, en general, agregados policristalinos de numerosos 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 este método de DRX porque el material a estudiar se reduce previamente a un polvo muy fino (50 micras) normalmente en un mortero de ágata.

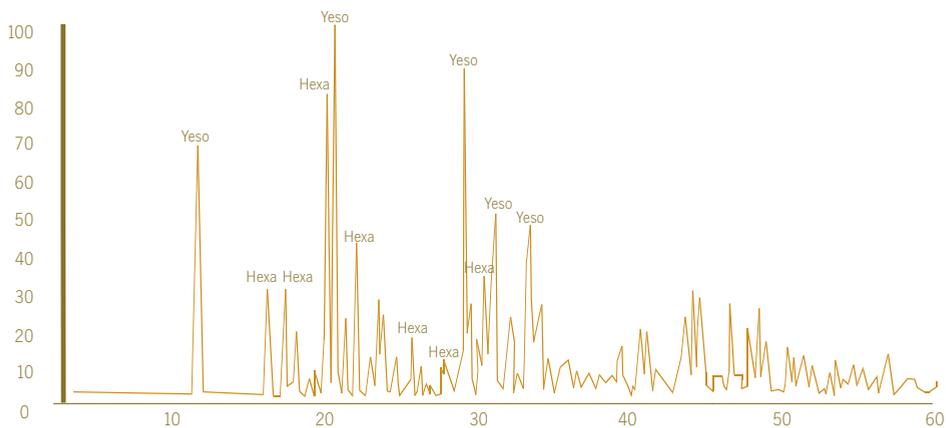
## Difractómetro de polvo. Sistema de registro

El difractómetro de polvo es en la actualidad la técnica de difracción de rayos X más ampliamente utilizada. Básicamente, consta de un porta muestras 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 producción de rayos X que es colimado mediante una rendija con el fin de hacer que incida exactamente en la muestra problema. 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 incorporada en el equipo. Para que rendija y contador estén en condiciones de recoger los haces reflejados/difractados por la muestra problema deberán desplazarse a una velocidad angular constante. Esto es, hay que asegurar el giro sincronizado de muestra y rendija-contador.

La muestra se suele preparar de dos formas diferentes. Una consiste en rellenar un portamuestras metálico (normalmente de aluminio) con un hueco rectangular (de tamaño aproximado de 20 x 15 mm y una profundidad de 1,5 mm) en el que se compacta la muestra pulverulenta con una espátula o herramienta similar sin ejercer excesiva presión para no forzar orientaciones preferenciales de los cristales constituyentes de la muestra. Es necesario asegurar una superficie perfectamente lisa enfrentada a la radiación. Otro procedimiento de preparación muy utilizado consiste en depositar en un portaobjetos de vidrio unas gotas de una suspensión del polvo a estudiar en agua, alcohol, etc. que se extienden por toda su superficie. Al secarse la suspensión deja una fina película bien adherida a la superficie del porta de vidrio. Esta modificación del procedimiento anterior se denomina método del agregado orientado (A.O). Este último



7. Difractograma de árido de construcción. Longitud de onda ( $\lambda$ ) empleada 1.5405 Å. Escala en grados  $2\theta$  (Q siglas del cuarzo)



8. Diffractograma de eflorescencias salinas en un edificio histórico (Hexa: hexaedrita)

procedimiento es muy utilizado en el estudio de los minerales de las arcillas, debido a que presentan un marcado hábito laminar (una estructura cristalina laminar) y preparando las muestras de esta forma se consigue una mayor seguridad y facilidad en su identificación.

El sistema de registro de datos permite obtener lo que se conoce como diagramas de difracción o *diagramas de polvo de los sólidos cristalinos* (figura 7), que consisten en una serie de líneas o “picos” de reflexión a unos ángulos concretos y que, siendo, en definitiva, característicos de cada tipo de material cristalino sólido, facilitan su identificación de forma rápida y fiable.

La figura 7 corresponde a un *diffractograma en polvo desorientado* de una muestra constituida exclusivamente por cuarzo-Q (silice). Todas las líneas de difracción que contiene el registro pertenecen a cuarzo; su línea más determinante siempre aparece a 26,7 grados  $2\theta$ , equivalente a un espaciado reticular de 3,34 Å, de acuerdo con la ecuación de Bragg. Es, además, su reflexión de mayor intensidad (esto es, de mayor área y/o altura de “pico”).

### Identificación de fases minerales cristalinas

Cada sustancia cristalina presenta un diagrama de difracción de rayos X característico constituyendo, por tanto, las señas de identidad de la sustancia o mineral en cuestión. Esto 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.

En la figura 8 se recoge un diffractograma de rayos X de una muestra de las yeserías ornamentales de La

Madraza (Granada). A partir de una primera inspección visual se observa que la mayor parte de estos elementos decorativos se encuentran muy dañados, sobre todo en las partes altas del Oratorio, ya que existen pérdidas significativas de su geometría decorativa debido a la formación de sales solubles. Se sabe que el hecho de generarse estas fases minerales da lugar a problemas de deterioros importantes en los materiales de construcción en los que llegan a cristalizar. Pero no todos los tipos de sales solubles actúan con la misma virulencia sino que unas son mucho más agresivas que otras. Por otra parte, la identificación precisa de las fases salinas que aparecen en elementos constructivos con daños permite establecer las causas y los mecanismos por los que se han originado y, por tanto, realizar una intervención de conservación más eficaz.

En este caso concreto, mediante la técnica de difracción de rayos, se deduce la presencia de hexaedrita (sulfato de magnesio hidratado) como fase más abundante, acompañada de yeso y otros sulfatos complejos de magnesio y otros cationes en pequeñas proporciones. La existencia de yeso en las yeserías de este edificio histórico es totalmente lógica, aunque no tanto si procede de la disolución del yeso de construcción utilizado en la elaboración de estos elementos decorativos y posterior recristalización. Otra cuestión distinta es la existencia de hexaedrita (sal soluble) que es la fase que está originando los problemas de conservación de estos elementos constructivos. Si se quiere actuar eficazmente sobre las causas que ocasionan los daños, se tiene forzosamente que determinar el origen del magnesio que, asociado a los iones sulfatos (para éstos es más fácil establecer su procedencia si tenemos en cuenta que las sales se ubican en yeserías), constituyen la hexaedrita.

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 *Powder data file* (PDF), 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 suma de dos o más sustancias cristalinas producirá un registro que será mezcla a su vez de los diagramas de las sustancias puras. 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 difracción de rayos X (DRX) se consigue de forma muy rápida y bastante fiable mediante programas de ordenador específicos, como por ejemplo, el programa X Powder (MARTÍN RAMOS, 2004).

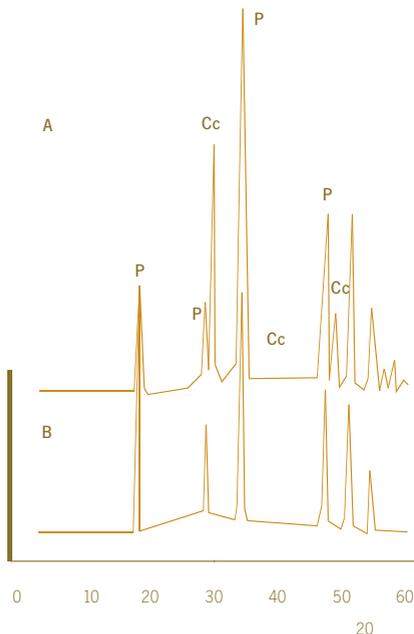
### Análisis cuantitativo de fases cristalinas

Una posibilidad analítica adicional que ofrece el estudio por difracción de rayos X es calcular las proporciones en

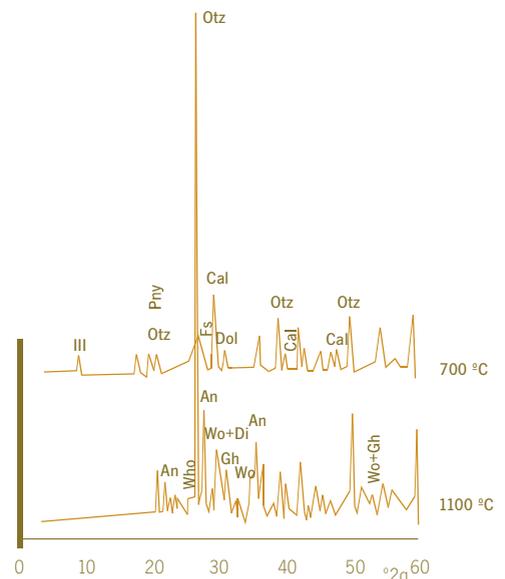
que entran, en la composición de un material, sus diferentes componentes. Aunque es preciso reseñar que los resultados que se obtienen no son válidos de forma absoluta sino de forma relativa, debido a que el error de medida con esta técnica es de  $\pm 5\%$  (incluso algo superior según algunos investigadores). De ahí que la expresión más utilizada sea el de 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 de los minerales (usualmente el área o, en otros casos, su altura) para corregir su verdadera concentración en mezclas.

En la figura 9 se presentan los registros DRX correspondientes a dos muestras de cal comercial procedentes de distintos fabricantes, recogidas en una intervención de restauración de un determinado edificio histórico. En B



9. Difractogramas de dos cales comerciales composicionalmente muy diferentes (Cc siglas de calcita, P siglas de portlandita o cal apagada)



10. Difractogramas de dos ladrillos. La mineralogía es muy distinta ya que la temperatura de fabricación de ambas piezas cerámicas lo es: 700 °C y 1000 °C

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 CO<sub>2</sub>, 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 hidróxido 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.

El análisis semicuantitativo permite obtener otro tipo de información respecto a este mismo ligante; así, a partir del cálculo de las intensidades con que aparecen las líneas características de difracción de calcita (siglas: Cal) y portlandita (siglas: Po) en los difractogramas de la figura 11, es factible evaluar la progresión del proceso de carbonatación de la cal, utilizada como aglomerante en un mortero de restauración dosificado con cal y cuarzo como árido, en definitiva, conocer la velocidad de fraguado (o endurecimiento) de dicho material de construcción. Adicionalmente, se puede saber las proporciones utilizadas (o dosificación) de ligante y árido en los morteros antiguos.

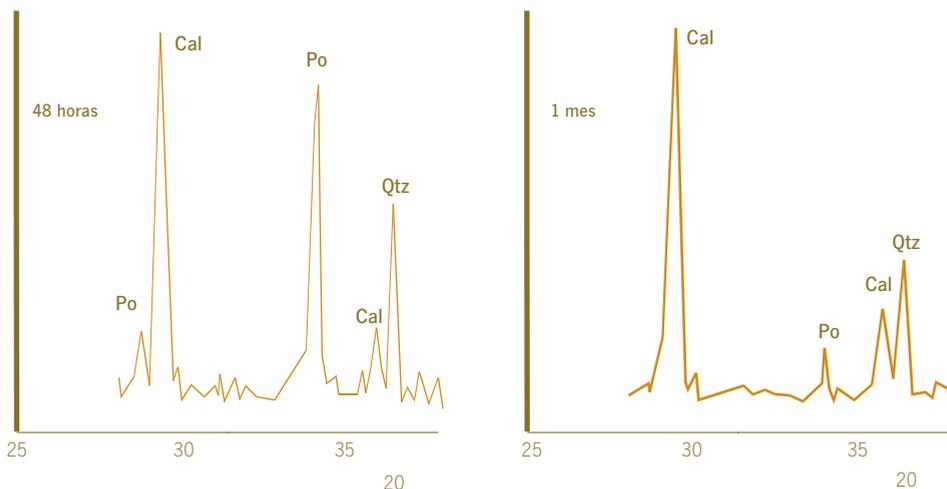
### Objetivos y campo de aplicación

En el texto se han ido presentando aplicaciones concretas de esta técnica en el *control y seguimiento de mate-*

*riales* en intervenciones del patrimonio arquitectónico. Se pueden sumar otras muchas aplicaciones de la difracción de rayos X no menos importantes. Las más significativas son las siguientes:

- Establecer de forma cualitativa y cuantitativa la composición de rocas, morteros, hormigones, ladrillos, estucos, etc.
- 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 importantes en la degradación de edificios; sobre todo, la presencia de arcillas expansivas del grupo de las esmectitas.
- Conocer la composición y cantidades de las fases y de los productos de alteración de los materiales de construcción.
- Caracterizar composicionalmente los pigmentos, fases metálicas y cerámicas.

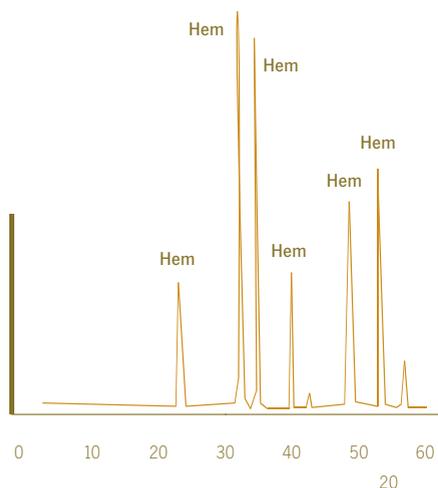
Concretamente, en el ámbito de la conservación y restauración del patrimonio arquitectónico y, por ampliación, en construcción actual, algunas aplicaciones especialmente útiles del estudio mediante difracción de rayos X son el control de la idoneidad y calidad de los materiales a emplear en los procesos de intervención. Como hemos visto, es factible evaluar la calidad de una cal (figura 9) controlando su carácter y grado de hidraulicidad, la proporción de material inerte que contiene, la posible presencia de restos de cal viva, etc.



11. Difractogramas de dos morteros de cal analizados a las 48 horas y al mes de su fabricación (Cal siglas de calcita, Po siglas de portlandita, Qtz siglas de cuarzo)

Idénticos objetivos se pueden alcanzar para conocer la calidad técnica de ladrillos o de otros tipos de cerámicas, o su idoneidad en determinados procesos de conservación/restauración, así como la presencia de sales solubles, de granos de carbonatos que pueden originar sus roturas por *caliches*, datos de la temperatura de cocción en función de la mineralogía de la pieza cerámica, otros aspectos tecnológicos de su fabricación con la posibilidad de aplicación en estudios de *arqueometría*, etc. Asimismo, se puede verificar la idoneidad de los áridos adicionados a un mortero u hormigón, sobre todo en sus aspectos composicionales.

En la figura 10 se muestran los difractogramas pertenecientes a dos ladrillos composicionalmente muy diferentes. En el registro inferior, la mineralogía nos permite deducir que la temperatura de cocción del ladrillo ha sido la adecuada ya que las fases principales que se identifican son *anortita* (An), *wollastonita* (W) y *diopsido* (D) (silicatos de calcio y magnesio que indican temperaturas de cocción elevadas). Además se identifican otras fases minerales que reafirman la misma hipótesis: *gehlenita* (G), *feldespato*, así como el desgrasante adicionado a la pasta, *cuarzo* (Q). En el diagrama superior se observa la presencia de *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 por la persistencia después de la coadura de *dolomita*. Es un argumento de peso para desechar cerámicas con esta composición en la recepción en obra.



12. Difractograma de un pigmento utilizado en la intervención de la Portada del Perdón de la Catedral de Granada

En la figura 12 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 se basa exclusivamente en *hematites* (Hem, mineral de hierro).

Es, por tanto, este producto el que comunicará la cromaticidad rojiza a un mortero, estuco o a cualquier otro material de construcción que se le adicione.

Se han de conocer, sin embargo, las limitaciones que presenta esta técnica tan asequible. La principal se refiere a 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 desagregar la muestra problema mediante su molienda y posterior tamizado hasta un tamaño de 50 micras modifica drásticamente la distribución y relaciones tridimensionales entre los granos o cristales que constituyen el material de construcción.

En este contexto se puede considerar como una técnica destructiva. Otra limitación es la dificultad para la detección de fases minerales en cantidades muy pequeñas (por debajo del 3-4% del total de la muestra). Una tercera limitación proviene del hecho de que la DRX suministra escasa información sobre los materiales no cristalinos presentes con bastante frecuencia entre los productos de alteración generados en los procesos de deterioro. La complementariedad de la técnica anterior con la microscopía petrográfica y la microscopía electrónica resuelve algunas de las limitaciones expuestas.

Finalmente, señalar que el análisis mediante DRX precisa cantidades muy pequeñas de muestra (menos de 0,5 g) aunque, en contrapartida, obliga a que la fracción escogida para su estudio tenga que ser totalmente representativa del conjunto. Por otra parte, indicar que es una técnica rápida, totalmente fiable en cuanto concierne a los resultados y de coste económico relativamente bajo.

## Estudio petrográfico<sup>v</sup>

Al realizar un estudio de caracterización de las rocas ornamentales o de construcción en el patrimonio histórico, uno de los aspectos más significativos para conocer su naturaleza y obtener una primera aproximación de su durabilidad lo constituye la descripción petrográfica de dichos materiales. Esta descripción consiste básicamente en el estudio de los componentes de las rocas,

su textura y estructura; es decir, la constitución y organización de los elementos que componen el material pétreo, incluyendo tanto elementos sólidos como espacios vacíos.

Cuando se realiza una descripción petrográfica, los criterios a seguir y la terminología empleada pueden ser muy variables. Esto puede provocar que en ocasiones sea difícil extrapolar los resultados obtenidos en estudios diferentes si no se ha seguido una misma metodología descriptiva, que dependerá en la mayoría de los casos del autor y del objeto del estudio. De hecho, puede ocurrir que para un mismo tipo de piedra se realicen descripciones notoriamente distintas que provoquen confusión o resulten incompletas en determinados aspectos.

En base a esto surge la necesidad del empleo de un método descriptivo común que, al menos, en el ámbito que nos ocupa de los Bienes Culturales, utilice los mismos criterios descriptivos. Este método debe recoger, de forma esquemática, la mayor información posible sobre las rocas, sin dejar de ser exhaustiva, y que a su vez permita una fácil comparación con otros litotipos.

Hasta fechas relativamente recientes habían sido escasos los intentos de realizar de forma normalizada los estudios petrográficos, y tan sólo algunas normas extranjeras o trabajos de varios autores tenían en cuenta los aspectos que de forma sistemática se deben considerar en una caracterización petrográfica para que ésta sea lo más objetiva posible y permita comparaciones entre distintos materiales.

En enero de 2001 fue publicada la Norma Española UNE-EN 12407 *Métodos de Ensayo para Piedra Natural. Estudio Petrográfico* que se va a tomar como referencia para el desarrollo de este trabajo.

### Objetivos y campo de aplicación

La descripción petrográfica de las piedras naturales es importante no sólo para establecer su clasificación, sino también para resaltar aquellas características que influyen en su comportamiento químico, físico y mecánico. Del mismo modo, puede ser útil para establecer la procedencia de la piedra en los procesos de restauración que necesiten sustituciones de material.

Para asegurar que la clasificación petrográfica sea lo más objetiva posible, la caracterización del material se

debería hacer, en la medida de lo posible, de forma cuantitativa.

El campo de aplicación de la Norma UNE-EN 12407/01 es muy amplio, pero los contenidos y criterios que sigue son válidos para el área de estudio de materiales pétreos de Bienes Culturales ya que se recogen tanto aspectos relacionados con su naturaleza genética como otros concernientes con su resistencia y durabilidad, de gran importancia en el ámbito que nos ocupa.

Esta norma europea establece la metodología para realizar la descripción petrográfica de la piedra natural, las normas de consulta necesarias, así como los equipos instrumentales necesarios para su desarrollo.

Las normas que se toman como referencia son UNE-EN 12670/03, *Terminología de la Piedra Natural*, y UNE-EN 12440/01, *Denominación de la Piedra Natural*.

Los equipos básicos para la realización del estudio son:

- Lupa de mano y lupa binocular (si son necesarios).
- Microscopio petrográfico.
- Contador de puntos o análisis de imagen (si es necesario).
- Tabla de clasificación de colores distribuida por la Sociedad Geológica de América u otra tabla de colores de referencia (si es necesaria).

La metodología para el desarrollo de un estudio petrográfico comprende:

- Descripción macroscópica, que debe incluir los aspectos obtenidos de una inspección visual o con la ayuda de lupa de mano o binocular.
- Descripción microscópica, que recogerá un estudio mediante *microscopía petrográfica* de una o más láminas delgadas obtenidas de la muestra. En los casos que se estime necesario se preparará una probeta pulida o lámina delgado-pulida para la determinación de minerales opacos.
- Clasificación petrográfica

En base a los aspectos de las descripciones anteriores se le asignará a la roca un nombre sistemático haciendo uso de la norma UNE-EN 12670/03.

Se debe mencionar que para la clasificación y la determinación precisa de la composición química-mineralógica puede ser necesario el empleo de determinados métodos de ensayo físicos, como la difracción de rayos X o métodos de análisis químicos, cuya descripción no es objeto de este apartado.

En el campo de la conservación de piedra y evaluación del grado de deterioro de los materiales, será de especial interés, además del establecimiento de los rasgos petrográficos y clasificación de los materiales, las observaciones de tres aspectos:

- Estudio de las características y evolución del sistema poroso: estimación del volumen de poros, tipos de porosidad (intragranular, intergranular, etc.), tamaño de poros, forma de los poros, y grado de conexión de los poros. Todos estos aspectos son de importancia decisiva en el comportamiento químico y físico-mecánico de la roca y su alterabilidad, ya que su configuración condicionará los procesos de transporte de fluidos.
- El examen del grado de alteración de los granos minerales componentes, las uniones intergranulares, posibles anisotropías texturales o granulométricas, presencia y naturaleza de matriz y/o cementos, así como las características del contacto grano-cemento, ya que todos estos aspectos condicionarán mucho la resistencia mecánica de las rocas.
- La identificación y localización de fases salinas u óxidos que puedan formarse durante los procesos de alteración. Estas sales pueden ser de composición y orígenes diversos.

La aplicación del estudio petrográfico no se limita exclusivamente al estudio de materiales pétreos, sino que también es enormemente útil en el estudio de otros materiales presentes en arquitectura o arqueología, como morteros y cerámicas, entre otros. Esto hace que en el campo de la conservación y de la arqueometría se considere un eficaz método de caracterización de los materiales, aportando además información sobre su grado de deterioro e incluso ser una herramienta útil en el control de la ejecución de las operaciones que se realizan durante las intervenciones.

### Microscopía petrográfica

El microscopio óptico es una de las herramientas básicas para obtener descripción petrográfica rigurosa y

exhaustiva. Aunque existen otras técnicas de análisis más complejas para el estudio de materiales pétreos, el reconocimiento de minerales y rocas a través de sus propiedades ópticas, con el empleo del microscopio petrográfico, es sin lugar a dudas uno de los métodos más comúnmente utilizados y de los más versátiles.

Las propiedades ópticas de los minerales derivan de su interacción con la luz y dependen principalmente de la composición química y su estructura cristalina. Algunas de estas propiedades son visibles a escala macroscópica, como el color, el brillo, la raya, etc. que, aunque sean fáciles de determinar, pueden tener validez relativa en muchos casos. En cambio, las propiedades microscópicas pueden ser más difíciles de determinar, pero son más seguras y permiten identificar fielmente los minerales.

La identificación de minerales mediante microscopía óptica se fundamenta en la anisotropía que presenta gran parte de los minerales cuando se propaga la luz a través de ellos, es decir la propagación de la luz en los cristales puede variar fuertemente según las direcciones que se consideren. Concretamente la mayor parte de las propiedades ópticas microscópicas que ayudan a identificar minerales derivan del *índice de refracción* ( $n$ ), que representa el cociente de la velocidad de la luz en el vacío ( $C$ ) y la velocidad de la luz a través del mineral ( $C_n$ ):

$$n = C/C_n$$

En base a esto se distinguen cristales ópticamente isótropos (cúbicos), con el mismo valor de  $n$  en las tres direcciones del espacio, y cristales anisótropos, de los que se diferencian dos tipos: cristales *uniáxicos*, con dos valores de  $n$  perpendiculares, y cristales *biáxicos*, con tres valores distintos de  $n$  perpendiculares entre sí.

Para poder aprovechar estas anisotropías ópticas en la identificación de minerales, se debe dotar al microscopio de *luz polarizada* (luz que vibra en un solo plano), que se consigue mediante un filtro polarizador y una platina giratoria que permita orientar los minerales. Éstas son las dos peculiaridades básicas del *microscopio polarizante* o *microscopio petrográfico*. Se debe resaltar la ubicación del polarizador sobre el sistema de iluminación de luz blanca y la existencia de un segundo polarizador (analizador), dispuesto perpendicularmente al

anterior, y de otra lente auxiliar (lente de Bertrand). Esta disposición permitirá analizar los efectos de interferencia de las dos ondas luminosas que se generan en el interior de los cristales anisótropos a partir de la onda simple incidente.

Para la observación de las rocas con esta técnica se requiere que las muestras sean lo suficientemente delgadas para permitir el paso de la luz con un grado de absorción mínimo, para lo que las rocas se cortan y se preparan *láminas delgadas* mediante procedimientos de abrasión, con un espesor estándar de 30  $\mu\text{m}$ , para el que casi todos los minerales son transparentes.

En estas condiciones y en base a las propiedades ópticas observadas, junto a criterios morfológicos y estructurales de los cristales (exfoliación, hábito, etc.), se podrán identificar las fases minerales presentes en la roca, ya sean originarias o resultantes de su alteración.

Del mismo modo, con esta visión microscópica se podrá realizar un estudio de la textura y microestructura, analizando en detalle la naturaleza de los elementos que constituyen las rocas (cristales, fósiles, clastos, matriz y cemento, poros, fisuras, etc.), las formas y tamaños (absolutos y relativos) de dichos elementos, las relaciones mutuas entre ellos y sus abundancias relativas, además de facilitar la clasificación de la roca y asignarle un nombre sistemático.

Se debe indicar que algunos minerales resultan opacos aún en secciones muy delgadas (sulfuros y óxidos principalmente) y para su identificación es necesario la utilización de la técnica *microscopía de luz reflejada*, en la que se estudian los fenómenos que se producen al incidir perpendicularmente la luz polarizada y reflejarse sobre la superficie de los minerales.

#### Procedimientos para la preparación de las láminas delgadas

Una lámina delgada es una porción de material montada sobre un portaobjetos y reducida mecánicamente a una lámina muy fina con un espesor de  $0,030 \pm 0,005$  mm, normalmente protegida por un cubre. Las muestras deberán tener la suficiente coherencia como para que no se desmoronen cuando se corten. Por ello, si el material es quebradizo o frágil, será necesario reforzarlo por impregnación, preferiblemente al vacío, con resinas con un índice de refracción de aproximadamente 1,54 (por ejemplo, resinas epoxy).

El tamaño de la muestra debe ser lo suficientemente grande como para ser representativa de las características petrográficas de la roca a estudiar.

Las láminas delgadas suelen ser de una sección de 33 mm x 20 mm, aunque para el caso de rocas con tamaño de grano muy grueso se pueden utilizar dimensiones mayores (por ejemplo, 75 mm x 50 mm), o se pueden preparar varias láminas delgadas de dimensiones normales para obtener un estudio realmente representativo.

En el caso de rocas anisotrópicas se recomienda la preparación de al menos dos láminas delgadas con diferentes orientaciones de corte respecto a la anisotropía (por ejemplo, paralela y perpendicular a los planos de estratificación, planos de esquistosidad).

En casos especiales, para la identificación de minerales opacos mediante microscopía de luz reflejada, se prepararán probetas pulidas o láminas delgadas pulidas. Éstas presentarán un lado pulido con pasta de pulir de alúmina (de grado 5  $\mu\text{m}$  a 12  $\mu\text{m}$ ) y pasta de diamante (de 6  $\mu\text{m}$ , 3  $\mu\text{m}$  y 1  $\mu\text{m}$ ). La parte pulida se deja sin cubrir.

#### Descripción petrográfica

La descripción petrográfica de los materiales pétreos debe ceñirse, en la medida de lo posible, a los guiones descriptivos propuestos en las Normas UNE-EN 12407, UNE-EN 12440 y UNE-EN 12670, complementándose con algunos aspectos que pueden ser de interés en el ámbito de los Bienes Culturales.

Los contenidos que se deben tener en cuenta a la hora de realizar la descripción se han estructurado en cuatro bloques, que a su vez se dividen en diversos apartados. Estos apartados se proponen como el modelo más completo en su desarrollo, aunque en algunos casos no será posible, bien porque se desconozcan determinados aspectos o porque no impliquen a la roca en estudio.

El modelo que aquí se presenta es válido para todos los tipos de rocas, independientemente de su génesis (ígneas, metamórficas y sedimentarias). Para el caso de rocas sedimentarias, que son las más frecuentes en el patrimonio arquitectónico de Andalucía, concretamente las rocas calcáreas, calcarenitas y algunas areniscas, existe un trabajo anterior (ESPINOSA, 1997) en el que se hace una

propuesta de descripción petrográfica para este tipo de rocas y se recogen de forma más detallada los contenidos a desarrollar para estos materiales. Esta propuesta está en concordancia con el modelo que aquí se presenta.

Un estudio petrográfico recogerá los siguientes bloques:

### 1) Aspectos generales

a) Nombre tradicional o comercial de la roca. Nombre con el que se comercializa dicha roca si la cantera aún está en explotación o nombre con el que comúnmente es conocida. Se deben evitar nombres geográficos que no estén relacionados con el verdadero lugar de origen y nombres de empresas.

b) Nombre y situación geográfica de la cantera. La situación de la zona o de la cantera debe ser tan precisa como sea posible, incluyendo por lo menos la ciudad o pueblo, municipio o comunidad, condado, provincia y país.

c) Origen geológico de la roca. Se indicará la génesis de la roca y su contexto geológico original. Si existen, se deberían proporcionar datos geológicos adicionales.

d) Edad geológica. Se debería indicar siempre que se pueda y de la forma más precisa posible.

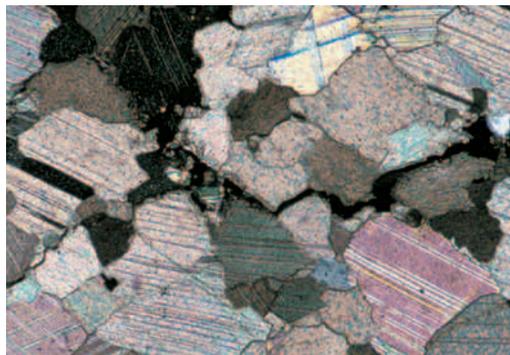
e) Ejemplos de su empleo en patrimonio. Se mencionarán los ejemplos conocidos, al menos los más representativos, de su empleo en arquitectura o arqueología. Si se conocen distintas variedades de un mismo tipo de piedra se debe especificar.

f) Morfologías de alteración. Principales formas de alteración de la piedra en cantera o en los edificios que se han empleado.

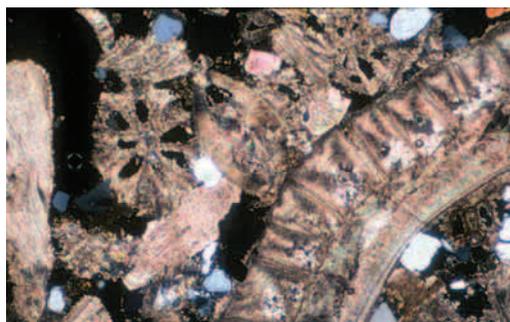
g) Información adicional. Se deben indicar, siempre que se tenga conocimiento, las características naturales que puedan afectar al aspecto de la roca y su comportamiento (venas, inclusiones, etc.) o si existen distintas variedades (textura, color, etc.) dentro de una misma cantera.

### 2) Descripción macroscópica

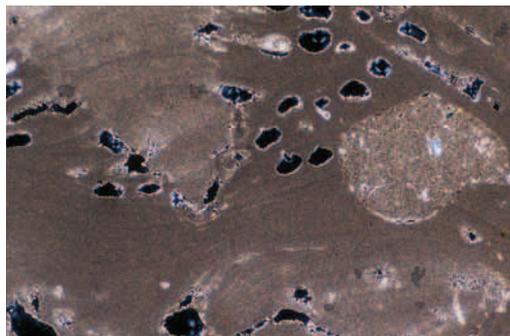
a) Color. Estimación visual del color de la roca en muestra de mano. El color se podrá determinar por impresión visual o por medio de una tabla de colores referencia (se recomienda la *Tabla de Colores de Rocas*).



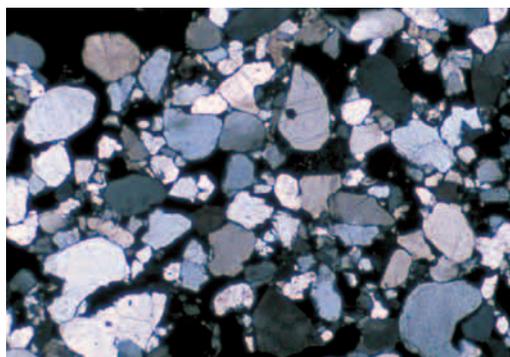
13. Mármol constituido por calcita, con textura granoblástica isótropa



14. Calcarenita bioclástica constituida por restos de organismos, con escasa cementación



15. Caliza Arrecifal que presenta abundante porosidad cerrada intracrística



16. Roca detritica (arenisca) constituida por granos de cuarzo y cemento ferruginoso

- b) Estructura de la roca: homogénea, heterogénea, masiva, laminada.
- c) Textura global de la roca: clástica, blástica, cristalina.
- d) Tamaño medio de grano: tamaño absoluto (muy grueso, grueso, medio, fino) y relativo (equigranular, inequigranular).
- e) Grietas macroscópicas, abiertas y/o rellenas, poros y cavidades (cuando sean relevantes).
- f) Evidencias de meteorización: teñido por alteración de sulfuros, difusión de hidróxidos de hierro, alteración de feldespatos, etc. (cuando sean relevantes).
- g) Presencia de microfósiles (cuando sea relevante).
- h) Presencia de xenolitos o intrusiones (cuando sea relevante).
- i) Observaciones: aspectos que se deban resaltar no incluidos anteriormente.

### 3) Descripción microscópica

Se deben incluir los siguientes apartados en la descripción microscópica:

- a) Textura. Se utilizarán criterios de descripción específicos para cada tipo de roca según su génesis.
- b) Constituyentes:

- \* **Minerales/granos.** Componentes minerales o granos identificados, mayoritarios y minoritarios. Para cada tipo de constituyente identificado se debe indicar (en caso de que sea relevante): porcentaje (especificando el método utilizado, como por ejemplo, estimación, conteo, etc.), dimensiones (valores absolutos y valor medio de rango de variación), hábito (por ejemplo ideomorfo, anhedral, etc.), forma (por ejemplo, isométrico, anisométrico, planar, etc.). Los granos detríticos en rocas sedimentarias se describirán en función de su esfericidad o redondez), bordes (por ejemplo, rectos lobulados, dentados), distribución (homogénea, heterogénea, en capas, en manchas), orientación (por ejemplo, isotrópicos, orientación por formas o dimensiones, iso-orientaciones de granos laminares, etc.), evidencias de alteración de los constituyentes.

- \* **Matriz.** Se debe indicar el porcentaje fracción fina entre minerales o granos respecto al total de los componentes texturales: *rocas volcánicas* (la mesostasia puede ser vítrea, criptocristalina, microcristalina, devitrificada); *rocas sedimentarias*, se debe distinguir entre *matriz* (microcristalina, pelítica, carbonática o silicea, que incluye granos o rellena intersticios) y *cemento* (materiales amorfos o cristalinos que rellenan cavidades parcial o completamente); *restos organogénicos*, por ejemplo, restos organogénicos orgánicos o reemplazados (pirita, apatito, etc.).

### c) Discontinuidades:

- \* **Poros y microcavidades:** abundancia relativa (indicando método de cuantificación), tipos (intergranular, intragranular, transgranular, móldica, etc.), tamaños y formas, material de relleno si existe.
- \* **Grietas y fracturas abiertas:** anchura (valor más frecuente, mínimo y máximo), longitud (valor más frecuente, mínimo y máximo), tipo (intergranular, intragranular, transgranular), orientación, distribución.

- \* **Fracturas rellenas y venas:** anchura (valor más frecuente, mínimo y máximo), longitud (valor más frecuente, mínimo y máximo), tipo (intergranular, intragranular, transgranular), orientación, distribución, rellenos (extensión, naturaleza, estructura), naturaleza (por ejemplo, estilolitos, venas).

### 4) Clasificación petrográfica

Sobre la base de los datos obtenidos del estudio macro y microscópico relativos al tamaño de grano, estructura, textura y composición mineralógica, se le debe asignar a la roca una definición petrográfica utilizando para ello la norma UNE-EN 12670 (*Piedra Natural. Terminología*, 2001) y se establecerá como mínimo la familia petrológica de la roca.

Si la descripción petrográfica no aporta suficiente información para asignar una definición petrográfica, serán necesarios ensayos posteriores, fundamentalmente de análisis químicos y mineralógicos (difracción de rayos X).

### Microscopía electrónica<sup>vi</sup>

Muchas de las propiedades de una roca ornamental, de un estuco o del pigmento de una pintura, dependen en gran medida de sus características microscó-

picas. De hecho, si nos centramos en el análisis del proceso de alteración de una roca ornamental (por ejemplo, una caliza), observaremos que si bien su degradación se manifiesta de forma macroscópica por una serie de fenómenos tales como la arenización, la formación de desplazados o el desarrollo de costras negras, es a escala microscópica donde tienen lugar los procesos químicos y físicos que provocan dicha alteración (WINKLER, 1984; PRICE, 1996).

Fenómenos tales como la disolución y precipitación de fases minerales o la carbonatación de un mortero de cal, por citar tan sólo un par de ejemplos, se producen a escalas que el ojo humano no puede detectar (su límite de resolución es de una décima de milímetro, lo que equivale al grosor de un cabello). Para visualizar las características microscópicas de un material ornamental es necesario utilizar técnicas que nos permitan aumentar dicho poder de resolución. Estas son las llamadas técnicas de microscopía (MATTEINI & MOLES, 1984). Clásicamente, los microscopios han utilizado la luz visible como “sonda” electromagnética para indagar en el mundo de lo microscópico; con tamaños cercanos a la micra ( $1 \mu\text{m} = 10^{-6} \text{m}$ ) o inferiores. Sin embargo, el poder de resolución  $\delta$  de un microscopio, es decir, la capacidad de distinguir dos puntos contiguos, separados a una distancia mínima ( $\delta$ ), es directamente proporcional a la longitud de onda empleada ( $\lambda$ ). La relación entre  $\delta$  y  $\lambda$  viene dada por la siguiente ecuación:

$$\delta = 0,61\lambda / (\text{nsen } \theta)$$

Donde  $n$  es el índice de refracción del medio entre el objeto observado y la lente del objetivo (típicamente el aire en el caso de un microscopio óptico),  $\theta$  es  $\frac{1}{2}$  del ángulo apical del cono de luz que va del objeto a la lente del objetivo, y 0,61 es la constante de Abbé (AGAR et al., 1974; ARAI, 1996; BULCOCK, 2000).

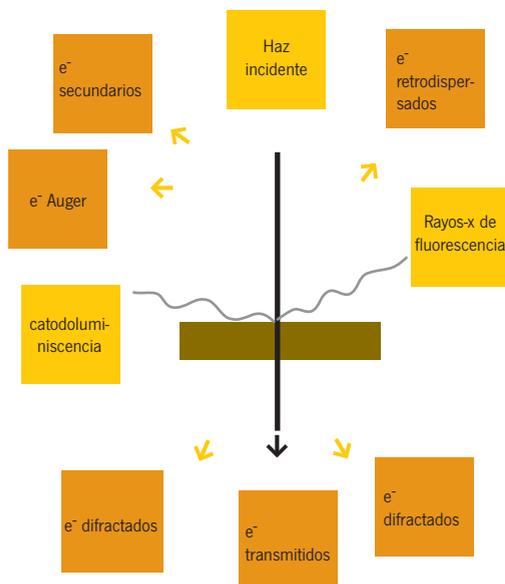
Según la anterior ecuación, cuanto mayor sea la longitud de onda de la radiación electromagnética utilizada como fuente de iluminación en un microscopio, menor será el poder de resolución. El poder de resolución de un microscopio óptico puede aumentarse ligeramente mediante la observación de un objeto inmerso en un líquido de alto índice de refracción. Sin embargo, la gran limitación de este tipo de microscopios es que su poder de resolución para luz blanca (con  $\lambda$  de 300 nm a 700 nm) es de 0,2  $\mu\text{m}$  (200 nm) (ARAI, 1996). Tal valor de  $\delta$  es bastante mayor que el tamaño de muchos de los elementos o características que interesa observar al estudiar materiales ornamentales. Por ejemplo, las partículas de  $\text{Ca(OH)}_2$  de una cal tradicional suelen presentar tamaños cercanos a 50 nm, mientras que los pigmentos de una pintura, con características coloidales, presentan tamaños del orden de 100 nm. Obviamente, tales partículas no pueden ser observadas con el microscopio óptico (su tamaño es inferior al poder de resolución de éste).

En el año 1932, Knoll y Ruska construyeron la primera lente electromagnética capaz de focalizar un haz de electrones (KNOLL & RUSKA, 1932; BULCOCK, 2000). Tal descubrimiento, así como el posterior desarrollo de un nuevo tipo de microscopios que utilizaban como fuente de iluminación un haz de electrones, vino a paliar en gran medida las limitaciones de la microscopía óptica antes señaladas. Tales microscopios se denominaron *electrónicos*.

La longitud de onda de un haz de electrones se relaciona con el voltaje de aceleración (V) al que dicho haz se ve sometido en la columna de un microscopio electrónico mediante la siguiente ecuación:

$$\lambda = (1,5/V)^{1/2} \text{ (en nm)}$$

Para un voltaje de aceleración de 100 kV, la longitud de onda de un haz de electrones será de 0,004 nm. Debido a errores de aberración (esférica) de las lentes



17. Resultado de la interacción de un haz de electrones con una muestra

electrónicas de este tipo de microscopios, el poder de resolución puede llegar típicamente a valores de 1 nm, aunque se pueden alcanzar valores cercanos a 1 Å (AGAR et al., 1974). Tal poder de resolución permite incluso observar átomos. El extraordinario poder de resolución de los microscopios electrónicos, así como su versatilidad, entre otras características que se verán a continuación, han hecho de éstos una de las herramientas más útiles y de mayor aceptación en el mundo de la conservación, donde es necesario efectuar análisis muy detallados de las características de un material ornamental antes (y después) de realizar un determinado tipo de tratamiento, utilizando un mínimo de muestra.

A continuación, se indicará cómo es la interacción de los electrones con la materia, para en apartados sucesivos describir las técnicas de microscopía electrónica más usadas en conservación de materiales ornamentales, presentando ejemplos de sus aplicaciones.

### Interacción de los electrones con la materia

Al impactar una haz de electrones (que viajan a velocidades cercanas a la de la luz y que dependen del voltaje de aceleración al que se vean sometidos) con un sólido, se produce una serie de fenómenos que de forma gráfica se presenta en la figura 17 (LORETTO, 1984; ARAI, 1996). Entre éstos cabría destacar: electrones que al chocar con la capa más superficial del sólido provocan la expulsión de otros electrones, llamados *secundarios* y, en segundo lugar, electrones que son capaces de atravesar el sólido y que se denominan *electrones transmitidos*.

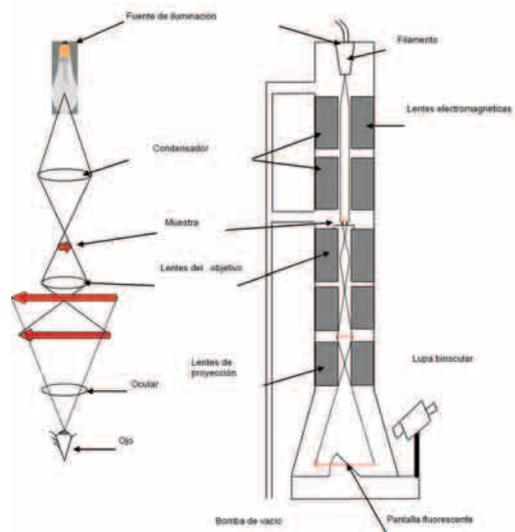
La detección de los primeros (*electrones secundarios*) permite obtener información sobre la topografía del material analizado. La técnica que detecta tales electrones y ofrece imágenes de dicha topografía es la llamada *microscopía electrónica de barrido* (con siglas en inglés SEM). La técnica que detecta los electrones transmitidos es la de *microscopía electrónica de transmisión* (con siglas en inglés TEM).

Además de electrones transmitidos y secundarios, se generan fotones de luz visible (catodoluminiscencia) y de rayos-X. La detección de estos últimos permite efectuar análisis composicionales de una muestra (LORETTO, 1984).

## Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

### Fundamentos y aplicaciones

En la figura 18 se muestra esquemáticamente cómo es un TEM y se compara la trayectoria de los electrones con la sufrida por la luz al atravesar las lentes del objetivo y ocular de un microscopio óptico convencional (ARAI, 1996). En el TEM, la función de las lentes de un microscopio óptico la desempeñan una serie de lentes electromagnéticas. Tales lentes son electroimanes que condensan el haz de electrones (en cierto modo lo refractan, tal y como ocurre con un haz de luz al atravesar una lente convencional) para así focalizarlo sobre la muestra analizada, obteniendo una imagen magnificada de la misma, imagen que es formada por los electrones que logran atravesarla. Los electrones son generados por un filamento incandescente: efecto termoeléctrico o Edison (AGAR et al., 1974). En aparatos más modernos los electrones se generan mediante un sistema de emisión de campo (LORETTO, 1984). La diferencia de potencial entre el filamento (cátodo) y la columna del microscopio (que actúa como ánodo) provoca la aceleración de dichos electrones. Para evitar que se desaceleren al chocar con las moléculas de gas del tubo del microscopio, éste se somete a un alto vacío. Mediante las lentes electromagnéticas se focaliza el haz de e- y se modifica la magnificación variando la fuerza del campo magnético de las mismas.



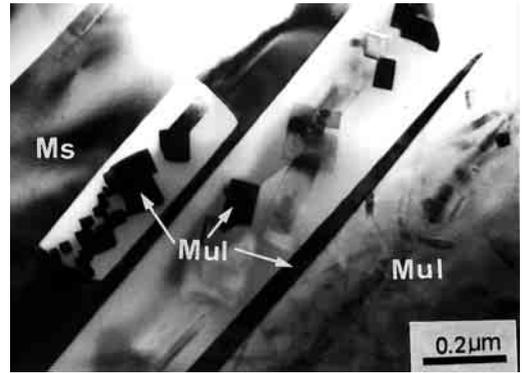
18. Comparación entre la trayectoria de la luz en un microscopio convencional (izquierda) y la trayectoria de los electrones en un TEM (derecha)

Una vez que los electrones atraviesan la muestra, la imagen se proyecta en una pantalla fluorescente. El TEM permite obtener dos tipos de imágenes: *imágenes de contraste de amplitud* y *de contraste de fase* (LORETTO, 1984). Las primeras, también llamadas *imágenes de baja resolución*, informan sobre características texturales de una muestra, tales como morfología y tamaño. La figura 19 muestra un ejemplo de este tipo de imágenes. Las segundas informan además sobre aspectos estructurales (cristalográficos) de los sólidos cristalinos. Un ejemplo de imagen de alta resolución de varios componentes de un ladrillo (mica y mullita) se muestra en la figura 20 (RODRÍGUEZ-NAVARRO et al., 2003).

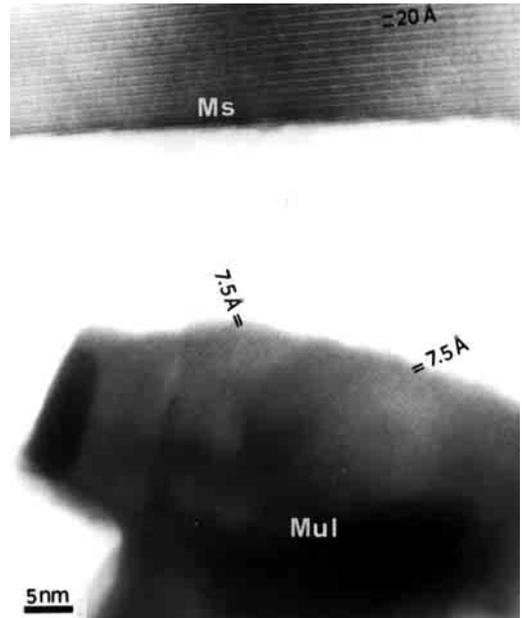
Con el TEM se pueden observar muestras de distinto tipo de materiales ornamentales y de sus productos de alteración (cerámicas, costras de alteración, rocas ornamentales, pigmentos, cales y morteros, entre otros) a magnificaciones de hasta 400.000x (para microscopios que trabajen con voltaje de aceleración de 200 kV). En ocasiones, y trabajando con microscopios de mayores voltajes de aceleración (de hasta 1.000 kV), es posible obtener imágenes de los átomos de una muestra. Sin embargo, tales voltajes de aceleración no se suelen utilizar en el estudio de materiales ornamentales.

Una de las características más relevantes del TEM es que, además de generar imágenes “reales” de una muestra, permite visualizar cortes bidimensionales de la *red recíproca* de un sólido cristalino (PUTNIS, 1992). En términos físicos, la red recíproca de un sólido cristalino es la transformada de Fourier de la imagen real de su estructura atómica. Este tipo de imágenes se produce por la difracción de los electrones al atravesar un sólido con estructura atómica ordenada y periódica (es decir, cristalina). Las imágenes de difracción de electrones (con siglas en inglés SAED) dan información muy precisa sobre la estructura de un cristal y, al igual que la técnica de difracción de rayos X, ayudan en su identificación (LORETTO, 1984). En la figura 21 se muestra una imagen de cristales de  $\text{Ca(OH)}_2$  de una cal hidratada y se incluye su imagen de SAED que presenta los valores *hkl* (índices de Miller) de los planos que generan difracción.

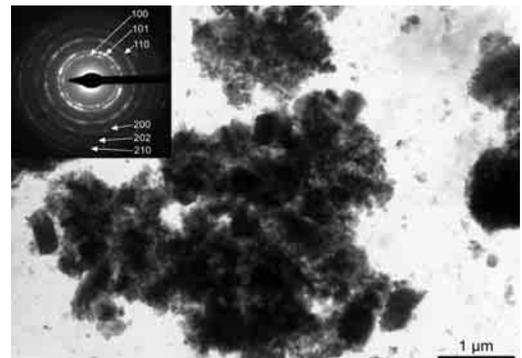
Tal y como se aprecia en la figura 17, la interacción de los  $e^-$  con un sólido genera rayos X de fluorescencia. Dichos rayos X pueden ser detectados y su energía es característica para cada uno de los elementos que componen dicho sólido. Así, su análisis permite deducir la composición de una muestra. Dicho tipo de análisis se



19. Imagen de baja resolución de una pieza cerámica (ladrillo). Se observa la transformación de una mica (Ms) en mullita (Mul). Los cristales de Mul están inmersos en un fundido (vidrio)



20. Imagen de alta resolución de los cristales de mica y mullita de la pieza cerámica de la figura 19. Se aprecian las imágenes de “lattice” tanto de un cristal como del otro. Entre éstos se dispone un material amorfo (casi transparente a los  $e^-$ ) que corresponde al vidrio formado tras la fusión de los cristales de mica (a temperaturas superiores a los 900°C)



21. Imagen de baja resolución de un agregado de cristales de hidróxido cálcico de una cal en polvo. Se incluye la imagen de difracción de electrones en la que se indican los valores *hkl* de las reflexiones principales del  $\text{Ca(OH)}_2$ . Se observa que tales cristales son nanométricos y se disponen en agregados de tamaño micrométrico. Tales cristales se orientan al azar, lo que genera “anillos” de difracción en la imagen de SAED

denomina *análisis espectrométrico de energía de rayos x*, con siglas EDS (o EDX) en inglés.

### Preparación de muestras para su estudio mediante TEM

Hay que destacar que una de las características principales del TEM es que ofrece la posibilidad de estudiar muestras de tamaño micrométrico y nanométrico. De hecho, las muestras analizadas suelen ser de dimensiones muy reducidas: en general menores de 1 mm. Tal característica hace que esta técnica sea mínimamente destructiva, lo que es de suma importancia en el estudio de materiales ornamentales (BULCOCK, 2000).

Existen dos formas de preparar una muestra para su observación al TEM: aros y rejillas. Los aros, generalmente de Cu (aunque pueden ser de otro tipo de metal, como Au o Pt), son circulares, de 3 mm de diámetro y con un hueco en el centro de un tamaño cercano a 1 mm de diámetro (figura 22). Los aros se emplean cuando la muestra a estudiar se ha preparado previamente como lámina delgada (sin cubrir). Dichos aros se pegan sobre la zona a estudiar y, una vez seco el pegamento que los une a la muestra, se arrancan (junto con la muestra) y ésta se adelgaza mediante bombardeo iónico (GOODHEW, 1985). Si las muestras son pulverulentas (por ejemplo, un pigmento o una cal), se utilizan las rejillas. Éstas son de Cu generalmente y, tal y como se muestra en la figura 22, tienen forma de disco con el interior en forma de rejilla o tamiz. La muestra pulverulenta se deposita en dicha rejilla una vez dispersada en alcohol. Las partículas de la muestra se adhieren a la película de carbón (o de Fombar) de dicha rejilla.

## Microscopía electrónica de barrido

### Fundamentos y aplicaciones

Los electrones que saltan de la muestra al chocar el haz incidente con ésta se denominan *electrones secundarios* (figura 17). Al salir desde los niveles más superficiales de dicha muestra, su detección permite obtener información precisa sobre la topografía de la misma. Basándose en este fenómeno, Von Ardenne construyó en 1938 un microscopio electrónico al que añadió un sistema que permitía variar periódicamente la dirección del haz de electrones, por lo que se podía “rastrear” o “barrer” la superficie de una muestra 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 & SEBASTIÁN, 1992; CAZALLA et al., 2000; CULTRONE et al., 2001) y para el análisis de los procesos de corrosión de metales (NIEUWENHUYSEN, 1984). Con un SEM es posible observar la morfología de los distintos tipos de muestras antes indicados, con aumentos de hasta 100.000x (para voltajes de aceleración de 30 kV).

Si se compara con la técnica de microscopía de luz polarizada, el SEM presenta, entre otras, las siguientes ventajas: elevada resolución, excepcional profundidad de foco y compatibilidad con técnicas de análisis espectrométrico (EDX). Sin embargo, al estudiar un problema de conservación de material ornamental y dado la naturaleza de los mismos, así como las características ambientales 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: 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). 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. Tales limitaciones han sido solventadas mediante el desarrollo de una nueva gama de microscopios de barrido, denominados ambientales (con siglas en inglés ESEM). De hecho, la aparición del ESEM ha ampliado enormemente las posibilidades de análisis por microscopía electrónica de muestras ornamentales (RODRÍGUEZ-NAVARRO, 1996).

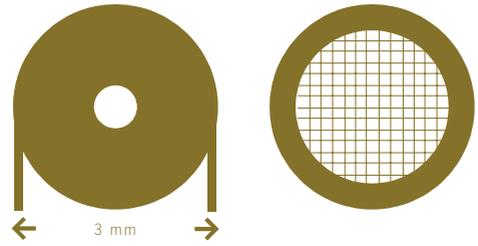
La figura 23 muestra un esquema de la columna de un ESEM. Al igual que en el TEM, el haz de electrones generado por un filamento se condensa y focaliza mediante una serie de lentes electromagnéticas. Sin embargo, en el SEM o el ESEM, el haz focalizado es desviado mediante una bobina. Tal haz oscila periódicamente sobre la superficie de la muestra, de tal forma que es posible “barrerla”, obteniendo información topográfica de un área amplia de la misma.

En un ESEM, a diferencia del SEM convencional, se puede variar la presión en la cámara portamuestras introduciendo un gas (generalmente vapor de agua). Así, es posible provocar fenómenos de condensación y evaporación, por lo que se pueden simular *in situ* procesos de alteración a los que un material ornamental se ve expuesto. Estos procesos se estudian a gran magnificación, lo que amplía enormemente las posibilidades de este tipo de microscopios electrónicos en el campo de la conservación. Además, no es necesario cubrir la muestra con un material conductor, lo que hace que esta técnica no sea destructiva (por ejemplo, es posible estudiar una pieza cerámica o una joya sin tener que tomar una muestra de la misma: tan sólo hay que introducirlas tal cual en la cámara portamuestras).

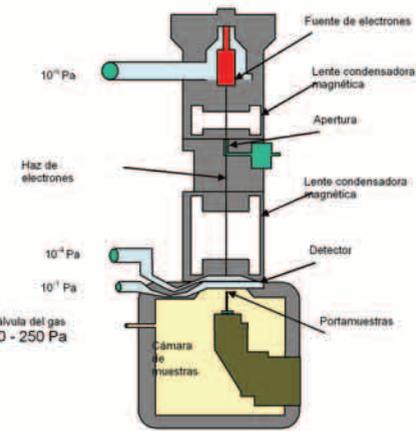
Con el ESEM es posible estudiar procesos dinámicos a gran magnificación. Procesos tales como fenómenos de corrosión, ciclos de humedad-sequedad, acción de solventes, problemas de succión y penetración capilar, cristalización de sales, ciclos de fusión y solidificación, secado de capas pictóricas, ciclos 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).

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 sonda electrónica, con la ventaja de que los análisis se pueden efectuar en muestras sin metalizar (BOWER et al., 1994).

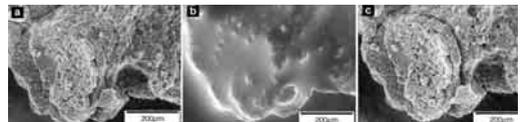
Como ejemplo de las posibilidades del ESEM en el estudio de materiales ornamentales, en la figura 24 se muestra una secuencia de imágenes de la hidratación de una roca caliza porosa que contiene sales (sulfato



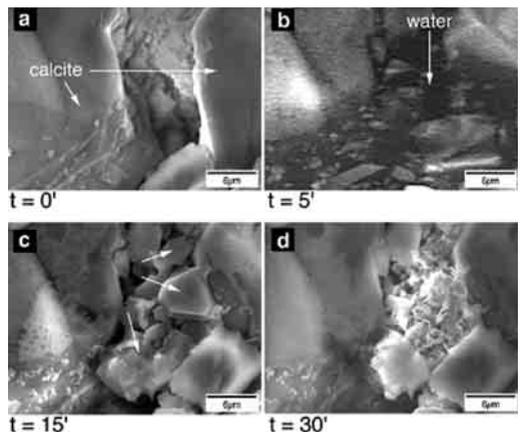
22. Aro (izqda.) y rejilla (dcha.) para muestras de TEM



23. Esquema de un ESEM. En este tipo de SEM es posible variar la presión en la columna del microscopio, de forma que ésta sea muy cercana a la atmosférica en la cámara portamuestras (tomado de Rodríguez-Navarro & Doehne, 1999)



24. Secuencia de imágenes de ESEM del proceso de hidratación (a-b) y secado (b-c) de una muestra de caliza oolítica contaminada por sales de sulfato sódico. La presión generada por la cristalización de estas sales provoca la rotura de parte de la muestra (c). Tomado de Rodríguez-Navarro et al. (2000)



25. Secuencia del proceso de disolución (a-b), precipitación (c), y deshidratación (d) de cristales de sulfato sódico en los poros de una roca caliza a medida que transcurre el tiempo (tomado de Rodríguez-Navarro & Doehne, 1999)

sódico). Se aprecia que tal fenómeno ocasiona procesos de cristalización de sales que generan daños irreversibles en dicho material (RODRÍGUEZ-NAVARRO et al., 2000). En la figura 25 se muestran detalles de la cristalización y deshidratación de cristales de mirabillita (sulfato sódico decahidratado) formados en los poros de dicha roca ornamental (RODRÍGUEZ-NAVARRO & DOEHNE, 1999).

Preparación de muestras para su estudio mediante SEM o ESEM

En términos generales, tanto el SEM como el ESEM requieren una mínima cantidad de muestra para efectuar análisis texturales y/o composicionales. Unas pocas partículas de tamaño milimétrico son más que suficientes para este tipo de análisis. Tales tamaños, además, aseguran que el método es mínimamente destructivo. Sin embargo, en algunos casos puntuales será necesario preparar muestras de mayores dimensiones.

Por ejemplo, si se desea estudiar las características del sistema poroso de una roca ornamental, idealmente, será necesario utilizar muestras de unos  $0,5 \text{ cm}^3$ . En este caso, una muestra de mayores dimensiones asegura que los datos obtenidos (al estudiar una superficie más representativa del conjunto de la roca ornamental) sean más precisos. Otra posibilidad para obtener una adecuada representatividad es estudiar muestras más pequeñas (de 1 mm), efectuando análisis en un número elevado de las mismas (generalmente, un mínimo de tres).

En un SEM convencional, las muestras, una vez pegadas al portamuestras (con forma de seta), se metalizan con Au o con C, antes de introducir las en el SEM. Típicamente, una muestra se metaliza con Au para estudiar en detalle aspectos texturales a elevada magnificación. Por el contrario, si lo que se pretende es obtener datos composicionales (EDX), las muestras deben metalizarse con C.

En el caso del ESEM, el tamaño de las muestras viene limitado por las dimensiones de la cámara portamuestras. Con un ESEM se pueden observar objetos de hasta  $20 \times 20 \times 20 \text{ cm}$ . Sin embargo, lo habitual es trabajar con muestras de tamaño milimétrico. Por otro lado, las muestras que se estudian con el ESEM no necesitan ningún tipo de metalizado previo a su observación, tal y como se ha indicado anteriormente. En ocasiones (análisis dinámicos), se pueden estudiar muestras líquidas o

suspensiones, depositándolas en contenedores de acero especiales con forma de cubeta cilíndrica de unos pocos mm de diámetro. Si se efectúan análisis de los cambios sufridos por una muestra al calentarla (desde  $-50 \text{ }^\circ\text{C}$  hasta  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ ) o enfriarla, el portamuestras será de tipo cerámico<sup>1</sup>.

## Análisis físico-mecánicos<sup>vii</sup>

Las propiedades físico mecánicas de los materiales pétreos naturales son parámetros intrínsecos del material, que permiten poner de manifiesto su grado de durabilidad, en un determinado ambiente, al ser sometidos a una serie de fenómenos de alteración conocidos a priori. Dentro de este grupo se incluyen la porosidad/distribución del tamaño de poro, propiedades hídricas, propiedades mecánicas.

### Porosidad

Las rocas naturales son agregados de minerales dispuestos de tal manera que entre ellos se genera una serie de espacios vacíos. Estos espacios constituyen la porosidad, que se define como el porcentaje en volumen de espacios vacíos que presenta el material respecto a su volumen total. Pueden aparecer como poros y fisuras, constituyendo uno de los componentes más importantes en las rocas desde el punto de vista de su comportamiento físico, jugando un papel importante en el proceso de degradación química, cuando éstos están intercomunicados. En este caso, más que la cantidad de poros, influye su forma, tamaño y distribución.

La porosidad total es un dato importante, pero no es decisivo para establecer el comportamiento del material frente a los agentes de alteración; los aspectos que realmente condicionan su comportamiento son el tamaño y geometría.

En relación con el tamaño, en la bibliografía se encuentran clasificaciones en función del rango que viene definido por la resolución que nos dan las distintas técnicas de análisis empleadas para su estudio (tabla 6).

En el caso de la geometría, la clasificación más extendida y utilizada es la de Choquette y Pray (1970) (tabla 7) que tiene en consideración los tipos básicos de porosidad, origen de la misma, tamaño, forma y abundancia de los poros.

## Objetivos

El estudio de la porosidad tiene como objetivo determinar cuántos poros son (volumen poroso) y cómo son (sistema poroso) (tabla 8). Al ser la roca un medio continuo y tridimensional, el sistema poroso resulta complejo y difícil de observar, describir y cuantificar.

Su estudio incluye los modelos del sistema poroso (poros, accesos y medios figurados), elementos cuantificables (volumen de espacios vacíos, tamaño, forma, grado de comunicación y distribución) y tipos de espacios vacíos (origen genético y connotación morfológica).

## Campo de aplicación

El interés de estudio de la porosidad en la piedra natural se centra en los siguientes aspectos según Rodríguez Navarro (1996, 2003):

- \* La porosidad pone en contacto el interior de cada componente mineralógico y textural con el exterior.
- \* Actúa como vía de transporte de fluidos (agua con sales) controlando la dinámica de los procesos de alteración tanto físicos como químicos (MONTOTO, 1983; ESBERT et al., 1984 y ALONSO, 1986) (WARDLAW, 1976).
- \* En gran medida condiciona otra serie de características petrofísicas en el material como son su dureza,

resistencia mecánica, permeabilidad, conductividad, etc. (TORRACA, 1988; STRAMBOLOV, 1976).

- \* Puede venir dada en forma de poros (intragranular, intergranular, matricial, intercrystalina, móldica y vascular) o fisuras (intragranular, borde de grano y transgranular).

La aplicación de las distintas técnicas de análisis permite determinar el volumen total de poros existentes en el material y algunas de ellas permiten conocer el denominado *espectro de porosidad*, que refleja la distribución por tamaño de los poros. Ninguna técnica por sí sola nos da toda la información, por lo que es interesante utilizar el máximo número de técnicas para obtener una información lo más completa posible.

## Técnicas de análisis recomendadas

En la actualidad existe un amplio número de técnicas de estudio; las más útiles son las de tipo indirecto, que se basan en la impregnación, succión capilar de agua, adsorción de gases e inyección de mercurio. Como complemento a estas técnicas se utilizan otras llamadas directas.

En la figura 26 se indican las técnicas habitualmente más utilizadas en la caracterización del sistema poroso.

### 1) Métodos directos

Estos métodos se basan en la observación visual de la porosidad mediante el empleo de la microscopía óptica y electrónica.

**Tabla 6. Clasificaciones de tamaño por rango según distintos autores**

AUTORES	TÉCNICA DE ANÁLISIS	TAMAÑO (RADIO DE POROS)		
		Macroporos	Mesoporos	Microporos
Choquette & Pray (1970)	Petrología sedimentaria	Megaporos 262 mm-60 µm		< 60-0,1 µm
IUPAC (1976) Russell (1927)	Quimiadsorción y catalisis	> 5 nm	2 nm < radio < 5 nm	< 2 nm
Asthurst & Dimes (1977) y otros	Microscopía óptica	> 2,5 µm	-	< 2,5 µm
Pellerín (1980), Ordaz & Esbert (1985) y otros	Porosimetría de mercurio	> 7,5 µm	-	< 7,5 µm
Prevosteau, Ragot y Sima (1970)		> 7,5 µm	-	7,5-0,03 µm infraporosidad < 03 µm

**Tabla 7. Geometría de los poros según Choquette and Pray (1970)**

Poros como elementos de fábrica	Origen
Intergranular	Original o deposicional
Intragranular	Dentro de un grano mineral
Intercristalina	Entre cristales
Móldica	Originada en la diagénesis por disolución de bioclastos
Menestral	De pequeño tamaño originados por etapas o procesos de desecación
Shelter	Cavidades formadas bajo grandes clastos
Framework	Causada por crecimientos de organismos constructores
Porosidad superpuesta a los elementos de fábrica	
Fractura	Asociadas a fenómenos tectónicos
Channet	Canales de percolación ligados a fenómenos kársticos a pequeña escala
Vug	Formados por la percolación de aguas ricas en CO <sub>2</sub> de tamaño > 1/16 mm
Caverna	De origen kársticos de escala métrica
Estirolitos	Fracturas a gran escala
Poros que se pueden o no superponer a los elementos de fábrica	
Breccia	Fractura a gran escala
Boeing	Debida a actividad orgánica
Burrow	Debida a actividad orgánica
Shinkage	Debida a procesos de desecación

**Tabla 8. Análisis del sistema poroso**

MODELOS POROSOS		ELEMENTOS DEL SISTEMA POROSO				TIPOS DE PORO
		Volumen	Tamaño	Forma	Grado comunicación	
<b>Sistema poroso</b>	Poros	< 8% baja	< 60 µm microporo	Equidimensional	Variable	Intergranulares Intragranulares Matriciales Intercristalinos Móldicos Vasculares
		8-16% media	60 µm-4 mm mesoporo			
		> 16% < alta	> 4 mm macroporo			
	Accesos		< 0,75 microporo			
			> 0,75 macroporo			
<b>Sistema fisural</b>	Longitud	< 1,5% baja	< 100 µm micro	Planares	Elevada	Intragranulares Borde de grano Transgranulares
		> 1,5% alta	> 100 µm			
	Espesor		< 1 µm microfisuras			
			> 1µm fisuras			

**\* Microscopía óptica y microscopía electrónica**

La microscopía óptica permite, en una sección bidimensional, la observación del sistema poroso y la cuantificación del área de cada tipo de poro para el rango de tamaños comprendido entre 2,5-10.000 µm. Fue puesta a punto por Fitzner (1987), Fitzner & Kownatzki (1989), obteniendo resultados muy satisfactorios al correlacionar los datos con otras técnicas como porosi-

metría de mercurio, adsorción de nitrógeno y saturación de agua al vacío.

Presenta los siguientes limitaciones: no cuantifica poros de tamaño < 2 µm y se necesita realizar gran número de medidas, sobre múltiples láminas delgadas, para que los resultados puedan ser representativos a gran escala.

La microscopía electrónica permite la observación directa del sistema poroso, en secciones tridimensionales, para un rango de tamaño comprendido entre 0,1-500  $\mu\text{m}$ . La limitación de esta técnica está en la escala a la que se trabaja, mucho más pequeña que la anterior.

Ambas técnicas se auxilian del análisis digital de imágenes, que permite cuantificar con exactitud la forma y dimensión de los poros mediante la adquisición de imágenes digitalizadas. La impregnación con resinas coloreadas o fluorescentes (tabla 9) de la muestra permite discriminar entre los poros y la matriz o cualquier otro componente petrográfico.

• Microscopía confocal laser

Permite observar de forma directa la estructura porosa de distintos tipos de materiales mediante la impregnación en el sólido poroso de una resina (epoxídica) dopada con una sustancia fluorescente a la luz del láser. Se puede tomar imágenes tridimensionales de material haciendo distintos cortes sobre la misma estructura, lo que permite observar la geometría de los poros y su distribución (RODRÍGUEZ NAVARRO, 2003).

2) Métodos indirectos

Estos métodos permiten obtener información indirecta de la porosidad mediante la determinación de las pro-



iedades físico-químicas de un fluido (líquido o gas) o una radiación al entrar en contacto con el material a través de sus poros. Entre estas técnicas destacan:

- Absorción forzada de agua a vacío. Densidad real y aparente

Este método permite conocer el contenido máximo de agua que es capaz de retener una roca. A partir de la absorción de agua al vacío se determina la masa saturada ( $M_s$ ), contenido en agua en saturación ( $W_s$ ) y grado de saturación ( $S_s$ ).

Para su descripción se han tomado de referencia las siguientes normas: UNE-EN 1936/99, Rilem: Comisión 25-PEM. Este ensayo también se denomina absorción de agua al vacío y contenido en agua en saturación.

Procedimiento. Se parte de 3 a 6 probetas de forma cilíndrica, cúbica o prismática, con un volumen mínimo de 25 ml, que se sumergen en un tanque de inmersión en función de las condiciones del ensayo (inmersión en agua en ebullición, inmersión al vacío e inmersión en agua a presión elevada). Después de secarlas a  $70\text{ }^\circ\text{C} \pm 5$ , hasta masa constante, las probetas se pesan y se colocan en un recipiente de vacío durante  $24 \pm 2$  horas para eliminar el aire en los poros abiertos. Pasado este tiempo se introduce lentamente agua desmineralizada, a  $20\text{ }^\circ\text{C}$  de temperatura, de tal manera que pasados 15 minutos las probetas estén totalmente cubiertas, manteniendo la misma presión hasta pasados  $24\text{ h} \pm 2\text{ h}$ . Después de este tiempo, se restablece la presión atmosférica, se dejan las probetas bajo el agua otras  $24\text{ h} \pm 2\text{ h}$  y se pesa, determinando la pesada hidrostática y, por último, se seca la probeta con un paño húmedo y se determina la masa saturada. Los parámetros que se determinan son los siguientes:

Porosidad abierta:

$$n_0(\%) = \frac{M_s - M_0}{M_s - M_h} \times 100$$

Densidad aparente:

$$d_{ap} = \frac{M_0}{M_s - M_h} \left( \text{g} / \text{cm}^3 \right)$$

Contenido de agua a saturación:

$$W_s = \frac{M_s - M_0}{M_0} \times 100$$

**Tabla 9. Métodos de impregnación**

MÉTODOS DE IMPREGNACIÓN	PROCEDIMIENTO	RANGO DE ESTUDIO
<b>Exclusión cromatográfica</b> (Halsiz, Vogtel, 1978)	Penetración forzada bajo presión de 10 Mpa de un líquido cromatográfico en la muestra y la observación posterior con luz ultravioleta. Se correlaciona con otros métodos, por ejemplo porosimetría de mercurio	Micro e infraporosidad (0,4-0,0001 μm)
<b>Luminiscencia cinética</b> (Zakharov, Grishaeva, Aleskovskic, 1975)	Penetración forzada de un líquido luminiscente (tryplaflavia), cuya luminiscencia se extingue por reacción con el oxígeno	Micro e infraporo
<b>Impregnación con sustancias fluorescentes</b> (Montoto, et al., 1987)	Penetración forzada de sustancias luminiscentes, con posterior observación con el microscopio y tratamiento digital de imágenes	
<b>Inmersión en líquido de baja viscosidad</b> (Kuz'min, Postnikov, 1969)	Utilizan diversos tipos de líquidos, tales como xileno, tetracloruro de carbono, solo o mezclado con hexadecano. Se cuantifica, por pesado, el líquido penetrado	Analiza microporos
<b>Análisis "pore cast"</b> (Pittman & Duschatko, 1970)	Con la impregnación de una resina plástica en el material y posterior disolución de la roca, nos queda la impronta del sistema poroso. Según distintas secciones, nos permite obtener una información interesante (forma, tamaño y interconexión) del sistema poroso	Analiza microporos

Donde  $M_0$  corresponde al peso seco,  $M_h$  al peso saturado sumergido (pesada hidrostática) y  $M_s$  al peso saturado al aire.

**\* Método de succión**

Este método permite determinar el diámetro, volumen y distribución del tamaño de los poros en base a la determinación del agua retenida por el material bajo la aplicación de diferentes presiones de succión ( $pF$ ). La succión se mide como altura y representa la presión negativa que retiene el agua en los poros. A medida que la roca se seca, el agua se confina por succión capilar en poros cada vez de menor tamaño. Esta presión varía de forma continua con el grado de humedad de la muestra desde cero (para materiales saturados en agua) hasta miles de cm en agua (para materiales secos), por eso se utiliza escala logarítmica:

$$pF = Lg_{10} h$$

Donde h es:

$$h = \frac{2\sigma \cos\theta}{\rho g r}$$

Siendo  $\rho$  densidad,  $\sigma$  tensión superficial,  $\theta$  ángulo de contacto,  $r$  radio y  $g$  gravedad

$$h = \frac{Rt}{Mg} \lg \frac{\varphi}{100}$$

Donde  $R$  es la constante de gases,  $t$  temperatura,  $\varphi$  humedad relativa,  $M$  peso molecular de agua y  $h$  succión expresada en  $cm^3$  de agua.

Existen tres métodos según la normativa Rilem 25 PEM (tabla 10). Estos métodos permiten determinar la distribución cuantitativa del volumen de poros para diámetro comprendido entre 0,0003-3000 μm (amplio rango de aplicación). Además, aunque son métodos menos rápidos, necesitan aparatos relativamente sencillos y pocos costosos.

Procedimiento. Se parte de un mínimo de dos muestras para ensayar de forma discoidal 2 a 3 cm de diámetro y 0,3 a 0,5 cm de altura, para el método de la placa, y 4-5 cm de diámetro para el resto de los métodos. Las muestras se secan en una estufa a  $105 \text{ }^\circ\text{C} \pm 5$  hasta masa constante y posteriormente se introducen en los

distintos dispositivos, donde se les hace el vacío y se les somete a las condiciones de presión indicadas en la tabla 10.

Resultados. La curva de succión refleja la relación entre el valor del contenido en humedad y pF (presiones de succión). El tamaño de poro de máximo diámetro para una succión determinada se calcula según la siguiente expresión matemática:

$$d = \frac{4\sigma \cos \theta}{\rho g h} \times 10^6$$

Donde  $\sigma$  corresponde a la tensión superficial (N/m),  $\rho$  es la densidad del agua,  $\theta$  el ángulo de contacto,  $g$  la gravedad y  $h$  la succión.

Los resultados se representan gráficamente en un eje cartesiano; en abscisas, el tamaño de poro (a escala semilogarítmica) y, en ordenadas, el tanto por ciento de volumen de poros.

La succión pF (en  $\text{cm}^3$  de agua) y el tamaño de poro máximo de acceso correlativo se pueden obtener usando unas tablas normalizadas cuyos valores varían en función del método de succión.

#### \* Adsorción de $\text{N}_2$ : Bet

Es una técnica que permite medir la cantidad de gas o vapor absorbida por un sólido poroso en función de la presión a temperatura constante. A través de ella se obtiene la denominada *isoterma de adsorción*. Existen dos técnicas fundamentales para su determinación: por gravimetría, que evalúa la masa del fluido adsorbido con una balanza electromagnética, y por volumetría, que determina la adsorción de un gas conociendo el volumen adsorbido a diferencias de presión.

Con esta técnica se puede emplear un número importante de gases como adsorbato; sin embargo, es con el  $\text{N}_2$  con el que se obtienen resultados más satisfactorios. 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 según Everett, 1958).

$$RTLn \frac{P}{P_0} = \frac{2V_\gamma \cos \theta}{r}$$

Donde  $\theta$  es el ángulo de contacto,  $\gamma$  la tensión interfacial,  $p/p_0$  la variación de presión y  $r$  el radio de poro.

Si en esta ecuación consideramos constante  $\theta$  y  $\gamma$ , la  $p/p_0$  va a estar en función de  $r$ . La curva de isoterma de adsorción representa la variación de presión ( $p/p_0$ ) 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.

Esta técnica permite determinar el volumen de poros de un rango de tamaños comprendido entre 2 nm y 50 nm (microporos, según Russell, 1927, y mesoporos, IUP).

#### \* Picnometría de He

El helio es un gas con un tamaño molecular muy pequeño que al ponerse en contacto con un sólido poroso permite ocupar todos los huecos del mismo y por tanto darnos unos valores de porosidad lo más exactos posibles.

Procedimiento. Partimos de una cámara de volumen conocido, conectada a otra cámara de volumen también conocido. Estando las dos cámaras vacías se comienza a introducir He en una de ellas (a presión y temperatura constante). Una vez conectadas ambas cámaras se determina la presión del mismo ( $P_1$ ). Posteriormente se introduce una muestra en una de las cámaras y se hace el vacío ( $10^{-4}$  torr) en ambas. Por último se introduce el He en la cámara vacía y se ponen en contacto con la otra cámara, controlándose 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). Como se conoce previamente el volumen total, la diferencia ( $V_{\text{total}} - V_{\text{seco}}$ ) nos está dando la porosidad total del material.

#### \* Difracción de rayos X de bajo ángulo

El método consiste en someter el material a una radiación de rayos X de bajo ángulo ( $< 2^\circ$ ). Este haz de rayos X produce una difracción en determinadas direcciones, cuya intensidad permite obtener conclusiones sobre el nivel de compactación y porosidad del material. Este método permite medir poros con un rango de tamaño comprendido entre 0,5-50 nm.

**Tabla 10. Métodos de succión**

MÉTODOS DE SUCCIÓN	SUCCIÓN/CONTENIDO AGUA-(PF) TEMPERATURA 21 °C	RANGO DE TAMAÑO
Método de la placa	0 y 3 a	2,973 $\mu\text{m}$ y 2,95 $\mu\text{m}$
Método de la membrana de presión	3 y 4,5	2,95 y 0,19 $\mu\text{m}$
Método del desecador al vacío	4,5 y 7	0,009 a 0,0003 $\mu\text{m}$

**\* Porosimetría de Hg**

La porosimetría de mercurio es uno de los métodos más utilizados para el estudio del sistema poroso. Esta técnica se fundamenta en la inyección isotérmica o isobárica de mercurio, aprovechando la elevada tensión superficial de esta sustancia.

Cuando se tiene un tubo capilar de radio ( $r$ ) en contacto con un líquido que no moja, la presión que es necesario ejercer para que puedan ser invadidos capilares de dicho radio viene dada por la siguiente ecuación (Young-Laplace):

$$\Delta P = \sigma \left[ \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right]$$

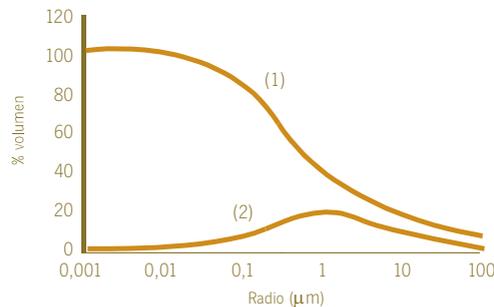
Donde  $\Delta P$  es la diferencia de presiones entre la cara cóncava y convexa de la gota de Hg,  $\sigma$  la tensión superficial, y  $R_1, R_2$  corresponde a los radios de la gota de Hg.

Si la gota fuese esférica, como  $R$  es igual a:

$$R = \frac{r}{\cos \theta}$$

La ecuación que obtenemos es la de Washburn:

$$\Delta P = \frac{2\sigma \cos \theta}{r}$$



27. Curva de intrusión de mercurio: (1) acumulada, (2) no acumulada

Como  $\sigma_{\text{Hg}}$  es 480 dinas/cm<sup>2</sup> a 20-25 °C y el  $\theta$  es 140°, la expresión de Washburn queda reducida a la siguiente expresión para el caso del Hg, permitiendo conocer el radio de poro en función de la presión.

$$\Delta P = \frac{7,5}{r} (\text{dinas} / \text{cm}^3)$$

Procedimiento. Según describe la norma Normal 4/80, se parte de una muestra de forma cilíndrica de tamaño superior a 3,15 mm secada en una estufa a  $60 \pm 5$  °C que posteriormente se deja enfriar. El método experimental requiere la previa “evacuación” de la muestra sólida y la posterior “presurización” para forzar la entrada de Hg en el interior de los poros. El procedimiento debe controlar de manera automática la presión aplicada y el volumen de Hg introducido para cada valor de presión ejercida. Una vez alcanzada la presión máxima, se realiza la operación contraria, obteniéndose así la curva de intrusión-extrusión de Hg (figura 27). El Hg sale por poros más pequeños de los que entró; una vez finalizado el ciclo, siempre queda algún mercurio retenido por la muestra, impidiendo que el ciclo se cierre totalmente.

Esta técnica ayudada por programas de cálculo permite conocer el valor máximo de la última penetración del mercurio (porosidad abierta total), la distribución del volumen de poros de un sólido por unidad de intervalo de radio, la distribución de la superficie de poro frente a la misma magnitud y los porosímetros más avanzados pueden medir de forma automática poros de tamaño inferior a 18 Å. Para tamaños inferiores se recomienda utilizar otras técnicas, por ejemplo picnometría de He.

Las limitaciones de esta técnica son de dos tipos: mecánicas y físicas. Entre las primeras, teniendo en cuenta que las presiones máximas que soporta son de 3000 kg/m<sup>2</sup>, el tamaño mínimo de poro al que se puede acceder es de 37,5 Å. En cuanto a las limitaciones físicas, están relacio-

nadas con el valor máximo de poro que puede medir de 7,5  $\mu\text{m}$  a presión atmosférica. Van Brakel et al. (1981) señala que la presencia de poros de grandes dimensiones pasa inadvertida para esta técnica debido a la existencia de una presión mínima que impide su llenado.

Sin embargo la mayor limitación es debida a la compleja simetría del sistema poroso de la mayoría de los sólidos naturales. En primer lugar, no existe ninguna roca que tenga sus poros de forma cilíndrica y, por otra parte, son frecuentes los poros tipo “ink-Bottle” o cuello de botella en este tipo de material, aspecto que esta técnica no permite detectar.

## Propiedades hídricas

El agua es uno de los agentes de degradación más importantes que afectan a los materiales pétreos, ya que es en gran parte responsable de la disminución de las propiedades mecánicas, del riesgo de congelación, la proliferación de microorganismos, la migración de sales y agentes de deterioro en los materiales.

El contenido en agua de un material pétreo depende de las condiciones medioambientales del entorno y puede proceder de distintas fuentes: humedad atmosférica, agua de precipitación, agua procedente de salpicaduras, agua del subsuelo (ascenso capilar del agua en muros de sótanos y plantas bajas), filtraciones de conducciones rotas y humedad de construcción. Este agua puede estar como:

- Agua de constitución. Agua que reacciona químicamente con el sólido y está en función de las características del ambiente y de las condiciones de cristalización de cada especie mineral.

- Agua de adsorción. Se trata de agua ligada a la superficie de los cuerpos cristalinos y está relacionada con la superficie específica que poseen los materiales porosos.

- Agua capilar. En un ambiente saturado en vapor de agua (humedad relativa > 98%), la roca a través de sus poros de tamaño capilar experimenta fenómenos de condensación capilar. Todos estos poros capilares son rápidamente saturados de agua, hablándose entonces de absorción capilar.

- Agua gravitacional. Este agua puede moverse dentro del medio poroso de acuerdo con las fuerzas que actúan sobre ella (gravedad, presiones externas, etc.), siendo común en la naturaleza el movimiento descendente. En ambientes muy húmedos y en relación con características específicas de los sólidos absorbentes, la absorción de vapor de agua puede dar lugar a nuevos fenómenos como son la solvatación, fenómeno característico de algunos sólidos iónicos (ciertas sales) que pueden absorber vapor de agua y pasar de estado anhidro al hidratado, continuando la absorción hasta total disolución del mismo e hinchamiento; fenómeno característico de los materiales arcillosos, donde la absorción puede proseguir indefinidamente hasta dispersión coloidal.

**Tabla 11. Rango de tamaños de poros**

TAMAÑOS ( $\mu\text{m}$ )										
< 0,005	0,005-0,1	0,1-0,2	0,2-0,4	0,4-0,6	0,6-0,8	0,8-1	1-2	2-4	4-10	> 10

**Tabla 12. Ensayos para determinar las propiedades hídricas**

ENSAYOS	NORMAS DE REFERENCIA
Coefficiente de saturación	Rilem 25 PEM test nº II. 1
Permeabilidad al vapor de agua	Normal 21/85; Rilem 25 PEM test nº II.2
Absorción de agua a baja presión	Rilem 25 PEM test nº II. 3 y 4 y Normal 44/93
Absorción libre de agua por inmersión total	UNE-EN 13755/02; UNE-EN 772-11:2001; Normal 7/81, Normal 7/81
Absorción de agua por capilaridad, succión capilar, ascenso capilar	UNE-EN 1925/99; UNE-EN 772-11:2001. - Normal 11/85 (Sustituida por UNI 10859), Rilem 25 PEM test II nº 6
Desorción libre de agua, evaporación	Rilem 25 PEM test nº II.5
Absorción de gotas: tiempo y ángulo de contacto	Normal 33/89, Rilem 25 PEM test II.8
Expansión hídrica	Rilem 25 PEM test nº 7

Las propiedades hídras de los materiales sólidos pueden ser consideradas bajo dos puntos de vista: cantidad de agua retenida y movilidad del agua frente a las fases sólidas, aspecto que se puede cuantificar por la variación del grado de saturación respecto al tiempo que experimenta el material.

El contenido en agua máximo que un material puede contener equivale a la porosidad total abierta. Cada material presenta el llamado contenido de agua crítico, por encima del cual en el material tiene lugar la transferencia de agua líquida. Por otra parte, la pérdida de agua o velocidad de secado del material pétreo depende de la temperatura y humedad relativa y es independiente de las propiedades del material (VILLEGAS, 1989).

### Objetivos y campo de aplicación

El estudio del comportamiento hídrico de los materiales pétreos naturales resulta de gran interés por varias razones. El agua es uno de los agentes de degradación más importantes que afectan a la durabilidad de los materiales siendo una vía importante de transporte de agentes de deterioro, además de un factor de alteración por sí misma, por lo que es indispensable conocer la dinámica del movimiento del agua en el seno poroso de estos materiales. En este sentido cabe destacar su relación con la mayor o menor dificultad que presenta la extracción del agua de las rocas y, en consecuencia, el grado de secado que éstas pueden alcanzar y el número de ciclos a los que se ven sometidas. Parece existir una relación más o menos continua de la estructura que presentan las moléculas de agua adsorbida a medida que van cubriendo el sólido, así se pasa de una absorción química a la física y finalmente la condensación capilar.

Paralelamente, las propiedades del agua retenida por el sólido van variando en relación con los siguientes parámetros:

- El tamaño de los poros. Al disminuir el tamaño, la presencia de agua aumenta, comenzando a presentarse a partir de  $0,1\mu\text{m}$ .
- Grado de saturación.
- La presión de vapor en el equilibrio. No es lo mismo para un proceso de absorción que de desorción.
- Origen del agua. No es igual agua procedente de succión capilar que agua de condensación capilar.

### Ensayos recomendados

Existen cinco tipos de interacción física del agua con los materiales: absorción capilar, absorción de vapor de agua (hidroscopia), absorción de agua por inmersión total, desorción de agua por secado o evaporación y permeabilidad al vapor de agua. Otro tipo de interacción es medible por la evolución del tamaño expansivo. En la determinación del comportamiento hídrico de los materiales se emplea una serie de ensayos (tabla 12) que permite conocer el contenido en humedad, grado de saturación y capacidad que tiene el material para absorber o perder agua.

Actualmente existe un sistema instrumental Acuasor, patentado por la Universidad de Cádiz, que se utiliza para la realización de estos ensayos. Este sistema representa importantes avances en el desarrollo de este tipo de medidas, pues elimina o minimiza diversas fuentes de error de la metodología normalizada. La cantidad de datos que permite obtener al tratarse de un sistema completamente automatizado y el posterior tratamiento de los mismos son las principales bases para el desarrollo de los procesos de simulación a fin de obtener información acerca de la estructura interna del material objeto de estudio (NAVAS, 2004).

### Preparación de las muestras

Aunque los ensayos están fundamentalmente enfocados para material pétreo, el método de preparación de las muestras puede ser aplicable a cualquier otro tipo de material poroso.

En la caracterización hídrica de materiales empleados en bienes inmuebles se utiliza, en la mayoría de los casos, material procedente de cantera, debido a la cantidad de material que es necesario utilizar. En el caso que sea posible es recomendable utilizar material de monumento.

El número de muestras necesarias depende fundamentalmente de la homogeneidad del material. La mayoría de las normativas recomiendan un número mínimo de tres muestras por cada litotipo. El tamaño va a estar en función de su textura; en general, se recomienda un tamaño diez veces superior a las dimensiones del elemento textural de mayor dimensión. En todos los casos se utilizan muestras de forma geométrica regular normalizadas (cubos, paralelepípedos, cilindros, discos, etc.).

- \* Cilindros: diámetro 5 cm, altura 10 cm
- \* Discos: diámetro 5 cm, altura 1 cm
- \* Prismas: 11×5×5 cm
- \* Cubos: 5×5×5 cm
- \* Lajas: 5×5×1 cm

Las muestras previas al ensayo deben lavarse con agua destilada para eliminar restos de material pulverulento y es necesario determinar el peso seco de las probetas, para lo cual se secan en estufa a 105 °C durante el tiempo necesario (normalmente 48 horas) hasta peso constante.

#### Absorción libre de agua imbibición

El objeto de este ensayo es determinar la capacidad natural de la muestra para absorber agua. El coeficiente de absorción o grado de impregnación relativa de un material poroso refleja el volumen de agua presente en los poros después de una completa inmersión a presión atmosférica durante un tiempo definido respecto al volumen total de poros.

La absorción libre de agua depende de las características del material y del tiempo de inmersión de forma que, para tiempos de inmersión más grandes, el comportamiento de los materiales en general es más homogéneo. Dado que en muchos tipos de piedra el peso constante no se alcanza jamás, se admite que el coeficiente de saturación es la relación entre el volumen de agua absorbida por la muestra después de una inmersión en agua durante 48 horas a presión atmosférica y el volumen de poros abiertos.

El contenido de agua en 24 horas se denomina *índice de vacío* (norma ISSR/1979) y el contenido en agua en 48 horas *absorción de agua* (norma ASTM/1978).

La determinación del coeficiente de saturación conocido como el *coeficiente de Mishwald* (norma RILEM/1980) se lleva a cabo mediante la inmersión gradual durante el primer día. El contenido en agua para tiempos largos permite alcanzar los valores de equilibrio constante que contempla la norma Normal 7/81 como capacidad de absorción.

Este coeficiente puede informar sobre la durabilidad de la piedra, teniendo en cuenta que éste depende de la

textura de sus poros, es decir, de su tamaño y distribución. Así un material con un coeficiente de saturación elevado es muy susceptible a la acción del hielo-deshielo y por tanto a la alteración.

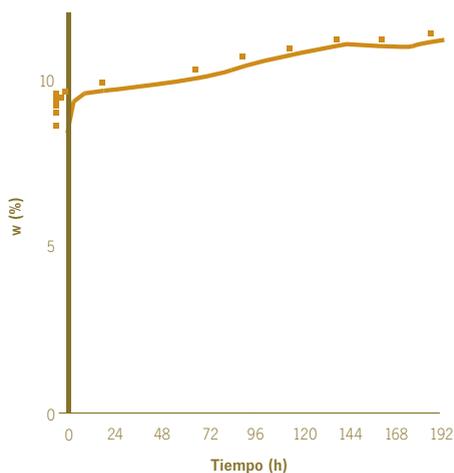
#### a) Procedimiento

Las probetas se sumergen en una bandeja con agua destilada sobre un soporte, para evitar el menor contacto de la probeta con la superficie, a temperatura constante (21 °C ± 2) durante el tiempo necesario. Se va determinando el peso húmedo de las probetas ( $M_t$ ) en función del tiempo, eliminando el agua en exceso con un paño húmedo; la precisión de la pesada debe ser de 0,01 g. Tras cada pesada se sumergen de nuevo en agua y éstas deberán realizarse de manera más espaciada a medida que progresa el ensayo. La duración del ensayo debe ser, al menos, de 7 días; si se observa que la variación de peso en 24 horas es superior al 1%, se debe prolongar el ensayo.

#### b) Resultados

Se expresan en forma de curvas de absorción que reflejan la variación en el contenido en agua (% peso) de las probetas en función del tiempo (figura 28).

Experimentalmente se observa que la variación de  $M_t$  respecto al tiempo en los primeros momentos es lineal. Calculando la pendiente de esta recta se obtiene el coe-



28. Absorción de agua

ficiente de absorción hídrica o velocidad de absorción característica de cada material. A partir de un determinado valor del tiempo, en todos los casos, se produce una variación de la pendiente llegando a hacerse la curva asintótica para un valor  $W$  que prácticamente coincide con la saturación máxima  $W(\max.)$ .

La cantidad de agua absorbida  $\Delta M/M$  (%) de la muestra en el tiempo  $t_i$  se calcula con la siguiente fórmula:

$$W_i = \frac{M_i - M_0}{M_0} \times 100$$

Los intervalos de pesada suelen seguir una progresión logarítmica; son muy frecuentes al comienzo del ensayo y se van espaciando posteriormente. Se calcula el coeficiente de saturación  $S_i$  como:

$$S_i = \frac{M_i - M_0}{M_s - M_0}$$

Donde  $M_i$  es el peso en el tiempo  $t_i$ ,  $M_s$  es el peso saturado obtenido en el ensayo de absorción a vacío y  $M_0$  el peso seco.

#### Permeabilidad al vapor de agua

Se define permeabilidad al vapor de agua como la cantidad de vapor de agua que circula por unidad de tiempo, a través de un cuerpo de espesor determinado, entre dos superficies paralelas, bajo el efecto de una diferencia de presión parcial de vapor de agua entre ambas.

Si en un material existe un gradiente de presión, el vapor se difundirá en la dirección en que aquella sea más baja. El flujo de vapor responde a la ecuación siguiente (en el supuesto que exista una situación isotérmica):

$$q_d = \delta \text{grad} P_d$$

Donde  $q_d$  corresponde a la densidad de flujo de vapor de agua,  $P_d$  a la presión parcial de vapor de agua y  $\delta$  es el coeficiente de conductividad o permeabilidad al vapor de agua.

Si el coeficiente de conductividad presenta un valor elevado, indica que se transfiere mucho vapor.

#### a) Procedimiento

El ensayo se lleva a cabo al menos con dos muestras del mismo litotipo en forma de paralelepípedos o cilindros de sección cuadrada de tamaño circular de 3 a 8 cm de diámetro y aproximadamente 1 cm de grosor. Las muestras se secan a una temperatura de 60 °C, se pesan y se sitúan como "tapón" de un vaso de material impermeable (aluminio, PVC, etc.), en cuyo interior se encuentra agua desionizada embebida en material absorbente (algodón o celulosa), situada al menos a 2 cm de distancia de las probetas. Las distintas muestras deben ajustarse bien para evitar salidas de vapor de agua por escape, de tal modo que éste sólo pase a través de material pétreo. Esta unidad probeta-vaso se pesa y se introduce en un desecador amplio que mantenga las condiciones constantes y cuya temperatura esté en torno a 25 °C ± 5 (a ser posible, introducirlo en una cámara climática). Esta célula completa se pesa a intervalos regulares de tiempo hasta pesada constante.

#### b) Resultados

La permeabilidad al vapor de agua viene expresada en  $\text{gr/cm}^2 \cdot 24 \text{ horas}$ . Se obtiene al calcular la diferencia de peso entre dos valores consecutivos  $\Delta M$  (gr)/S ( $\text{cm}^2$ ) siempre referido a 20 °C dividido por la superficie de la muestra (en  $\text{m}^2$ ). Si la medida se realizó a temperatura distinta, los datos se deben corregir según la siguiente fórmula:

$$\text{Perm}_{20^\circ\text{C}} = \frac{\text{Perm}_{x^\circ\text{C}} \times P_{20^\circ\text{C}}}{P_{x^\circ\text{C}}}$$

Siendo  $P$  la presión parcial de vapor de agua para cada temperatura. También se puede evaluar en un gráfico representando la pérdida de peso en función del tiempo hasta que la curva se haga constante.

#### Permeabilidad al aire

El desplazamiento de un fluido a través de un material poroso en condiciones isotérmicas viene dado por la ecuación  $q_a$ :

$$q_a = \frac{\varphi K}{\eta} \text{grad} \rho$$

Donde  $\varphi$  es la densidad del flujo ( $\text{kg/m}^3$ ),  $\rho$  la presión del fluido (atm) y  $\eta$  la viscosidad dinámica ( $\text{m}^2$ ).

## a) Procedimiento

Para la descripción del ensayo se ha seguido la norma Rilem 25-PEM. El ensayo requiere un número mínimo de 3 muestras que se secan en una estufa a  $60\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 5$  hasta masa constante. Las muestras se introducen en un aparato de medida constituido por un tubo de aluminio cerrado herméticamente por una membrana para asegurar el aislamiento de la muestra. La parte superior del tubo está conectada a un contador de presión y presión reducida, y la parte inferior a un medidor de flujo. La relación del flujo de aire filtrado por la muestra es medida con el contador de flujo.

## b) Resultados

La permeabilidad del agua viene dada por la siguiente fórmula:

$$K = \frac{q_a \eta}{\phi g r d p}$$

Donde **K** es la permeabilidad del aire ( $\text{m}^2$ ), **p** es la diferencia de presión de la muestra entre los dos extremos medidos en el contador de presión del agua,  **$\eta$**  la viscosidad dinámica del agua ( $\text{N}\cdot\text{s}/\text{m}^2$ ) y  **$\phi$**  la gravedad específica del agua ( $\text{Kg}/\text{cm}^3$ ).

## Absorción de agua a baja presión

Este ensayo mide el volumen de agua que absorbe un material a baja presión a través de la superficie en función del tiempo, refiriéndolo a la unidad de superficie. Puede realizarse en laboratorio o *in situ* directamente sobre la superficie (muros, sillares, etc.). En este último caso el área de contacto mayor deberá ser superior a  $25\text{ cm}^2$  y el espesor de la muestra mayor a  $2\text{ cm}^2$ .

Este ensayo es útil para la evaluación *in situ* de ciertos tipos de degradaciones, caracterización del material sano (comparando las modificaciones superficiales o alteraciones que modifiquen la absorción de agua a nivel de superficie) y evaluar el efecto del envejecimiento natural o artificial.

## a) Procedimiento

La norma Rilem 25-PEM describe dos métodos: método de la caja y método del tubo. La cantidad de agua que

penetra en la pared se va controlando directamente con un tubo graduado en  $\text{cm}^3$ . Durante los primeros minutos la medida se realiza cada 15 segundos, después cada minuto, hasta 5 minutos, y así hasta pasados 30 minutos.

## b) Resultados

Los resultados reflejan la absorción de agua de la muestra en función del tiempo para una determinada superficie. Se pueden expresar de forma gráfica o numérica mediante el cálculo del grado de saturación.

## Absorción capilar

La absorción capilar es el mecanismo de transporte de agua y sales hacia el interior de la roca, debido al efecto de la osmosis y forosis. El movimiento de los líquidos a través de un sólido poroso se realiza en sentido de menor densidad o menor concentración de sales. El deterioro relacionado con el ascenso capilar se debe a los procesos de cristalización de sales, circulación de agua en el interior de los poros capilares, acción de la hidrólisis, hidrataciones y oxidaciones de los componentes minerales de la piedra. El empleo de este ensayo puede ser utilizado para determinar la avidez del material a la entrada de agua por ascensión capilar y evaluar la amplitud de ciertos tipos de degradaciones.

El agua líquida, en contacto con el sistema poroso de las rocas, se ve favorecida por la succión. La fuerza de succión depende de la naturaleza de la superficie y del diámetro de poro. La altura de ascenso capilar puede ser calculada de forma teórica por la siguiente ecuación (Ley de Javin):

$$H = \frac{2 \cos \theta}{r \gamma}$$

Donde **H** representa la altura de ascensión capilar,  **$\theta$**  el ángulo de contacto líquido-sólido, **r** es el radio de poro y  **$\gamma$**  la viscosidad.

La cantidad de agua absorbida en un cierto tiempo por una superficie de una muestra prismática de un material que está inicialmente seco y que está en contacto con una superficie de agua libre puede ser calculada mediante la expresión:

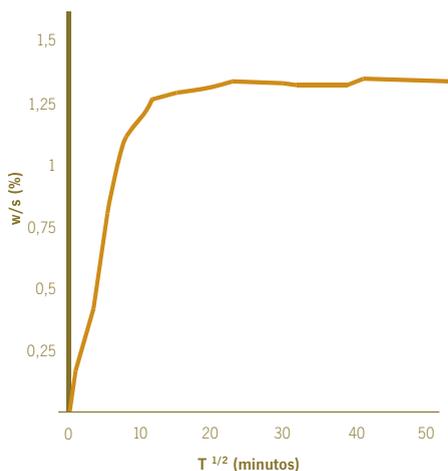
$$m = A \sqrt{t}$$

Donde **m** se refiere a la cantidad de agua absorbida ( $\text{Kg}/\text{m}^2$ ), **t** al tiempo en segundos (s) y **A** es el coeficiente de absorción de agua.

En este ensayo se puede medir la variación de la altura alcanzada por el agua en función del tiempo, así como el incremento de la masa, referida a la superficie de contacto con el líquido, en función del tiempo.

#### a) Procedimiento

Las probetas deben tener sección constante a lo largo de su altura y planeidad de sus bases. Para determinar la altura alcanzada por el agua es aconsejable utilizar probetas cilíndricas o prismáticas, con la dimensión mayor perpendicular a la superficie de absorción. Las condiciones ambientales del ensayo están en torno a 20 °C de temperatura, 20% humedad relativa y una duración de al menos 7 días. Las probetas secas se sitúan en una bandeja en cuya base se coloca una delgada capa de material poroso (arena) sobre la que se coloca otra de papel de filtro (al menos de 1 cm de grosor) y se añade agua destilada hasta el nivel del papel de filtro, manteniendo constante el mismo a lo largo de todo el ensayo. Tras intervalos regulares, se van pesando las probetas hasta que éstas no aumenten de peso; durante la primera hora se aconseja llevar a cabo un mayor número de medidas. Las pesadas se realizan eliminando, con la ayuda de un paño húmedo, el agua de exceso de la superficie inferior y depositando la probeta (para la pesada) por la cara que no esté en contacto directo con el agua. Igualmente se determina la altura alcanzada por el agua, calculando un valor medio con los datos de las cuatro caras.



29. Curva de capilaridad

#### b) Resultados

La *curva de absorción capilar* (figura 29) representa el incremento de peso por superficie en función de la raíz cuadrada del tiempo. Se representa gráficamente  $\Delta M/S$ , siendo:

$$\Delta M_i (\text{g} / \text{cm}^2) = \frac{M_i - M_0}{S}$$

Donde **M<sub>i</sub>** es el peso en el tiempo **t<sub>i</sub>**, **M<sub>0</sub>** el peso seco y **S** la superficie de absorción.

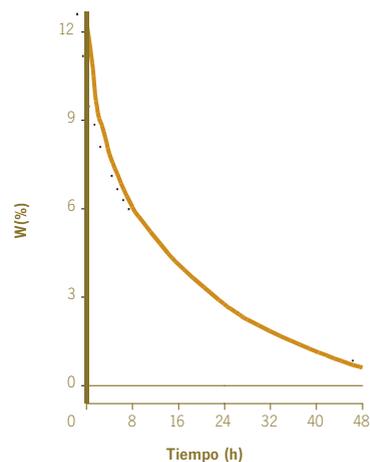
La *curva de penetración capilar* representa la altura ascendida (H) en función de la raíz cuadrada del tiempo.

#### Ensayo de desorción de agua

Los daños producidos por el agua en los materiales de construcción son debidos en gran parte a los ciclos de absorción de agua y su posterior secado. Así la alternancia de ciclos de humedad y sequedad es un hecho de mayor significación que la permanente inmersión en agua.

La acción de desorción de agua o evaporación es más compleja que la de adsorción, puesto que es necesario romper la atracción entre las moléculas de agua y la superficie del sólido. Influye la temperatura, la humedad relativa y el movimiento del aire en la superficie del sólido.

Cuando un material saturado de agua se seca, la evaporación tiene lugar en dos etapas. En la primera, la velocidad de secado es constante y alta, dependiendo de las condiciones ambientales (temperatura, humedad relati-



30. Curva de desorción

va, velocidad del viento, etc.). Esta evaporación tiene lugar en la superficie del material, existiendo un movimiento de agua líquida desde zonas internas a externas, favorecido por el sistema poroso.

La velocidad de secado en la primera etapa viene dada por:

$$G = \beta (P_p - P_a)$$

Donde  $G$  corresponde a la velocidad máxima de secado,  $\beta$  es el coeficiente de transferencia de vapor de agua,  $P_p$  la presión vapor máxima y  $P_a$  la presión vapor en medio ambiente.

Este proceso se mantiene igual mientras exista continuidad en la película de agua líquida. En esta primera etapa son los poros de mayor diámetro los que sufren el proceso de evaporación hasta que se alcanza el *contenido crítico* de agua de la piedra, que se produce en un tiempo determinado desde el inicio del proceso, denominándose *tiempo crítico de secado*. A partir de este momento se pierde la continuidad en estado líquido, iniciándose la segunda etapa de evaporación.

En esta etapa la velocidad de secado es mucho más baja y el proceso de evaporación se realiza en el interior de la piedra. En este caso la fase el secado va a depender no sólo de las condiciones ambientales, sino de la permeabilidad al vapor de agua del material. La velocidad de secado viene dada por la siguiente expresión:

$$q_v = \frac{U}{h} (P_i - P_a)$$

Donde  $q_v$  es la velocidad del flujo del vapor de agua,  $U$  el coeficiente de conductividad vapor de agua,  $h$  la distancia del agua a la superficie,  $P_i$  la presión vapor en el interior de la piedra y  $P_a$  la presión vapor en el medio ambiente.

Cuanto mayor es la velocidad de secado, más bajo será el contenido crítico del agua de la piedra. La evaporación es más rápida en materiales que posean un coeficiente de permeabilidad más alto.

#### a) Procedimiento

El ensayo debe realizarse en un recinto exento de corrientes, donde la temperatura y humedad permanecen constantes (la temperatura puede mantenerse a  $20\text{ }^\circ\text{C} \pm 2$  y la humedad en  $40\% \pm 5$ ). Otros autores

establecen unas condiciones de temperatura en torno a  $22\text{ }^\circ\text{C}$  y HR 65% (RODRÍGUEZ NAVARRO, 1995) ó  $22\text{ }^\circ\text{C}$  y una HR de 70% (ALONSO, 1989).

Para comenzar, se saturan las muestras de agua y se toma el peso de las probetas saturadas. Posteriormente se sitúan sobre una rejilla de plástico para que la evaporación afecte por igual a toda la superficie. A intervalos de tiempo, más espaciados a medida que avanza el ensayo, se va determinando el peso de la muestra. La duración del ensayo es de 12 días.

#### b) Resultados

Se calcula el contenido en agua de la muestra  $w_o(t)$  así como el correspondiente grado de saturación  $S_o(t)$ . Si es posible se toma el valor individual de cada muestra, en vez del valor medio de cada litotipo. A partir de estos valores se obtienen las curvas de evaporación en función del tiempo (figura 30). Es conveniente indicar la humedad ambiente en la que se ha llevado a cabo el ensayo. De acuerdo con su duración, el tiempo se expresa en horas o bien en días; en el segundo caso, es conveniente llevarla sobre una escala logarítmica. Algunos autores el tiempo lo expresan en función de la raíz cuadrada (ALONSO, 1986).

Son parámetros de interés la duración y pendiente del tramo lineal inicial de estas curvas, así como los valores de equilibrio que presentan  $w_l(t)$  y  $S_l(t)$ .

#### Expansión volumétrica por absorción de agua

Algunos materiales, durante la absorción de agua, desarrollan tensiones que son puestas de manifiesto por la expansión volumétrica que experimentan. La repetición periódica de este proceso puede producir fisuraciones en el material, que es de sumo interés en los procesos de alteración.

Este comportamiento es atribuido a presiones de succión de origen no muy bien conocido. Entre las distintas causas apuntadas, las de mayor incidencia corresponden a fenómenos de absorción y adsorción de los minerales arcillosos.

#### a) Procedimiento

El ensayo consiste en determinar el hinchamiento que experimenta una muestra no confinada durante la absorción de agua a partir de la medida de su expansión lineal según tres direcciones ortogonales. La duración del ensayo es de 8 a 10 días y la temperatura debe estar en torno a  $21\text{ }^\circ\text{C}$ .

La muestra se coloca en una cubeta con un extensómetro mecánico (sensibilidad  $1\mu\text{m}$ ) y se añade agua hasta cubrir sus  $3/4$  partes. Se va determinando el incremento de longitud  $L$  en función del tiempo  $\Delta(t)$  en %; las muestras deben ser de forma prismática con dimensiones aproximadas de  $70 \times 30 \times 30$  mm.

## b) Resultados

Los valores de  $\xi$  ( $\Delta l(t)$ ), dilatación lineal, se representan frente al tiempo  $t$ . La curva que se obtiene es la curva de hinchamiento.

$$\xi = \frac{\Delta l(t)}{L_0} \times 100$$

$\xi_{\text{max}}$  es el valor de equilibrio.

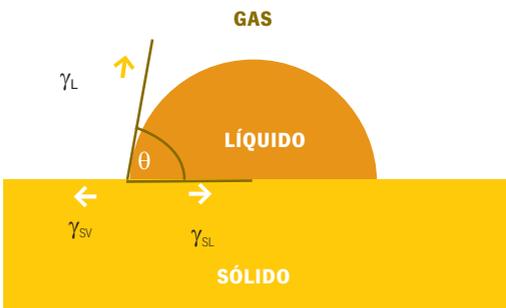
## Absorción de gotas de agua. Ángulo de contacto

La velocidad de absorción por gotas se define como el tiempo de absorción de una cantidad limitada y determinada de agua por la superficie de un material. Si el ángulo de contacto presenta valores más bajos nos está indicando que el material presenta mayor porosidad en contraposición con valores más altos de ángulo de contacto para materiales menos porosos.

La medida del ángulo de contacto se lleva a cabo según el esquema indicado en la figura 31.

La absorción de gotas de agua  $W_A$  en la superficie pétreo (normal, alterada o tratada) se calcula en tanto por ciento, tomando como 100% la absorción de la superficie de referencia.

$$W_A(\%) = 1 - \frac{T_x - T_n}{T_x} \times 100$$



31. Medida del ángulo de contacto formado por la gota de agua sobre el soporte pétreo-aire.  $\gamma_{SL}$  representa la tensión interfacial sólido-líquido,  $\gamma_L$  es la tensión superficial del agua ( $72.8 \text{ m.J/m}^2$ ), y  $\gamma_{SV}$  es la energía superficial del sólido

Donde  $T_x$  representa el tiempo de absorción de la gota en la superficie de las muestras a estudiar y  $T_n$  es el tiempo de absorción de la superficie de referencia.

El agua de repelencia se puede obtener con la siguiente fórmula:

$$WR(\%) = 100 - WA$$

## a) Procedimiento

Si se coloca una gota de agua sobre una superficie plana, en la que la absorción de la misma sea nula o muy lenta, y si ésta es lo suficientemente pequeña para que su curvatura pueda considerarse esférica, el ángulo de contacto será mayor cuanto más hidrófuga sea la superficie (VILLEGAS, 1989). Se parte de una probeta cuya forma y tamaño es indiferente, pero de superficie plana y lo suficientemente grande como para que la distancia mínima entre dos medidas sea superior a la distancia de penetración de dos gotas sucesivas. La superficie no debe ser inferior a  $9 \text{ cm}^2$  y espesor entre 1 y 2 cm. El ensayo consiste en medir la altura que alcanza la gota y la longitud de base de las probetas sobre cinco medidas mínimas por probeta. El número de probetas depende de la heterogeneidad de las muestras; se aconseja un mínimo de tres muestras. Se parte de muestras secas, ( $60 \text{ }^\circ\text{C} \pm 5$ ) que se dejan enfriar a temperatura ambiente.

En la realización del ensayo se utiliza una bureta milimetrada con un volumen total de 1 ml, situada a 1 cm de distancia de la muestra a ensayar. La bureta va desprendiendo gotitas sobre la superficie del material; el volumen de agua de cada una de estas gotas está en torno a 0,01 ml y su distancia de separación es aproximadamente 0,5 cm. El número de medidas por muestra no debe ser inferior a 30 y se calcula el valor medio expresado en grados.

La profundidad de penetración de las gotas ( $i$ ) se define como la distancia que recorre la gota desde la superficie a lo largo de una sección perpendicular hasta su total absorción. El tiempo total de penetración de las gotas ( $t_p$ ) sobre la superficie de la piedra a estudiar se mide con un cronómetro; se determina de igual manera el tiempo de evaporación ( $T_e$ ) de una gota de 1 ml sobre una superficie de vidrio.

Se mide tanto la altura ( $h$ ) como la longitud de la base en contacto con la superficie del material ( $b$ ), así se

determina el ángulo de contacto según la siguiente fórmula:

$$\operatorname{tg} \frac{\theta}{2} = \frac{2h}{b}$$

Donde  $\theta$  es el ángulo de contacto,  $h$  la altura de la gota y  $b$  la longitud de la base de contacto con la superficie.

La medida del ángulo de contacto de una gota de agua en la superficie de un material pétreo permite evaluar su grado de hidrorrepelencia, estableciendo el límite de  $90^\circ$ , por encima del cual la superficie en cuestión es hidrófuga, mientras que por debajo de este valor el material presenta un comportamiento hidrófilo.

## Propiedades mecánicas

El proceso irreversible de alteración en un material pétreo encuadrado en un edificio está ligado a un conjunto de procesos de esfuerzo-deformación, que afectan a la estructura del material, sometidos a una sollicitación mecánica estática o dinámica. Por esta razón, el comportamiento mecánico de los materiales requiere un conocimiento a fondo de la mecánica de los sólidos.

En mecánica de sólidos hay que tener en cuenta dos conceptos básicos: resistencia y rigidez. Cuando sobre un cuerpo se aplica una carga perpendicular a la superficie, ya sea de tracción o compresión, se dice que está sometido a tensión (fuerza/superficie). Ante este tipo de esfuerzos un cuerpo puede comportarse de manera dúctil, si el material queda deformado después del esfuerzo, frágil, si se deteriora visiblemente, o elástica, si el sólido vuelve a su estado inicial.

En el régimen elástico existe una dependencia lineal entre la fuerza ejercida y la deformación que se denomina *ley de Hooke*. El coeficiente de proporcionalidad recibe diversos nombres según sea la carga y la deformación producida:

$$\sigma_x = E \cdot e_x$$

Donde  $\sigma_x$  representa la tensión y  $E$  el módulo de elasticidad.

A) Para tensiones o deformaciones paralelas a las caras, se denomina *Módulo de Young* ( $Y$ ) o *módulo de elasticidad* ( $E$ ).

B) Para tensiones o deformaciones perpendiculares, recibe el nombre de *Cociente de Poisson*.

$$\sigma_x = \frac{E}{\nu} e_y$$

Donde  $\sigma_x$  sería la tensión aplicada,  $E$  el módulo de elasticidad, y  $\nu$  el coeficiente de Poisson.

C) Deformaciones  $\lambda$  debidas a fuerzas de cizalladura se relacionan mediante el módulo de rigidez  $G$ .

$$\tau = G\lambda$$

Donde  $\tau$  corresponde a la carga de cizalladura,  $G$  al módulo de rigidez y  $\lambda$  es la deformación.

El valor mínimo de carga capaz de producir una deformación plástica se denomina límite elástico.

## Objetivos y campo de aplicación

El material pétreo, de acuerdo con su naturaleza intrínseca, está constituido por agregados de minerales dotados de propiedades físicas-mecánicas vectoriales y ordenadas según su textura particular.

La determinación de las propiedades mecánicas de los materiales resulta de interés para conocer su comportamiento estático (en relación con la forma, modalidad de puesta en obra, condiciones de entorno y funcionalidad de cada elemento de la estructura) y dinámico (en relación con las sollicitudes naturales, especialmente aquellas provocadas por la oscilación térmica conectada con las condiciones microclimáticas del entorno). En función de esto el comportamiento físico-mecánico de un material está también directamente relacionado con:

- \* Las características petrográficas, vinculadas a la resistencia de cada uno de sus componentes petrográficos (minerales, clastos o granos, fósiles y el cemento que une estos elementos).
- \* El sistema poroso y/o fisuras que presentan.

- La presencia de agua en los poros. El agua provoca una reducción de la energía en la superficie de contacto entre los diferentes elementos del material, modifica las uniones intergranulares por la presión de las mismas en el seno poroso, provoca fenómenos de stress-corrosión y favorece la propagación de fisuras.

## Ensayos recomendados

Desde el punto de vista mecánico, a la hora de definir un material, hay que tener en cuenta dos aspectos: el comportamiento superficial y el comportamiento como un todo frente a las fuerzas mecánicas externas.

Las propiedades mecánicas superficiales de los materiales pétreos dependen de la resistencia superficial a la deformación, que están directamente relacionadas con su grado de alteración. Las propiedades mecánicas globales se valoran a través de ensayos directos, que miden la fuerza crítica que provoca la ruptura de una probeta (resistencia a compresión, flexión y tracción), o bien mediante determinados ensayos indirectos, que permiten calcular el módulo dinámico de elasticidad en función de la velocidad de propagación de ciertas ondas a través del material.

Como ensayos intermedios entre los superficiales y globales, se encuentran los ensayos de adherencia, que miden la adhesión o falta de cohesión entre una capa externa más o menos profunda y el sustrato.

Para la determinación de las propiedades mecánicas se han seleccionado los ensayos que se indican en la tabla 13.

### Comportamiento mecánico superficial

Como consecuencia de la alteración, las capas más externas de los materiales pétreos pueden presentar resistencias menores con respecto a las zonas más profundas, aún sin alterar. Estos aspectos se pueden poner de manifiesto a través de la determinación de las propiedades mecánicas superficiales que están ligadas a la dureza superficial y podrían considerarse como el comportamiento frágil o plástico de un material pétreo frente al impacto o debilidad.

### Dureza y resistencia al rayado (dureza mineralógica)

Se basa en la propiedad que tienen todos los materiales a rayar a otro o a ser rayado por él. Los ensayos están

en función de la presión requerida para realizar un rayado o el tamaño de rayado producido por un estilete o punta que corre sobre la superficie del material bajo una carga fija. Los aparatos utilizados habitualmente son el de Martens y microdureza de Knoop.

### a) Procedimiento

El aparato de Martens se compone de un pequeño carro que descansa sobre dos ruedas y una punta (de acero tratado o punta de diamante de forma piramidal), cuyo ángulo en el vértice es de 90°, y sobre la cual, mediante un brazo de palanca, se hace actuar una carga de 3 kg. La probeta, cubierta con negro de humos, queda sujeta en un soporte adecuado y sobre ella se desplaza la punta de raya.

Se requiere de un mínimo de 3 a 5 probetas por litotipo de forma cúbica, de 4 a 8 cm de diámetro, dispuestas perpendicular a la estratificación o anisotropía del material. La muestra se raya, la visualización de la marca se ve favorecida por el contraste entre el negro de humos y el color claro de la piedra. La anchura de la raya se mide con un micrómetro, auxiliándose con la ayuda de una lupa.

La dureza de Knoop emplea un microdurómetro constituido por un portamuestras, un penetrador intercambiable, para la aplicación gradual de la carga, y un microscopio con micrómetro para la medida de la huella. El ensayo se efectúa sobre un mínimo de 4 muestras de 12 x 5 x 1 cm. La superficie de una de las caras de la muestra se pule (carborundum y alúmina).

Seguidamente se sitúa la muestra bajo el plano del durómetro y se efectúan 20 determinaciones, utilizando una carga de 100 g a lo largo de dos alineaciones, distantes 2 cm y paralelas a la arista mayor de la probeta. Cada una de las determinaciones, sobre una misma alineación, estará distanciada 1 cm una de otra. Finalmente se mide la longitud de la diagonal mayor de cada una de las huellas resultantes, estableciendo la relación existente entre la carga que actúa sobre el penetrador y la huella obtenida.

Estos ensayos se realizan habitualmente en laboratorio; la medida no es muy precisa, requiriéndose un gran número de medidas y no se pueden aplicar sobre materiales demasiado duros, por ejemplo, granitos.

## b) Resultados

Con el método de Martens se determina la media de un total de cien medidas por litotipo llevadas a cabo sobre un número mínimo de 5 probetas. La microdureza de Knoop se calcula mediante la siguiente fórmula matemática:

$$DK = 139,454 \frac{P}{L^2}$$

Donde **P** representa la carga del penetrador (g) y **L** la longitud de la diagonal mayor de cada huella (mm).

El valor de la microdureza de Knoop será la media aritmética de 20 mediciones sobre la misma muestra (expresada en mega-pascales).

## Ensayos de penetración

### a) Procedimiento

El ensayo de penetración se basa en marcar la superficie del material con el apoyo de una punta. Según la forma geométrica de la punta y el método de aplicación de la carga, se distinguen varios tipos de ensayos: método de Brinell, que utiliza una bola esférica sobre la que se aplica una carga constante; método de Vickers, en el que se usa una punta piramidal de diamante (con ángulo entre las caras de 136°) y el valor de la carga es constante durante el tiempo del ensayo; y el método de Rockwell en el que, siendo similar a los anteriores, la diferencia radica en que la punta de diamante tiene

forma cónica (con un ángulo de 120°) y está redondeada circularmente (radio 0,2 mm).

## b) Resultados

La microdureza se determina como el cociente entre la carga aplicada y la proyección sobre la superficie de la muestra de la huella dejada por la punta. Debido a las peculiaridades del proceso experimental se considera que el valor del límite elástico, medido a través de pruebas convencionales de compresión o tracción, es un tercio del valor de la microdureza; el resto de la presión ejercida durante el ensayo de microdureza sólo contribuye a la deformación de la red.

## Desgaste por rozamiento y resistencia a la abrasión

Esta magnitud refleja la resistencia de un material a las pisadas y determina la resistencia que opone la superficie del material al ser sometido a un desgaste lineal producido sobre las tres caras de dos probetas.

### a) Procedimiento

Para el ensayo se precisa de un aparato que consta de una pista de rozamiento capaz de girar a una velocidad mínima relativa de 1 m/s, dos portaprobetas, solidarios a los ejes de deslizamiento y diametralmente opuestos sobre el bastidor que están centrados sobre la superficie de rozamiento, un dispositivo, mediante el cual se puede comprimir una probeta entre los platos con una presión de 0,0588 Mpa, otro que permita verter el abrasivo de manera uniforme, y agua en la superficie de rozamiento (12 gotas de agua por minuto). Las probetas

**Tabla 13. Referencia de las normas existentes**

ENSAYOS RECOMENDADOS	NORMAS
Módulo de elasticidad dinámico, de Young (frecuencia de resonancia)	Rilem 25 PEM Test nº 1 III.1
Módulo de elasticidad dinámico (ultrasonidos)	Rilem 25 PEM Test nº 1 III.2 (1980) Normal 22/86
Adherencia	Rilem 25 PEM Test nº1 III.3 (1980)
Resistencia a tracción	Rilem 25 PEM Test nº1 III.4 (1980)
Resistencia a compresión	Rilem 25 PEM Test nº1 III.5, UNE-EN 1926/99, UNE-EN 772-1/00
Resistencia a flexión a momento constante	UNE-EN 13161/02
Resistencia a flexión bajo carga concentrada	UNE-EN 12372/99 y UNE-EN 12372 (AC)/03
Desgaste por rozamiento	UNE 22-173/85
Resistencia a la abrasión	Rilem 25 PEM Test nº 1 IV. 2 PEI (norma ASTM/448-64)
Dureza de Knoop	UNE 22-178/85
Resistencia al rayado	Rilem 25 PEM Test nº 1 IV.1 (1980)
Dureza esclerómetro	Rilem 25 PEM Test nº 1 IV.3
Resistencia al choque	UNE 22-179/85

se someten a un recorrido de 1000 m, sacándolas posteriormente de la máquina y limpiándolas cuidadosamente.

Se requieren un mínimo de dos probetas de 7 cm de arista, con una tolerancia de  $\pm 5\%$ . A la hora de situar las probetas hay que tener cuidado con los planos de estratificación del material o/y las anisotropías. Se determina su volumen inicial por pesada hidrostática y la superficie a desgastar con un calibre (precisión 0,1mm).

#### b) Resultados

El desgaste lineal (mm) se determina con la siguiente expresión:

$$D = \frac{v_i - v_f}{A}$$

Donde  $v_i$  es el volumen inicial,  $v_f$  el volumen final y A la superficie de las caras de las probetas en contacto (mm).

Se toma como resultado definitivo la media aritmética de los desgastes lineales de cada una de las dos probetas con un error inferior de 0,1 mm.

#### Dureza por rebote y choque

Los ensayos de rebote o retroceso se basan en la caída sobre el material de una bola o pequeño martillo de punta redondeada. La energía de caída es absorbida por el material en forma de una huella parcialmente elástica. El martillo o bola rebota elevándose a una altura inferior a la de su partida, y esta altura se toma como medida de la dureza por rebote.

Para el ensayo se utilizan varios aparatos; los más conocidos son el *esclerómetro de Shore* y el *durómetro*. Estos instrumentos actúan en posición horizontal y sobre superficies horizontales o poco inclinadas.

#### a) Procedimiento

Con el método del esclerómetro se utilizan dispositivos diferentes si se trata de piedras blandas o duras; en el primer caso, el martillo gira sobre un eje y, en el segundo, el martillo es guiado dentro de un tubo. Las muestras se colocan sobre el lecho de arena, desde cuyo centro se deja caer la esfera de acero (de 1000 y 250 g) desde una altura inicial de 5 cm. Se incre-

menta gradualmente la altura de caída en 5 cm, finalizando el ensayo cuando se produce la rotura de la muestra o cuando la altura de caída ha alcanzado los 150 cm.

Este ensayo se realiza sobre material *in situ* con la superficie lo más lisa posible. En el laboratorio las medidas se realizarán sobre un mínimo de 4 placas del mismo litotipo del 20 x 20 x 3 cm.

#### b) Resultados

La resistencia al choque será la altura (cm) a la que se produce la rotura de la muestra, o 150 cm, si ha resistido el ensayo sin romperse. Los cálculos se realizan determinando el valor medio, indicándose el tamaño de las probetas y el número de medidas efectuadas.

#### Adherencia

Este ensayo mide la adhesión entre dos materiales, estimando la resistencia a la tracción de materiales pétreos.

#### a) Procedimiento

El equipo empleado consta de un dispositivo de tracción, un dinamómetro y una cortadora de diamante con un diámetro interno de 5 cm, movida por una máquina rotatoria de perforación.

La muestra se corta circularmente hasta la profundidad que se considere apropiada; se precisan al menos tres probetas diferentes del mismo litotipo.

Una vez perforada la muestra se encola una pieza metálica de 5 cm de diámetro en el área delimitada por la huella de la perforación. Se une la pieza metálica al dispositivo de tensión a través de un tornillo de cabeza esférica y se aplica la fuerza de tracción hasta que se produzca la ruptura de la probeta.

#### b) Resultados

Se anota la carga máxima que soporta la probeta durante el ensayo. La fuerza de ruptura, expresada como la relación entre la adhesión y el área de la pieza metálica, viene dada en Mpa. En los resultados se incluyen los valores individuales para cada perforación y el valor medio de los resultados para cada profundidad de penetración.

## Ensayos mecánicos globales

La resistencia mecánica global de un material se define como la máxima sollicitud que éste es capaz de soportar frente a la acción de fuerzas mecánicas externas. Esta propiedad es posible determinarla mediante pruebas de laboratorio en cada momento a través de los siguientes parámetros: velocidad de aplicación de la carga, deformación y variación longitudinal máxima absoluta ( $\Delta L$ ). Parámetros que permiten conocer:

- \* La carga máxima aplicada o resistencia a compresión estándar ( $Kp/cm^2$ ):

$$\sigma = \frac{F}{s} (N/cm^2)$$

- \* Deformación longitudinal:

$$\varepsilon = \Delta L/L_0$$

- \* Módulo elástico o módulo de Young:

$$E = \sigma_c/\varepsilon$$

- \* La relación esfuerzo-deformación

Estos valores permiten definir, para cada esfuerzo ( $\sigma$ ), un determinado valor de deformación ( $\varepsilon$ ). La representación de todos los valores hasta llegar a la rotura refleja la llamada "curva de esfuerzo-deformación". A partir de esta curva se calcula el coeficiente de Poisson, que es la relación entre la variación de la longitud y la del grosor de la muestra a medida que se aplica el esfuerzo.

Para la realización de estos ensayos se precisa de probetas de forma regular, cilíndricas, prismáticas o cúbicas cuyas dimensiones dependen del tipo de ensayo. No es posible dar un coeficiente de correspondencia entre la resistencia del cilindro, el prisma y el cubo, ni entre cilindros de diferente relaciones  $h/d$  ( $h$ = altura,  $d$ = diámetro de la base). Se recomienda que el diámetro o dimensión lateral (distancia entre caras verticales opuestas) esté comprendida entre 4 y 8 cm, y la relación entre el área superficial y el volumen sea de 0,7 a 1,5  $cm^{-1}$ . En probetas cilíndricas la relación  $h/d$  debe ser 1 ó 2, y en las paralelepípedicas  $d \times b$  ó  $d \times 2b$  (siendo  $b$  la tercera dimensión). Para el ensayo de flexión las probetas recomendadas son de 20 x 10 x 5 cm.

Los ensayos deben realizarse sobre estados de humedad diferentes bien definidos, es decir, estado natural, saturado y seco, para poder determinar claramente el comportamiento del material en distintas condiciones medioambientales. El número de probetas por litotipo debe estar comprendido entre un mínimo de 3 y un máximo de 10, las normas UNE- EN 1926/99 establecen el número en 6.

### A) Métodos directos

#### Ensayo de resistencia a compresión

Se define como la carga por unidad de superficie bajo cuya acción un bloque o probeta rompe por fuerza de cizallamiento o hendimiento. Se utiliza como un índice general de resistencia de la roca (triaxial y uniaxial); la más utilizada es esta última que se utiliza como un parámetro muy importante en mecánica de rocas (UNE-EN 1926).

#### a) Procedimiento

El ensayo consiste en someter las probetas a un esfuerzo a compresión con la ayuda de una prensa, según el esquema indicado en la figura 32.

Las máquinas para el ensayo de compresión deben estar previstas de un cadenciómetro o dispositivo equivalente, que permita aplicar la carga a la velocidad indicada (alrededor de la carga máxima prevista) y dos platos de acero con una dureza Vinckers mínima de 600 HV.

Las superficies de los platos deben ser planas y un poco más grandes que las caras de la probeta sobre las que se aplica la carga (inferior a un 3%); en el caso de probetas pequeñas deben usarse platos intermedios menores unidos a los platos mayores.

Una vez limpias las probetas superficialmente y los platos de carga, éstas se centran sobre la placa de carga inferior. Se aplica la carga inicial a una velocidad que permita ajustar manualmente el plato de contacto sobre la probeta y se asienta debidamente el bloque esférico hasta conseguir un contacto uniforme, y cuando se haya aplicado alrededor de la mitad de la carga máxima prevista, se ajusta la velocidad de tal manera que la carga máxima se alcance como mínimo en 1 min aproximadamente.

## b) Resultados

Se calcula la resistencia a compresión mediante la fórmula siguiente:

$$\sigma_{rc} = \frac{Q}{A}$$

Donde  $\sigma_{rc}$  representa la resistencia a la compresión de la probeta ensayada (Mpa),  $Q$  es la carga total de la probeta en la ruptura (N) y  $A$  es el área calculada de la superficie de la probeta ( $\text{mm}^2$ ).

Además, si el aparato lo permite, se puede representar la curva esfuerzo frente a la deformación.

Cuando la relación  $h/d$  difiere de la unidad en un 25% o más, se refiere el resultado a la probeta cúbica equivalente mediante la expresión:

$$\sigma'_{rc} = \sigma_{rc} [0,778 + 0,222(d + h)]$$

Donde  $\sigma'_{rc}$  es la resistencia a la compresión de la probeta cúbica equivalente ( $\text{MP}_a$ ),  $\sigma_{rc}$  la resistencia a la compresión de la probeta ensayada ( $\text{MP}_a$ ), del diámetro o dimensión lateral de la probeta (cm) y  $h$  la altura de la probeta (cm).

## Ensayo a tracción

El ensayo de tracción más frecuentemente utilizado en materiales pétreos es el de tracción indirecta; en este caso las probetas son discos que se someten a compresión sobre dos puntos diametralmente opuestos que se transmite a la probeta en forma de esfuerzo a tracción indirecta.

En este ensayo las probetas son sometidas a unos esfuerzos cuyo esquema viene indicado en la figura 33. Los parámetros controlados son los mismos que para el ensayo a compresión simple: velocidad de deformación, carga aplicada y deformación longitudinal.

## a) Procedimiento

Para el ensayo se utiliza una prensa de sistema rígido con capacidad máxima de 40 Tm. Se recomiendan de 5 a 7 probetas por litotipo de  $d$  (35 mm) y  $h$  (20 mm) con una esbeltez ( $h/d$ ) de 0,5 a 0,6.

A las extremidades de la probeta se pegan unas cabezas metálicas y posteriormente se coloca la probeta en la máquina de ensayo, centrándose de manera cuidadosa. Se aplica la fuerza de tracción de manera continua, sin sacudidas, a una velocidad de 0,05 MPa/s hasta ruptura de la probeta.

## b) Resultados

Conociendo la carga de rotura y los parámetros anteriormente indicados, se calcula la resistencia a la tracción indirecta según la siguiente fórmula:

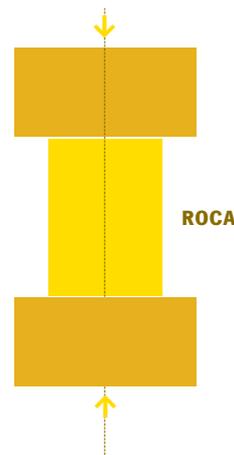
$$\sigma_t = \frac{2Q}{\tau dl}$$

Donde  $Q$  es la carga (N),  $d$  es el diámetro de la probeta (mm),  $l$  la longitud de la probeta (mm) y  $\sigma_t$  la resistencia a tracción ( $\text{MP}_a$ ).

## Ensayo de resistencia a la flexión (módulo de ruptura)

El módulo de ruptura o resistencia a la flexión es la resistencia de una losa de material a doblarse o flexionarse (figura 34). La resistencia a la flexión puede permitir evaluar la resistencia de la piedra a la fuerza del viento, las cargas de la nieve o a las cargas que se originan por la superposición de otros materiales.

Existen dos modalidades: resistencia a flexión a momento constante (UNE-EN 13161/02) y a carga concentrada (UNE-EN 12372/99).



32. Ensayo a compresión

En el caso de *resistencia a flexión bajo carga concentrada*, el equipo consta de un punto de carga y dos soportes inferiores (situados simétricos y paralelos al punto de carga). Los soportes de la probeta son dos rodillos de tipo balancín, con los filos al menos tan largos como la anchura de la probeta. El soporte de carga puede ser de tipo balancín o rígido.

a) Procedimiento

Se colocan las probetas horizontalmente de manera que las cuchillas descansen en posiciones correctas. A continuación se aplica directamente una carga a una velocidad de  $(0,25 \pm 0,05)$  Mpa/s hasta ruptura de la probeta.

El ensayo se realiza sobre al menos 3-10 muestras de cada litotipo de espesor (h) comprendido entre 10 y 25 mm, de longitud 6 veces el espesor y una anchura (b) comprendida entre 50 mm  $b < 3h$ .

b) Resultados

El módulo de ruptura se calcula con la siguiente expresión:

$$\sigma_{rf} = \frac{3}{2} \times \frac{Ql}{bh^2}$$

Donde  $\sigma_{rf}$  es el módulo de ruptura (Mpa), **Q** la carga total sobre la probeta en la ruptura (N), **l** la distancia entre los ejes de apoyo (mm), **h** es la altura de la probeta en la zona de ruptura (mm) y **b** el espesor de la probeta (mm).

Resistencia a flexión a momento constante

a) Procedimiento

Consiste en colocar y centrar la probeta sobre dos apoyos; a continuación, la probeta se somete a dos líneas de carga que actúan sobre la parte superior de la probeta de manera que la carga se localice a un tercio de la longitud del vano. La carga se incrementa de forma constante a una velocidad de  $(0,25 \pm 0,05)$  Mpa/s hasta rotura. La probetas deben presentar las siguientes dimensiones: espesor (h) entre 25 y 100 mm, longitud (L) seis veces el espesor, ancho (b) entre 50 mm y tres veces el espesor ( $50 \text{mm} < b < 3h$ ) y la distancia entre rodillos soporte debe ser igual o cinco veces superior al espesor h.

b) Resultados

La resistencia a flexión a momento constante  $R_{tc}$  de cada probeta se calcula con la siguiente expresión:

$$R_{tc} = \frac{F \times L}{b \times h^2}$$

Donde **F** sería la carga de rotura, en newton. El resultado se expresa en  $\text{N}/\text{mm}^2$ .

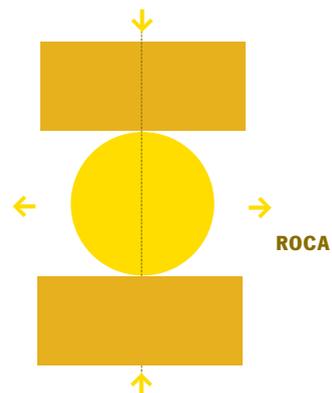
B) Métodos indirectos. Técnicas no destructivas

Se emplean para determinar el módulo de elasticidad dinámico sobre materiales y, dentro de estos métodos, se destaca la velocidad de propagación del sonido.

Ultrasonidos

Los ultrasonidos son vibraciones elásticas de una frecuencia tan elevada que no sobrepasa el umbral de percepción acústica humana ( $> 20 \text{ KHz}$ ), pudiendo alcanzar valores muy elevados. El comportamiento de estas ondas a través del material pétreo permite analizar aspectos de sus características físicas en su interior o superficie.

Estas ondas se propagan en medios donde existen fracciones de materia. Así, una partícula de material se desplaza de su posición de equilibrio por la aplicación de una fuerza externa; este desplazamiento induce a otras partículas vecinas, dando lugar a una reacción en cadena que permite la propagación de la onda.



33. Ensayo a tracción

Las ondas ultrasónicas sufren fenómenos de reflexión, refracción y difusión, dependiendo de la impedancia acústica del medio, de manera que cuando un haz de ultrasonidos llega a la superficie de separación de dos medios cuya impedancia es diferente, una parte del haz se refleja, otra es refractada y una tercera se difunde. Precisamente en esta propiedad se basan las múltiples aplicaciones de los ultrasonidos como ensayo no destructivo.

$$Z = C \cdot \rho$$

Donde **Z** representa la impedancia, **C** la velocidad de la onda y **ρ** la densidad del material.

La propagación de las ondas ultrasónicas es posible en cualquier medio si éstas son de tipo longitudinal, y solamente en cuerpos sólidos, si son transversales. Su velocidad de propagación depende de la naturaleza del medio de propagación.

La heterogeneidad natural que presentan las rocas provoca en las ondas fenómenos de atenuación que están directamente relacionados con la frecuencia y longitud de onda. A medida que aumenta la frecuencia de la señal, lo hace la atenuación debida al medio. Así cuando el ensayo tome una frecuencia alta, la longitud de onda será pequeña, y por tanto el poder de discriminación de la señal aumentará, pero al aumentar la frecuencia de atenuación, la señal será difícil de recibir. Por esta razón es importante seleccionar la frecuencia adecuada para cada caso, de forma que se minimice en lo posible la atenuación pero sin mermar el poder discriminativo deseado.

La energía ultrasónica se origina mediante generadores electrónicos. Los procedimientos actualmente en uso se basan en el efecto de magnostricción, por una parte, y en el piezoeléctrico, por otra. Será este último el más utilizado en la realización de este ensayo.



34. Ensayo a reflexión

El equipo consta de un generador de impulsos ultrasónicos, un par de palpadores, un amplificador, un circuito amplificado y circuito electrónico de medida del tiempo.

El generador de impulsos base produce impulsos muy breves 10 segundos, con una frecuencia de repetición propia del aparato. Los impulsos se propagan en el cuerpo y las ondas reflejadas en la superficie opuesta o en un defecto (grieta, etc.) vuelven al mismo palpador u otro situado convenientemente, el cual por el proceso inverso transforma el impulso ultrasónico en eléctrico dando lugar a un oscilograma.

Analizando la posición del palpador, la geometría de la pieza, el tiempo transcurrido entre el impulso inicial y el reflejado (eco) y la amplitud del impulso recibido, puede obtenerse información sobre el estado del componente o pieza sometida al ensayo.

Los aparatos deberán satisfacer las siguientes especificaciones: deben ser capaces de medir el tiempo de propagación del impulso ultrasonido con una precisión de 1%. La excitación electrónica del impulso aplicado al palpador emisor tendrá un tiempo de producción no mayor que un cuarto de su periodo natural; la frecuencia de repetición de los impulsos será suficientemente baja para asegurar que el conjunto de señales recibidas esté libre de interferencias; el aparato mantendrá sus características entre los límites de tensión, temperatura y humedad suministrados por el fabricante; la frecuencia natural de los palpadores estará dentro del límite de 15 a 250 Khz.

Atendiendo a la forma de emisión y recepción de las ondas, las técnicas de ultrasonidos pueden clasificarse como: *método de reflexión por eco*, en el que se trabaja con un traductor que sirve de emisor y receptor, de forma que si el material presenta algún defecto (por ejemplo, una fisura), el tren de ondas ultrasónicas recibe una reflexión que es posible registrar calculándose el grosor y profundidad a que aparece. Los factores que pueden ser tenidos en cuenta al realizar un ensayo por este método son la posición del palpador, amplitud del eco recibido, recorrido de las ondas en el material y forma del impulso.

Por otro lado, está el *método de transmisión o transparencia*. Este procedimiento es el más utilizado; se trabaja con dos traductores (un emisor y un receptor), con frecuencias bajas para conseguir una atenuación lo sufi-

cientemente pequeña y un mayor alcance de los impulsos ultrasónicos en el material.

#### a) Procedimiento

La norma UNE 14579/05 establece un procedimiento normalizado para la determinación de la velocidad de propagación de las ondas ultrasónicas a través de la piedra natural. Las muestras deben ser de forma regular: cúbica, cilíndrica (diámetro 5 cm) o paralelepípedo (sección mínima debe ser de 7 x 7 cm). La esbeltez de las probetas debe estar comprendida entre 1 y 4. El número de probetas utilizado para el ensayo no debe ser inferior a 5 y va a estar en función de la heterogeneidad del material.

Para la puesta a punto del equipo, la lectura cero representa el tiempo de propagación de los impulsos entre el palpador-emisor y el palpador-receptor existiendo entre ellos un espesor nulo. Esta medida puede realizarse presionando entre sí los dos palpadores con el mismo medio de acoplamiento que vaya a utilizarse en la inspección del material. También puede utilizarse un mate-

rial tarado (por ejemplo una pieza de metacrilato) cuyo tiempo de propagación sea conocido.

Los palpadores se colocan sobre las probetas según las posiciones que se indican en las figuras 35, 36 y 37 en caras opuestas (transmisión directa), en caras adyacentes (transmisión semindirecta) y en la misma cara (transmisión superficial). La posición más recomendada es la que permite una transmisión directa ya que la máxima energía de los impulsos se dirige hacia el palpador receptor, obteniéndose la máxima sensibilidad.

Para asegurar que los impulsos ultrasónicos generados en el palpador emisor pasen a través del material y sean detectados por el receptor, es necesario que exista un adecuado acoplamiento entre la superficie del material y el palpador. Para ello se utilizan unas sustancias que permitan una superficie de contacto homogénea (vaselina, grasa, glicerina etc.). Se hace necesario que esta capa sea fina y los palpadores se coloquen haciendo presión suficiente para llevar a cabo un registro de tiempo adecuado.

#### b) Resultados

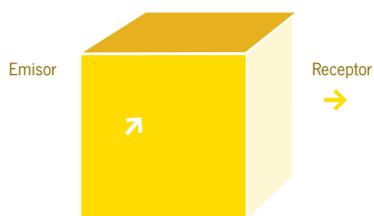
La velocidad de propagación de los impulsos ultrasónicos  $v$  viene dada por la fórmula:

$$v = \frac{L}{t}$$

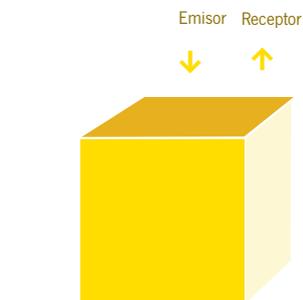
Donde  $L$  es la longitud del camino recorrido en metros y  $t$  el tiempo de propagación en segundos. En base a las variaciones de velocidad que experimentan las ondas ultrasónicas, según determinadas direcciones, se puede deducir la anisotropía existente en el material.



35. Transmisión directa



36. Transmisión semindirecta



37. Transmisión indirecta

## Ensayos de alteración acelerada de materiales<sup>viii</sup>

La realización de ensayos de alteración acelerada de materiales pétreos puede tener uno de estos tres objetivos: estudiar la resistencia de la piedra a los agentes de alteración, investigar los mecanismos de alteración o evaluar la eficacia de un determinado tratamiento.

Es por ello que siempre debe realizarse el(los) ensayo(s) que mejor reproduzcan las condiciones reales de exposición y los mecanismos de alteración que tengan lugar en el caso que se estudie.

Existen pocas referencias sobre ensayos a la intemperie con piedras, debido a su larga duración por la lenta alteración de estos materiales. En la mayoría de los casos, los ensayos a la intemperie se realizan fundamentalmente para realizar el seguimiento del comportamiento de tratamientos aplicados sobre probetas o elementos preparados a propósito. Normalmente el grado de alteración alcanzado es pequeño y numerosos tratamientos no pierden sus características.

De ello se deduce la necesidad de realizar ensayos de alteración acelerada para acortar la escala del tiempo.

Los ensayos acelerados se basan en una acción violenta y concentrada en el tiempo de los principales factores de alteración. Tienen los inconvenientes de que no suele ser posible comparar sus resultados con los obtenidos en tiempo real y, además, no existe seguridad de que actúen los mismos mecanismos de alteración. Esto se ha explicado considerando que generalmente se recurre a experiencias demasiado simplificadas, sin tener en cuenta la existencia de efectos concomitantes entre las diversas variables. Por esto se recomienda con frecuencia llevar a cabo combinaciones de ensayos.

En la bibliografía se encuentran cinco tipos básicos de ensayos de alteración acelerada: Heladicidad, cristalización de sales, termohigrométricos, de radiación UV, de ataque químico.

En este apartado se realiza una propuesta de ensayos de alteración acelerada, de acuerdo con la experiencia adquirida en el Instituto Andaluz del Patrimonio Histórico y previamente en el Departamento de Ingeniería Química y Ambiental de la Escuela Superior de Ingenieros de Sevilla.

Una vez definido el ensayo que se va a desarrollar en función del objetivo deseado, el punto de partida es una preparación adecuada de las muestras. Las probetas utilizadas son normalmente paralelepípedos o cilindros cuyas dimensiones dependen del ensayo; las más empleadas son las cúbicas de 5 centímetros de arista. Otro aspecto muy importante se refiere a las condiciones iniciales de las muestras (limpieza, contenido de agua, etc.) que pueden determinar en gran medida los resultados.

En todos los casos es importante realizar el ensayo con un número representativo de probetas, que nunca debe

ser inferior a tres; en caso de material muy heterogéneo, habría que utilizar al menos cinco. Cada probeta debe estar perfectamente caracterizada antes de comenzar el ensayo, por lo que se refiere a diversas propiedades: peso, porosidad, velocidad de ultrasonidos, si es posible dureza superficial, absorción y desorción de agua para probetas tratadas.

El control de las alteraciones que vayan apareciendo se puede realizar con los siguientes métodos: observación visual de las alteraciones macroscópicas, variación de peso de las muestras, observación al microscopio electrónico de la microfisuración y de las transformaciones sufridas por la película de tratamiento en el caso de las probetas tratadas, así como de posibles compuestos formados en reacciones químicas, variación en las propiedades físicas (porosidad, porometría), variación de las propiedades mecánicas (medida directa de la resistencia mecánica, superficial o global, o medida de la velocidad de ultrasonidos), variación de las propiedades hídricas para el caso de probetas hidrofugadas, análisis químico de la cantidad de sulfato (u otros compuestos, según el contaminante utilizado) que se forma en la superficie, en los ensayos de ataque químico.

La duración de los ensayos puede fijarse de antemano o prolongarlos hasta que se consiga el grado de alteración deseado en las probetas.

## **Ensayos de heladicidad**

Los objetivos de los ensayos de heladicidad son reproducir el clima al que está sometido el material o crear condiciones más severas para obtener resultados en un menor intervalo de tiempo y, de esta forma, estudiar los daños originados por el hielo.

Este tipo de ensayos consiste, en líneas generales, en una serie de ciclos que incluyen una fase de hielo y otra de deshielo; en la primera, que generalmente se lleva a cabo al aire, la muestra saturada de agua se somete durante unas horas a temperaturas del orden de  $-15^{\circ}$  a  $-25^{\circ}$  °C. La fase de deshielo puede tener lugar bien en aire, bien en agua (lo más frecuente) y la temperatura varía entre  $1^{\circ}$  °C y  $24^{\circ}$  °C o temperatura ambiente. Las probetas deben secarse previamente y saturarse por inmersión en agua antes de comenzar la secuencia de ciclos.

La duración del ensayo es función de que se adopte el criterio de lograr alteraciones macroscópicas o de seguir

la evolución de ciertas propiedades, controladas después de cada cierto número de ciclos.

En muchas ocasiones, después de un número relativamente elevado de ciclos, no se manifiestan alteraciones macroscópicas, debiendo medirse posteriormente diversas características del material para determinar el efecto del ensayo.

### Ensayo propuesto

El ensayo que se realiza habitualmente en el IAPH está formado por ciclos que constan de las siguientes fases:

- Fase previa de impregnación con agua a presión y temperatura ambiente durante 24 horas.
- Fase de congelación en cámara climática (o congelador) a  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  durante 20 horas.
- Fase de descongelación en agua a temperatura ambiente durante 4 horas.

Cada cinco ciclos se secan las probetas a  $65\text{ }^{\circ}\text{C}$  para determinar su peso y evaluar las variaciones que se produzcan.

### Ensayo de cristalización de sales

Este ensayo tiene como objetivo simular las tensiones que se producen en el interior de los poros del material cuando cristalizan o se hidratan sales; ambos hechos implican un aumento de volumen considerable, de forma que puede llegarse a la ruptura del material.

El fundamento de este ensayo consiste en inducir sucesivamente la solubilización y cristalización de una sal determinada en el interior de las muestras. Esto se logra sometiendo las muestras a una fase de impregnación de la sal y a otra posterior de secado, repitiéndose este ciclo un determinado número de veces.

La sal más frecuentemente utilizada es el sulfato sódico ( $\text{SO}_4\text{Na}_2$ ) que puede cristalizar hasta con 10 moléculas de agua por cada molécula de sal ( $\text{SO}_4\text{Na}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ), con lo que se produce un aumento de volumen del 308% con respecto a la sal anhidra, por lo que está particularmente indicado para simular las tensiones que se crean en el interior de la piedra como consecuencia de la cristalización e hidratación de sales.

La fase de impregnación con la solución salina puede efectuarse por inmersión, capilaridad o niebla salina. La fase de secado se realiza a  $65\text{ }^{\circ}\text{C}$  o  $105\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Con  $65\text{ }^{\circ}\text{C}$  existe el problema de que aumenta el tiempo necesario para lograr un secado completo y es difícil conseguir que la duración del ciclo sea igual o inferior a un día; por otra parte, cuando se estudian muestras con tratamientos orgánicos, la adopción de temperaturas elevadas puede degradarlos.

En caso de que el ensayo se use para evaluar tratamientos es necesario definir perfectamente la forma de aplicación del mismo, así como decidir si se impregnan todas o algunas caras. El tratamiento utilizado no alcanza generalmente el corazón de la probeta, por lo que se crea una interfase entre la piedra tratada y la no tratada que es la zona más susceptible de alteraciones, y que puede ser causa del desprendimiento en placas de la parte superficial.

### Ensayo propuesto

La sal utilizada es el sulfato sódico anhidro, en una concentración del 10% (p/p). En el caso de materiales sometidos a ambiente marino puede sustituirse por cloruro sódico en la misma concentración.

Pueden realizarse dos tipos de ensayo, según cómo se lleve a cabo la impregnación de las probetas con la solución salina.

#### 1) Impregnación con la solución por capilaridad

Este caso se aplica a probetas no tratadas o tratadas por una sola cara. Las cuatro caras perpendiculares a la cara tratada se envuelven en polietileno, para impedir la evaporación de la solución por ellas y conseguir que tenga lugar sólo por la cara tratada.

El ensayo consiste en colocar las probetas en contacto con la solución por la cara opuesta a la tratada, sumergiendo las probetas aproximadamente 10 mm y manteniendo constante el nivel de la solución. Se realiza a temperatura ambiente. En este ensayo tienen lugar simultáneamente la absorción de solución por la cara inferior y el secado por la cara superior.

A intervalos de tiempo regulares, por ejemplo 10 días, se secan a  $65\text{ }^{\circ}\text{C}$  y se pesan.

Al finalizar el ensayo se lavan las probetas con agua, que se renueva a menudo, durante 6 días, se secan a 65 °C y se pesan.

## 2) Impregnación con la solución por inmersión

Este caso se realiza con probetas no tratadas o tratadas por todas las caras. El ensayo está formado por ciclos consistentes en dos fases: fase de impregnación de las probetas por inmersión en la solución durante 24 horas; y fase de secado a 65 °C durante 22 horas; enfriamiento y pesada hasta completar las 24 horas.

Al finalizar el ensayo se lavan las probetas con agua, que se renueva a menudo, durante 6 días, se secan a 65 °C y se pesan.

## Ensayo termohigrométrico

Los ensayos termohigrométricos estudian los efectos que las variaciones de temperatura y humedad tienen en los materiales pétreos. Las condiciones de humedad se pueden lograr fundamentalmente de dos formas: por exposición a una atmósfera con humedad relativa elevada (cerca de la saturación) lo cual se consigue normalmente utilizando una cámara climática, o bien por inmersión en agua normalmente a temperatura ambiente.

En ambos casos, se establecen ciclos que tengan la duración suficiente para que la muestra llegue al equilibrio. Estos ensayos, muy poco severos y por tanto de gran duración, son aplicables sólo a la evaluación de tratamientos, ya que la gran mayoría de los litotipos prácticamente no se alteran en estas condiciones.

## Ensayo propuesto

Pueden realizarse dos tipos de ensayo:

### 1) Humedad-sequedad

El ensayo está formado por ciclos consistentes en dos fases: fase de humidificación por inmersión en agua a temperatura ambiente durante 24 horas; y fase de secado a 80 °C durante 22 horas; enfriamiento y pesada hasta completar 24 horas.

## 2) Termohigrométrico

Esta variante se realiza en una cámara climática, en la que se llevan a cabo ciclos formados por las siguientes fases: fase de humidificación (temperatura 40 °C y HR próxima a saturación durante 24 horas) y fase de secado (temperatura 20 °C y HR próxima al 20% durante 24 horas).

## Ensayos de radiación UV

Los ensayos de radiación también están orientados a determinar el efecto de la radiación UV sobre los materiales, especialmente los tratamientos de tipo orgánico. La radiación utilizada es exclusivamente la ultravioleta, con energía suficiente para alterar sólo determinados enlaces químicos presentes en los compuestos orgánicos; los compuestos inorgánicos componentes de las rocas no se ven afectados por esta radiación.

Normalmente el ensayo consiste en someter las muestras a radiación UV durante períodos prolongados de tiempo, oscilando desde pocos días hasta un mes. En algunas ocasiones se combina el efecto de la radiación con los ciclos termohigrométricos.

## Ensayo propuesto

El ensayo consiste en someter a las probetas a radiación UV de forma continua durante el período de tiempo fijado o hasta que se observe la aparición de alteraciones. Dada la suavidad de este ensayo, normalmente las alteraciones aparecen a escala microscópica en los tratamientos aplicados, y pueden detectarse por la modificación de las propiedades debidas a éstos, por ejemplo, el efecto hidrófugo.

## Ataque químico

Es bien conocida la importancia de la contaminación atmosférica en la alteración de los materiales pétreos, con efectos que vienen a sumarse a los de los agentes meteorológicos, multiplicando enormemente la velocidad de deterioro. Los contaminantes más peligrosos desde este punto de vista son gases ácidos capaces de reaccionar con los componentes de la piedra.

Inicialmente la investigación se centró casi exclusivamente en el anhídrido sulfuroso que, bien en la atmósfera bien sobre la piedra, puede transformarse en ácidos

sulfuroso o sulfúrico, que reaccionan con el carbonato cálcico. Sin embargo, más recientemente se han llevado a cabo algunas experiencias en las que se estudia el efecto de otros contaminantes (como los óxidos y ácidos del nitrógeno y otros).

Las concentraciones de anhídrido sulfuroso utilizadas oscilan entre pocas partes por millón hasta 10.000, en función del grado de aceleración deseado.

La humedad de las muestras es un factor decisivo en los mecanismos y velocidades de alteración con anhídrido sulfuroso. La mayoría de los ensayos se desarrollan a humedades relativas altas y simulando lluvia con pulverización de agua.

En los últimos años se han desarrollado numerosas instalaciones que permiten la generación de atmósferas contaminadas, controlando además todas las variables ambientales (temperatura, humedad relativa, concentración de los gases contaminantes) y permitiendo también el empleo de radiación UV y la simulación de lluvia o niebla (con agua o soluciones de distinto tipo). En este tipo de cámaras es posible simular la acción de todos los factores de alteración, pudiendo efectuarse todos los tipos de ensayos anteriormente mencionados, tanto de forma separada como combinados. Los ensayos que se realizan en estas instalaciones son los que mejor pueden reproducir las condiciones reales de exposición.

## Ensayo propuesto

La instalación necesaria para llevar a cabo el ensayo de ataque por atmósfera contaminada responde básicamente al esquema que se muestra en la figura 38.

Una primera sección sería la de preparación del aire, que se seca, se limpia de impurezas y se humidifica para conseguir el grado de humedad requerido. El caudal debe controlarse para obtener las concentraciones de contaminantes en el interior de la cámara y la renovación deseada.

En la sección de introducción de contaminantes se adicionan los gases que se utilicen, regulándose los caudales para conseguir las concentraciones fijadas en el interior de la cámara de ensayos. Tanto éstos como el caudal de aire pueden regularse automáticamente en función de las concentraciones existentes en el interior de la cámara y de los valores fijados. El aire y los contaminantes se introducen en la cámara de mezcla, de donde la corriente final pasa a la cámara de ensayos.

En la cámara de ensayos se dispone de un sistema de pulverización que permite la simulación de lluvia o niebla, con agua o con soluciones de distintas sales. Igualmente existe una lámpara UV para someter a radiación las probetas.

Por último, una unidad de muestreo y medida hace posible conocer las concentraciones de los diversos contaminantes en el interior, así como la temperatura y la



humedad relativa. Utilizando analizadores en continuo y un sistema de control automático programable es posible mantener las condiciones de consigna prefijadas en el interior de la cámara, además de realizar ciclos con variaciones en la temperatura (incluso por debajo de 0 °C), la humedad relativa, radiación UV o lluvia.

## Biodeterioro<sup>IX</sup>

La aplicación de técnicas microanalíticas no destructivas y de diagnóstico son de gran utilidad para el estudio del estado de conservación del Patrimonio Histórico Arquitectónico. Distintos monumentos artísticos se van deteriorando progresivamente debido a un triple ataque: físico, químico y biológico. Aunque las alteraciones biológicas son las menos conocidas, constituyen la causa primaria de la destrucción de los materiales de construcción.

El biodeterioro de los materiales pétreos se produce por varias causas. En primer lugar, por las condiciones ambientales a las que están sometidos; en segundo lugar, por los distintos tipos de organismos que colonizan o se asientan en dichos materiales; y, por último, por el propio tipo de sustrato (G. CANELA, M.P. NUGARI y O. SALVADORI, 1994).

En este apartado se pretende hacer una breve recopilación de los principales métodos y técnicas de análisis que se utilizan en los estudios de biodeterioro sobre bienes inmuebles. Desde el punto de vista de su estado de conservación, es necesario identificar qué tipo de alteración biológica está sufriendo el inmueble y cuáles son los agentes de deterioro que la están ocasionando para, posteriormente, seleccionar los productos biocidas más adecuados para su control. Por último, es necesario evaluar el comportamiento de los diferentes productos y su interacción con los materiales existentes de la obra en estudio.

Para la identificación de los distintos mecanismos y factores de alteración se sigue una metodología de estudio determinada. Dependiendo de cuál sea la naturaleza de los organismos que se sospecha puedan ser responsables de un fenómeno de bioalteración, será necesario llevar a cabo una serie de análisis que permita establecer si es así o no.

Los métodos utilizados por los diferentes autores son variados y no existe un criterio o protocolo básico al

que someterse. Cabe distinguir entre lo que podríamos llamar métodos directos de estimación de organismos y métodos indirectos, según se compruebe la presencia directa de los agentes bioalterantes o de sus productos metabólicos, actividad bioquímica, etc., respectivamente.

Para su estudio es necesario el empleo de métodos morfológicos y estructurales, los cuales implican varias técnicas de examen del material pétreo (ICR-CNR, Normal 24/86). En una primera aproximación, se emplea la observación visual; por otro lado, tras la toma de muestras, la observación con estereomicroscopio, aunque de escaso aumento, permite identificar los organismos presentes; más adelante, con microscopio óptico, se puede reconocer la morfología y estructura celular de cada grupo de organismos y microorganismos; y, por último, se puede observar la muestra con microscopio electrónico de barrido, para la observación tridimensional de las células o de la superficie de la piedra, y con microscopio electrónico de transmisión, para observar las características ultraestructurales de las células.

## Objetivos

El análisis y la determinación de los organismos y microorganismos responsables del biodeterioro deben ser considerados como una contribución importante e imprescindible al estudio de tratamientos biocidas para la conservación. Estos análisis, por tanto, son útiles para el control del biodeterioro.

Los principales objetivos son, por tanto, y a grandes rasgos, la detección y el tratamiento de los distintos agentes biológicos que causan el deterioro de los materiales pétreos.

Así pues, en base a esto se establecen los siguientes fines:

- Estudiar los grupos de organismos que intervienen en este proceso, indicando los principales mecanismos de biodeterioro de algas, líquenes, briofitos, plantas superiores y animales (aves).
- Recolectar, conservar e identificar dichos organismos y establecer un estudio de la sucesión de especies.
- Todo esto encaminado a la posterior elección de los productos biocidas más adecuados para el control de

estos organismos, mediante ensayos de eficacia (*in situ*) y ensayos de interacción biocida-organismo (en laboratorio).

## **Campo de aplicación**

Los mecanismos y aspectos morfológicos del biodeterioro son de diverso tipo. Por un lado, están los procesos físicos o mecánicos (de disgregación o fracturación), los procesos químicos (de descomposición) y, por último, los procesos estéticos.

Los estudios de biodeterioro se centran principalmente en la caracterización e identificación de los distintos organismos biológicos responsables de la alteración, el análisis de su ecología y fisiología, el estudio de las alteraciones que provocan, así como las propuestas de las medidas de control y/o erradicación más apropiadas para cada caso en concreto.

Una amplia gama de organismos, desde bacterias a plantas superiores, interviene en los procesos de biodeterioro. La utilización de técnicas de microscopía electrónica, microbiología, métodos de biología molecular u observaciones *in situ* permite diagnosticar el tipo de organismo implicado en el biodeterioro y proponer medidas de control biológico.

## **Descripción de las técnicas y ensayos**

### **Estudio biológico**

Para el análisis y la determinación de los organismos presentes y responsables del biodeterioro se puede recurrir a métodos morfológicos, microbiológicos, bioquímicos, histoquímicos y químicos.

La metodología de estudio a seguir dependerá de la naturaleza de los organismos que en principio puedan ser responsables de un fenómeno de bioalteración. Para ello se realiza una serie de análisis que permita reconocerlos y relacionarlos con dicho fenómeno. Tras la toma de muestras, los estudios biológicos se llevan a cabo mediante una serie de técnicas.

#### **1) Toma de muestras**

La toma de muestras se realiza en aquellas zonas donde se observan las alteraciones más importantes. La metodología que se sigue, el instrumental y los recipientes o

contenedores usados serán diferentes dependiendo del tipo de organismo que sospechamos está implicado en la alteración estudiada (Normal 3/80).

#### **a) Microorganismos**

La toma de muestra para los análisis microbiológicos debe ser efectuada con distintas metodologías dependiendo de la naturaleza del agente biológico que ocasiona el deterioro: polvo superficial, costra, escamas, pátina o película (figura 39).

Las muestras pueden ser tomadas con instrumentos tales como bisturís, espátulas e hisopos, previamente esterilizados, y colocadas en recipientes (placas de petri o probetas) también estériles. Cuando no es posible realizar inmediatamente los análisis, las muestras recogidas han de conservarse en un frigorífico a +4 °C (temperatura que bloquea la reproducción microbiana sin que llegue a producirse la muerte).

#### **b) Organismos botánicos**

Con respecto al análisis botánico, los líquenes, musgos, hepáticas y plantas superiores no requieren técnicas de cultivo para su identificación. La toma de muestra se lleva a cabo en aquellos lugares donde es evidente la alteración del sustrato o en zonas próximas. La forma de tomar la muestra depende del tipo de agente biológico, alteración y estructura de la obra (escultura, muro, relieve, etc.). Las muestras se toman rascando o haciendo palanca mediante un escalpelo o espátula y, en el caso de plantas superiores, con una picola.

#### **2) Métodos de estudios para la estimación directa de organismos**

##### **a) Reconocimiento de visu**

Cuando se trata de plantas superiores u organismos de tamaño macroscópico se realizará su determinación a simple vista.

##### **b) Microscopía**

La microscopía es una técnica empleada principalmente para evaluar la acción alterante de los organismos mediante el estudio de la interfase sustrato-organismo. Por otra parte permite establecer casi inmediatamente el tipo y morfología de los organismos presentes.

En el caso del análisis microbiológico, la colonia microbiana que se ha desarrollado en el cultivo será posteriormente estudiada al microscopio óptico y al microscopio electrónico de barrido para una completa identificación. Se observan las estructuras vegetativas y reproductivas de los microorganismos (cianobacterias, algas verdes, hongos).

La identificación de organismos botánicos puede ser realizada en el campo o en el laboratorio tras la toma de muestras, mediante observación al estereomicroscopio y/o al microscopio óptico. Normalmente se examinan el talo y las estructuras reproductoras de líquenes y briofitos, mientras que para las plantas superiores se estudian los distintos elementos del cormo como hojas, flores y frutos.

Las técnicas microscópicas incluyen microscopía óptica o de luz y microscopía electrónica. En el primer caso, las muestras pueden ser observadas directamente en fresco o pueden ser montadas, previa tinción o no, para su observación.

La microscopía electrónica (Normal 8/81) requiere una serie de pasos más o menos complicados previos a la observación. Se obtienen aumentos mayores que los alcanzados por medio de sistemas ópticos que utilizan radiaciones luminosas como fuente de iluminación. Para ello se requiere una fuente radiante constituida por un haz de electrones a gran velocidad.

La microscopía electrónica de barrido en este caso implica la preparación de las muestras biológicas de manera diferente a las muestras inorgánicas. En primer lugar, se procede a la fijación de las muestras en una solución de glutaraldehído al 1% en tampón fosfato 0,01 M. Después se realiza una post-fijación en tetraóxido de osmio (1%). Posteriormente, las muestras se deshidratan en varias series: en etanol (30-70%), se sumergen en acetona (70-100%) y se secan al punto crítico de secado. Por último se metalizan cubriéndolas de oro (X. ARIÑO Y COL., 1995).

### c) Métodos de análisis microbiológico

Junto a la identificación de los organismos que están presentes sobre un sustrato (análisis cualitativo) es necesario realizar, cuando sea posible, los análisis cuantitativos. No es suficiente saber si un microorganismo está presente o no, sino también en qué cantidad está

para determinar si juega un papel importante en el proceso del biodeterioro.

Tras la toma de muestras mediante material para la identificación de los microorganismos (bacterias, actinomicetos, algas y hongos), es indispensable realizar los cultivos pertinentes sobre varios sustratos o medios de cultivo. Estos medios pueden ser líquidos o solidificados con agar, y poseen diferentes composiciones que contienen todas las sustancias nutritivas indispensables y favorables para el crecimiento de los microorganismos en estudio (Normal 9/88). Puede ocurrir que durante la preparación de los cultivos y del aislamiento de cultivos puros del microorganismo que debe ser identificado, se produzca una contaminación. Por lo tanto es necesario esterilizar el medio de cultivo antes de usarlo y continuar toda la operación en asepsia.

Entre algunos métodos microbiológicos (GARCÍA Y MARTÍN, 1996), podemos citar: el *recuento del número de unidades formadoras de colonias*, cuyo fin es la identificación y cuantificación de la microflora que se desarrolla sobre la piedra, siendo, al menos en un primer término, una determinación de poblaciones caracterizadas por sus funciones bioquímicas, en lugar de caracterización de especies; la *obtención de cultivos puros*, para lo cual se lleva a cabo en varios pasos sobre medios de cultivo de enriquecimiento, utilizando como inoculo el tubo de mayor dilución y posterior siembra en tubo con agar; *técnica de impresión* de placa con agar, usada para poner de manifiesto la distribución de los microorganismos en la superficie de la piedra; *pruebas fisiológicas*, ensayos microbiológicos para evidenciar las características fisiológicas y bioquímicas de los diferentes microorganismos que crecen sobre la piedra; *recuentos bacterianos en el aire* que consiste en el análisis de carga microbiana del aire, ya que la gran parte de los microorganismos presentes en sustratos pétreos proviene directamente del aire que les circunda,



39. Toma de muestras de algas

sobre todo aquellos con una alta producción y dispersión de esporas; y, por último, *la técnica de la ATP luminiscencia* (STANLEY, 1989). Todas las células microbianas vivas contienen adenosin trifosfato (ATP) que puede ser extraído y por tanto analizado con la enzima catalizadora luciferin-luciferasa. La cantidad de luz generada por esta reacción enzimática puede ser medida y directamente relacionada con el extracto de ATP y, por tanto, con el número de microorganismos.

#### d) Métodos de análisis botánico

En el caso de los líquenes, la toma de muestra se lleva a cabo mediante inventarios en zonas de distinta ecología. Se registran las características del área elegida, tipo de sustrato, orientación, inclinación, así como las especies que aparecen acompañadas de dos índices: abundancia/dominancia y sociabilidad. También se indica la fertilidad de cada taxón en el lugar inventariado. Es decir, todos los datos útiles para su determinación y descripción dentro de cada una de las ecologías determinadas (GARCÍA ROWE y SÁIZ-JIMÉNEZ, 1991).

La presencia de los líquenes se manifiesta en forma de polvo y fragmentos (pulverulentos), en forma foliácea o crustáceos y epilíticos o endolíticos (Normal 19/85). Se procede a su determinación y descripción en el laboratorio, utilizando lupa binocular, microscopio óptico y bibliografía especializada adecuada.

Además de la observación de la morfología del talo y las estructuras de reproducción sexual (mayoritariamente apotecios), algunos géneros precisan algunas pruebas químicas por lo que para su determinación se utilizan los siguientes reactivos, indicando en cada caso si la reacción es positiva y el color:

K: Solución concentrada de KOH en agua

Cl: Hipoclorito sódico en solución acuosa comercial (lejía concentrada)

I: Solución de yodo en yoduro potásico

N: Ácido nítrico concentrado

Para ciertas especies es indispensable la observación de la morfología de las esporas, para lo cual se da un corte fino a la estructura reproductiva (figura 40). Dicho corte observado al microscopio nos da información de las esporas y sus caracteres taxonómicamente importantes, tales como el contorno, el color, presencia o ausencia de tabiques, tamaño, etc. (figura 41).

En lo referente a las plantas vasculares, la toma de muestras se lleva a cabo en las distintas estaciones del año. Para su determinación y descripción se utiliza bibliografía especializada. Se pueden realizar dos tipos de estudio: *estudio cualitativo (florístico)*, en que se efectúa solamente un listado de las especies presentes en un área determinada, con consideraciones de tipo ecológico; y *estudio cuali-cuantitativo (fitosociológico)*, en cuyo caso se examinan datos ambientales (de la estación y del sustrato) y datos de la vegetación que incluyen la composición florística, la cobertura y las asociaciones de las especies presentes. La interpretación de las interrelaciones entre los organismos y el ambiente permite al analista definir el significado ecológico de las distintas asociaciones. Por último, debe tenerse en cuenta la relación entre la vegetación y el sustrato, y la naturaleza de los mecanismos de deterioro.

#### Métodos de control biológico: estudios previos con biocidas

El objetivo principal de los estudios de laboratorio es el de identificar los agentes responsables del biodeterioro de una obra de interés histórico-artístico para determinar posteriormente el método de intervención más idóneo para su control.

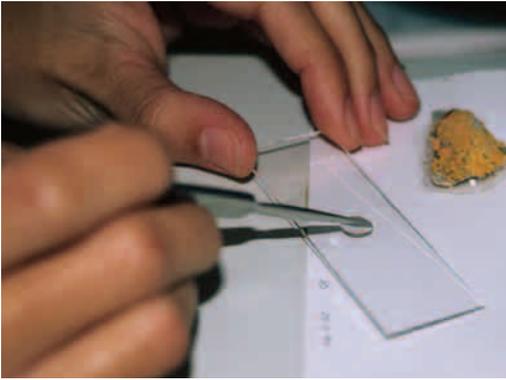
En las obras de arte y monumentos de naturaleza pétreo, los métodos de control químicos son los que se emplean más habitualmente. Tras la selección de los productos biocidas más adecuados para la obra en estudio, se procede a la realización de una serie de estudios previos (SCHNABEL, 1991).

Por un lado, se realizan los estudios de eficacia biocida sobre las distintas especies: se prueba la eficacia de los tratamientos a lo largo del tiempo. Por otro lado, se estudia la posible interacción biocida-sustrato.

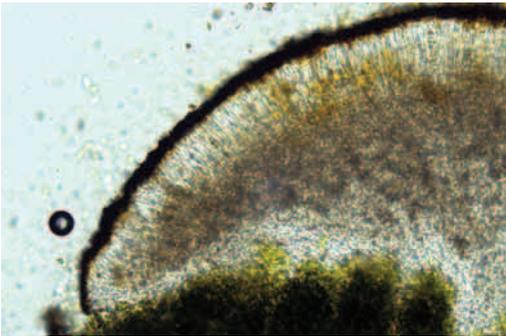
#### 1) Estudios de eficacia biocida

##### a) Aplicación de los productos

Los productos empleados se disuelven en agua destilada a unas concentraciones que pueden reproducir el efecto de tratamientos repetidos o tratamientos estacionales (NUGARI, PALLECHI y PINNA, 1993). Estos biocidas se prueban *in situ* mediante aplicación sobre el sustrato colonizado con pincel y, posteriormente, se realizan



40. Preparación de muestras para su observación al microscopio óptico



41. Líquen (*Caloplaca* sp.) observado al microscopio óptico: corte transversal de apotecio, 500X



42. Estudios previos de eficacia biocida: ensayo con tres algicidas más agua destilada



43. Estudios previos de interacción biocida-sustrato: absorción por capilaridad

ensayos de laboratorio en los que la aplicación del producto se realiza por inmersión de la parte superficial de la piedra durante 5 minutos.

## b) Métodos de análisis y resultados

La eficacia de los distintos tratamientos se estudia mediante observación directa de los organismos en distintos intervalos de tiempo (figura 42) y mediante el uso del microscopio óptico y del microscopio electrónico de barrido (Normal 8/81). Se usan también el análisis digital de imágenes, colorímetro, método de extracción de clorofila (organismos fotosintéticos), etc.

Se puede observar un colapsamiento de las células en el caso de las algas y los líquenes tratados con los productos ensayados. También se puede analizar la interfase del organismo con el sustrato, previamente tratado, al microscopio electrónico de barrido y realizar un estudio comparativo entre muestras tratadas y no tratadas (ARIÑO y COL., 1995). Por último, se puede cuantificar el cambio de color producido por la eliminación de los organismos tratados.

Sin embargo, por otro lado, es importante estudiar el efecto de estos productos sobre los materiales que componen las estructuras sobre las que se aplican. Por lo tanto, es necesario determinar el efecto de los tratamientos biocidas sobre los materiales de construcción utilizando diversos ensayos y métodos de aplicación de los productos (CANELA y COL., 1996).

## 2) Estudios de interacción biocida-sustrato

### a) Aplicación de los productos

Los biocidas se aplican de distinta forma, por capilaridad o inmersión, según el ensayo al que se sometan las probetas. Antes de aplicar los productos, se lavan las muestras con agua destilada y se secan a 60 °C (Normal 11/85).

En la impregnación por capilaridad, las probetas se colocan sobre papel de filtro impregnado en los productos durante 24 horas. Las muestras así tratadas se usan para determinar la alteración cromática y la absorción de agua por capilaridad.

El procedimiento consiste en la impregnación por inmersión de las muestras durante 48 horas. Dichas muestras

se observan al SEM para ver las posibles alteraciones producidas.

## b) Métodos de análisis y ensayos y resultados

Los ensayos que se llevan a cabo en las muestras de piedra antes y después de la aplicación de los biocidas son: absorción de agua por capilaridad, medida de la alteración cromática, observación al microscopio electrónico de barrido y ensayos de envejecimiento acelerado.

En la absorción de agua por capilaridad (Normal 11/85), las medidas se realizan antes y después de la impregnación (figura 43).

Respecto a la medida de la alteración cromática, el posible cambio de color que se produce en las probetas tras el tratamiento biocida es cuantificado mediante un colorímetro portátil. La medida del color se realiza en las muestras tratadas por capilaridad con los herbicidas.

Por su parte, la microscopía electrónica de barrido es muy valiosa para el estudio de diversos mecanismos responsables de la alteración de la piedra como: la formación y crecimiento de cristales en la superficie tras el tratamiento biocida; la corrosión, lavado o disolución de constituyentes minerales como consecuencia de las soluciones áci-

das; y el crecimiento sobre la piedra de organismos tales como bacterias, algas, hongos y líquenes, con las correspondientes consecuencias físicas y químicas.

La principal ventaja de este método se basa en la posibilidad de realizar microanálisis, en una zona o punto previamente seleccionados, mediante un detector de espectrometría de energía dispersada (Normal 8/81).

Por último, tenemos el ensayo de alteración acelerada (SAMEÑO PUERTO, VILLEGAS SÁNCHEZ y GARCÍA ROWE, 1996), (RILEM/; DIN 52104, DIN 52111, DIN 52250; ASTM C-67, ASTM C-88, ASTM C-218, ASTM C-290, ASTM C-291; UNE 12370/99, UNE 12371/02, UNE 13919/03, UNE 14066/03, UNE 14147/04). Tras los estudios previos, una vez seleccionado el biocida más adecuado en cuanto a eficacia sobre los organismos a eliminar y en cuanto a los resultados obtenidos de su no interferencia con el sustrato, se procede a realizar una propuesta de tratamiento. Sin embargo, es necesario tener en cuenta que el biodeterioro es un proceso mucho más lento que el deterioro físico y químico de la piedra, por lo que en ocasiones la eliminación de los organismos presentes en la piedra puede ser perjudicial para la propia estructura del edificio, puesto que dichos organismos retardan la erosión debida a agentes meteorológicos.

## Notas

<sup>I</sup>Agradecimientos: este trabajo ha sido financiado por el proyecto MAT2003-02723, del Ministerio de Ciencia y Tecnología, y por el Grupo de Investigación RNM-179 de la Junta de Andalucía.

## Notas sobre autoría de los textos

<sup>I</sup>Texto elaborado por Esther Ontiveros Ortega. Centro de Intervención del IAPH.

<sup>II</sup>Este apartado ha sido elaborado por Manuel Alcalde Moreno, del departamento de Ingeniería Química y Ambiental (Universidad de Sevilla) y Antonio Martín Pérez, del departamento de Química y Edafología (Universidad de Navarra).

<sup>III</sup>El texto que sigue ha sido realizado por Miguel Ángel Bello López del departamento de Química Analítica (Universidad de Sevilla) y Antonio Martín Pérez del departamento de Química y Edafología (Universidad de Navarra).

<sup>IV</sup>Eduardo M. Sebastián Pardo, del departamento de Mineralogía y Petrología (Universidad de Granada), es el autor del apartado que sigue.

<sup>V</sup>Este apartado es obra de Jesús Espinosa Gaitán del Centro de Intervención del IAPH.

<sup>VI</sup>Texto elaborado por Carlos Manuel Rodríguez Navarro, del departamento de Mineralogía y Petrología (Universidad de Granada).

<sup>VII</sup>El apartado que sigue ha sido realizado por Esther Ontiveros Ortega, del Centro de Intervención del IAPH, y Rosario Villegas Sánchez, del departamento de Ingeniería Química y Ambiental (Universidad de Sevilla).

<sup>VIII</sup>El siguiente apartado ha sido elaborado por Rosario Villegas Sánchez, del departamento de Química Ambiental (Universidad de Sevilla).

<sup>IX</sup>Marta Sameño Puerto, del Centro de Intervención del IAPH, ha sido la encargada de elaborar el apartado que sigue.

# Bibliografía

## Referencia

**ADAMS A.E.; MACKENZIE W.S.; GUILFORD. C.** (1984) *Atlas of sedimentary rocks under the microscope*. Essex: Longman Scientific & Technical

**AGAR, A.W.; ALDERSON, R.H.; CHESCOE, D.** (1974) *Principles and practice of electron microscope operation*. Amsterdam: North-Holland Publishing Company

**ALBELLA, J.M.; CINTAS, A.M.; MIRANDA, T.; SERRACOTA, J.M.** (1993) *Introducción a la ciencia de los materiales. Propiedades mecánicas de los materiales*. Madrid: CSIC, pp. 231-252

**ALONSO RODRÍGUEZ, F.J.** (1986) *Caracterización petrofísica y alteración de calizas y dolomías*. Oviedo: Universidad (tesis doctoral)

**ARAI, Y.** (1996) *Chemistry of powder production*. London: Chapman and Hall

**ARIÑO, X. J. J. ORTEGA-CALVO, A. GÓMEZ-BOLEA & C. SÁIZ-JIMÉNE, Z.** (1995) Lichen colonization of the Roman pavement at Baelo Claudia (Cádiz, Spain): biodeterioration vs. bioprotection. *Sci. Total Environment*, 167, pp. 353-363

**ARNOLD, A.; JEANETTE, D.; ZEHNDER, K.** (1980) *Proposal for a terminology of weathering phenomena on building stones*. Meeting of Petrology Group of ICOMOS. Strasburg

**AZAROFF, L. V.; BUERGER, W. J.** (1958) *The powder method in X-ray Crystalslography*. Nueva York: Mc Graw-Hill Book, Co.

**BEACOURT, F. DE, JATON, C.** (1975) *Les types d'alteration des roches calcaires. Les monuments historiques de la France*, 65, rue St. Antoine, Paris, Numéro special hors série, pp. 14-32

**BELLO, M.A.** (1988) *Caracterización y estado de alteración química de los materiales empleados en la construcción de la catedral de Sevilla*. Sevilla: Universidad (tesis doctoral. Inédita)

**BELLO, M.A.; MARTÍN, A.** (1997) Análisis de la composición química principal de materiales pétreos empleados en obras monumentales. *PH: Boletín del IAPH*, nº 20, pp. 46-51

**BERRY, L. G.** (1975) Selected powder diffraction data for minerals. *Data Book and Search Manual*. Pennsylvania: Joint Committee on Powder Diffraction Standards

**BERZOSA, J.; MARTÍN, A.** (1966) *Análisis rápido de materiales calizas y silíceos. Ensayos e Investigación*, 1.3, 1.4. y 1.5.

**BOUCHER, E. A.** (1976) Porous materials. Structure properties and capillary. Phenomeno. *Journal of materials Science*, v. 11, pp. 1734-1750

**BOWER, N.W.; STULIK, D.C.; DEHNE, E. A.**

(1994) Critical evaluation of the environmental electron microscope for the analysis of paint fragments in art conservation. *Fresenius' journal of analytical chemistry*, v. 348, pp. 402-410

**BRINDLEY, G.W. AND BROWN, G.** (Eds.) (1980) *Crystal Structures of Clay Minerals and their X-Ray identification*. London: Mineralogical Society London

**BULCOCK, S.** (2000) Transmission electron microscopy and its use for the study of paints and pigments. En CREAGH, D.C. & BRADLEY, D.A. (editores). *Radiation in Art and Archeometry*. Amsterdam: Elsevier, pp. 232-254

**BURNSTOCK, A.; JONES, C.** (2000) Scanning electron microscopy techniques for imaging materials from paintings. En CREAGH, D.C. & BRADLEY, D.A. (editores). *Radiation in Art and Archeometry*, Amsterdam: Elsevier, pp. 202-231

**CANEVA, G.; NUGARI, M. P.; SALVADORI, O.** (1994) *La biologia nel restauro*. Firenze: Nardini

**CANEVA, G.; NUGARI, M. P.; SALVADORI, O.** (1996) *Il controllo del degrado biologico*. Firenze: Nardini

**CASTRO DORADO, A.** (1989) *Petrografia básica*. Madrid: Paraninfo

**CAZALLA, O.; RODRÍGUEZ-NAVARRO, C.; SEBASTIÁN, E.; CULTRONE, G.; DE LA TORRE, M.J.** (2000) Aging of lime putty: effects on traditional lime mortars carbonation. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 83, pp. 1070-1076

**CULLITY, B. D.** (1978) *Elements of X-ray diffraction*. Massachusetts: Addison-Wesley Publishing Co., Inc.

**CULTRONE, G.; RODRÍGUEZ-NAVARRO, C.; SEBASTIÁN, E.; CAZALLA, O.; DE LA TORRE, M. J.** (2001) Carbonate and silicate phase reactions during ceramic firing. *European Journal of Mineralogy*, v. 13, pp. 621-63

**CHARLOT, G.** (1966) *Les méthodes de la chimie analytique. Analyse quantitative minérale*. Paris: Masson et Cie.

**CHOQUETTE, P.W AND PRAY, L.C.** (1970) *Geologic nomenclature and classification of porosity in sedimentary carbonates*. Bull. Am. Ass. Petrol. Geol., 54, pp. 207-250

**DANILATOS, G.D.** (1993) Bibliography of environmental scanning electron microscopy. *Microscopy Research and Technique*, v. 25, pp. 529-534

**DOMASLOWSKI, W.** (1982) *La conservation préventive de la pierre*. Paris: UNESCO

**DUNHAM, R.J.** (1962) Classification of carbonate rocks according to depositional texture. En HAM, W. E. (ed) *Classification of carbonate Rocks*. Mem. Am. Ass. Petrol. Geol., 1, pp. 108-121

**DUPAS, M.** (1981) *L'Analyse chimique des pierres calcaires et de leurs alteration dans les monuments*. ICOMOS, Troisième Colloque sur l'Alteration des Pierres, Bruselas, 11-14/XII/1981, pp. 69-79

**ESBERT, R.M.; MARCOS, R.** (1982) La deterioración de las piedras de la Catedral de Oviedo. 2ª parte: formas y fenómenos de alteración. *Materiales de la Construcción*, 186, pp. 79-88

**ESBERT R.M.; ORDAZ, J.; ALONSO, F.J.; VALDEÓN, L.** (1984) *Influencia de las características petrográficas en la durabilidad de areniscas utilizadas en monumentos*. I Congreso Español de Geología, Segovia, 9-14/IV/1984, v. 2, pp. 921-931

**ESBERT, R.M.** (2003) Criterios de intervención en materiales pétreo: conclusiones de las Jornadas celebradas en febrero de 2002 en el Instituto del Patrimonio Histórico Español. *Bienes culturales: revista del Instituto del Patrimonio Histórico Español*, nº 2, pp. 1-34

**ESPINOSA GAITÁN, J.** (1997) Propuesta de normalización para la descripción petrográfica de materiales pétreos. *PH: Boletín del IAPH*, nº 18, pp. 77-81

**EVANS, I.S.** (1970) *Salt crystallisation and rock weathering: a review*. Rev. Geomorph. Dyn., 4, pp. 153-177

**EVERETT, D.H.** (1958) Some problems in the investigation of porosity by adsorption methods. En EVERETT, D.H.; STONE, F.S. (eds.) *The structure and properties of porous materials*. London: Butterworth, pp. 93-98

**FANCELLI, P.** (1983) *Il progetto di conservazione*. Roma: Ed. Guido Guidotti

**FITZNER, B.** (1987) *Erfassung und Beurteilung von Verwitterungsschäden an Sandsteinen*. Sonderangabe Bautenschutz-Bausaurierung. 4pp.

**FITZNER, B. AND KOWNATZKI, R.** (1989 ¿o 1991?) *Studies on natural stone monuments-methodology and examples*. European Symp. of Science, Technology and European Cultural Heritage, Bologna, 13-16/VI/89, pp. 930-934, Oxford: Butterworth-Heinemann Ltd.

**FOLK, R.L.** (1959) *Practical petrographic classification of limestone*. Bull. Am. Ass. Petrol. Geol., 43, pp. 1-38

**FOLK, R.L.** (1962) Spectral subdivision of limestone types. En HAM, W.E. (ed.) *Classification of carbonate Rocks*. Mem. Am. Ass. Petrol. Geol., 1, pp. 62-84

**FOLK, R.L.** (1974) The natural history of crystalline calcium carbonate: effect of magnesium content and salinity. *Journal of Sedimentary Petrology*, v. 44, pp. 40-53

- FOLK, R.L.** (1974) *Petrology of sedimentary rocks*. Austin, Texas: Hemphill Publishing Co.
- FORT GONZÁLEZ, R.** (1996) El agua en los materiales pétreos: comportamiento hídrico. En MINGARRO, F. (ed.) *Degradación y conservación del patrimonio arquitectónico*. Madrid: Editorial Complutense, pp. 237-248
- FURLAN, V.; PANCELLA, R.; HERMANES, T.A.** (1982) Chateau de Chillon: Camera Domini, étude des peintures murales du quatorzième siècle. *Studies in Conservation*, v. 27, pp. 25-30
- GARCÍA-ROWE, J.; SAIZ-JIMÉNEZ, C.** (1991) Lichens and bryophytes as agents of deterioration of building materials in Spanish cathedrals. *International Biodeterioration*, v. 28, pp.151-163
- GARCÍA, S.; MARTÍN, A.** (1996) Metodología para la evaluación del estado de conservación de obras monumentales en piedra en relación a fenómenos de bioalteración. *PH: Boletín del IAPH*, n° 16, pp. 38-47
- 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*, v. 18, pp. 25-35
- GLOSSARY of Geology and related Sciences** (1972) Washington, D. C.: American Geological Institute (AGI)
- GOODHEW, P.J.** (1932) *Thin foil preparation for electron microscopy*. New York: Elsevier, 1985
- GRIBBLE, C. D.; HALL A. J.** (1992) *Optical Mineralogy. Principles & Practice*. London: UCL Press Limited
- HALS, I. AND MARTÍN K.** *Determination of pore distribution of microporous solids by exclusion chromatographic measurement*. Z. Phys. Chem.
- HENAU (DE), P.** (1980/1981) Approche d'une terminologie descriptive de l'état de surface des matériaux pierreux. *Bulletin Institut Royal de Patrimoine Artistique*, Bruxelles, XVIII, pp. 170-182
- HENAU (DE), P** (1980). Vocabulaire des termes descriptifs de l'état de surface des matériaux de construction. *Bulletin Institut Royal de Patrimoine Artistique*, Bruxelles completar
- HIRSCHWALD, J.** (1908) *Die Prüfung der natürlichen Bausteine auf ihre Wetterbeständigkeit*. Berlin: Wilh. Ernst u. Sohn
- HUTCHISON, CH. S.** (1974) *Laboratory handbook of petrographic techniques*. New York: J. Wiley & Sons
- KIESLINGER, A.** (1932) *Zerstörungen an Steinbauten*. Leipzig Leipzig und Wien: Franz Deuticke
- KLUG, H. P.; ALEXANDER, L. E.** (1954) *X-ray diffraction procedures*. Nueva York: John Wiley and Sons, Inc.
- KNOLL, W.; RUSKA, E.** (1932) *Ann. Phys.*, v. 36, pp. 133.
- KÜHN, H.** (1985) Naturwissenschaftliche Untersuchung von Leonardos "Abendmahl" in Santa Maria della Grazie in Mailand. *Maltechnik-Restaur*, v. 91, pp. 24-51
- KUZ'MIN, L.J.; POSTNIKOV, S.P.** (1969) *Determination of effective pore parameters materials*. Zavod. Lab.
- LEIGHTON, M.W. AND PENDEXTER, C.** (1962) Carbonate rocks types. En HAM, W.E. (ed.) *Classification of carbonate rocks*. Mem. Am. Ass. Petrol. Geol., 1, pp. 33-61
- LORETTO, M.H.** (1984) *Electron beam analysis of materials*. London: Chapman and Hall
- MARTÍN, A.** (1990) *Ensayos y experiencias de alteración en la conservación de obras de piedra de interés Histórico-Artístico. Características mecánicas, térmicas y eléctricas*. Madrid: Fundación Ramón Areces, pp. 339-369
- MARTÍN RAMOS, J. D.** (2004) *XPower. Qualitative and Quantitative by powder X-Ray Diffraction Analysis*. Dep. Leg. M-11719, 2004
- MATTEINI, M.; MOLES, A.** (1984) *Scienza e restauro: metodi di indagine*. Firenze: Nardini Editore
- MINISTÈRE de affaires culturelles. Architecture** (1977) *Méthode et Vocabulaire (Principes d'analyse scientifique). Inventaire général des monuments et des richesses artistiques de la France*. Paris: Imprimerie nationale (2 vols.)
- MONTOTO, M.; RODRÍGUEZ-REY, A.; SUÁREZ DEL RÍO, L.M.; CALLEJAS, L.; RUIZ DE ARGANDOÑA, V.** (1987) *Acoustic emission behaviour of siun in wear granites: Petrographic interpretation*. Proc. Int. Soc. Rock Mechanics, pp. 93-98
- MONTOTO, M.; RODRÍGUEZ-REY, A.; SUÁREZ DEL RÍO, L.M.; CALLEJAS, L.; RUIZ DE ARGANDOÑA, V.** (1987) *Methodology for microscopio studies on alteration of building materials*. VI<sup>th</sup> Meeting of the European Clay Groups, Cádiz: Galán and Vázquez Eds., pp. 42-45
- MONTOTO, M.** (1983) *Petrophysics: The petrographic interpretation of physical of rocks*. Proc. 5<sup>th</sup> Cong. Int. Soc. Rock Mechanics, pp. 93-98
- NIEUWENHUYSEN, P.; ADAMS, F.** (1984) *Elemental analysis of Himalayan metal statues*. *Journal of Historical Metallurgy*, v. 18, n° 2, pp. 105-108
- NOËL, P.** (1965) *Technologie de la pierre de taille. Dictionnaire des termes couramment employés dans l'extraction, l'emploi et la conservation de la pierre de taille*. Paris: Société de diffusion des techniques du bâtiment et des travaux publics
- NUGARI, M.P.; PALLECHI, P.; PINNA, D.** (1993) *Methodological evaluation of biocidal interference with stone materials. Preliminary laboratory tests*. In proceedings of the International RILEM/UNESCO Congress "Conservation of Stone and other Materials", London: M.J. Thiel Ed., E & FN Spoon, Publ., pp. 295-302
- ONTIVEROS ORTEGA, E.; VILLEGAS SÁNCHEZ, R.; ALCALDE MORENO, M.; SEBASTIÁN PARDO, E.** (1996) Programa de normalización de estudios previos y control de calidad en las intervenciones. *PH: Boletín del IAPH*, n° 15, pp. 60-62
- ONTIVEROS ORTEGA, E.; VILLEGAS, R.** (1998) Programa de normalización de estudios previos y control de calidad en las intervenciones. Propiedades hídricas (I). *PH: Boletín del IAPH*, n° 22, pp. 45-49
- ONTIVEROS ORTEGA, E.; VILLEGAS, R.** (1998) Programa de normalización de estudios previos y control de calidad en las intervenciones. Propiedades hídricas (II). *PH: Boletín del IAPH*, n° 23, pp. 40-45
- ONTIVEROS ORTEGA, E.; VILLEGAS, R.** (1999) Programa de normalización de estudios previos y control de calidad en las intervenciones. Propiedades mecánicas 1ª parte. *PH: Boletín del IAPH*, n° 28, pp. 73-79
- ONTIVEROS ORTEGA, E.; VILLEGAS, R.** (2000) Programa de normalización de estudios previos y control de calidad en las intervenciones. Propiedades mecánicas 2ª parte. *PH: Boletín del IAPH*, n° 32, pp. 121-129
- ORDAZ, J.** (1982) *Glosario de términos utilizados en la descripción de fenómenos de deterioración de las piedras de monumentos*. Informe interno 101/82. Oviedo: Universidad
- PETTIJOHN, F.J.** (1975) *Sedimentary rocks*. New York: Harper and Row
- PITTMAN, E.D.; PUCHTKO, R.W.** (1970) Use of poro cast and scanning electron microscope to study pore geometry. *Journal of Sedimentary Petrology*, n° 40, pp. 1153-1157
- PRADA LÓPEZ, J.L.** (1995) *Caracterización de formas y procesos de alteración, observadas en piedra de construcción de edad Miocénica del área Monumental romana de Tarragona*. Barcelona: Universidad (tesis doctoral)
- PRICE, C.** (1996) *Stone conservation: An overview of current research*. Los Ángeles: The Getty Conservation Institute
- PUTNIS, A.** (1992) *Introduction to mineral sciences*. Cambridge: Cambridge University Press.
- QUERVAIN, F.** (1969) *Technische Gesteinskunde*. Basel und Stuttgart: Verlag Birkenhäuser

- REAL Academia de la Lengua** (1984) *Diccionario de la Lengua Española* (Vigésima edición). Paris: Larousse
- RÉAU, L.** (1930) *Dictionnaire illustré d'art et d'archéologie*. Paris: Larousse
- REICHEL, H.** (1975) *Die Natursteinverwitterung an Bauwerken als mikroklimatisches und edaphisches Problem in Mitteleuropa*. Tübinger Geographische Studien, Universität Tübingen
- REIJERS, T.J.A.; HSÛ, K.J.** (1986) *Manual of carbonate sedimentology: A lexicographical approach*. London: Academic Press
- REY BUENO, F. (DEL)** (1996) Porosimetría de mercurio. En Técnicas de diagnóstico aplicadas a la conservación de los materiales de construcción en edificios históricos. *Cuadernos técnicos del IAPH*, nº 2, pp. 46-50
- REYNOLDS, R.C.** (1989) Principles and techniques of quantitative analysis of clay minerals by X-ray powder Diffraction. En PEVEAR, D.R.; MUMPTON, F.A. (eds.) *Quantitative Mineral Analysis of Clays*. Boulder: The Clay Mineral Society, pp. 4-36
- ROBINSON, V.N.E.** (1978) The SEM examination of wet specimens. *Scanning*, v. 1, pp. 149-156
- RODRÍGUEZ GALLEGU, M.** (1982) *La difracción de los rayos X*. Madrid: Alhambra Universidad
- RODRÍGUEZ-NAVARRO, C.; SEBASTIÁN, E.** (1992) Application of SEM in the porometric analysis of ornamental calcareous materials. *Electron Microscopy 92* (EUREM), v. 2, pp. 779-780
- RODRÍGUEZ NAVARRO, C.** (1994). *Causas y mecanismos de alteración de los materiales calcáreos de las catedrales de Granada y Jaén*. Granada: Universidad (tesis doctoral)
- RODRÍGUEZ NAVARRO, C.** (1996) Técnicas de análisis del sistema poroso de un material pétreo ornamental. En Técnicas de diagnóstico aplicadas a la conservación de los materiales de construcción. *Cuadernos técnicos del IAPH*, nº 2, pp. 66-71
- RODRÍGUEZ-NAVARRO, C.** (1996) Microscopía electrónica de barrido ambiental (ESEM). Fundamentos y aplicaciones en conservación de materiales ornamentales. En Técnicas de diagnóstico aplicadas a la conservación de los materiales de construcción en los edificios históricos. *Cuadernos técnicos del IAPH*, nº 2, pp. 33-42
- RODRÍGUEZ-NAVARRO C.; DOEHNE, E.** (1999) Time-lapse video and ESEM microscopy: Integrated tools for understanding processes in situ. *American Laboratory*, v. 31, pp. 28-35
- RODRÍGUEZ-NAVARRO, C.; DOEHNE, E.; SEBASTIÁN, E.** (2000) Influencing crystallization damage in porous materials through the use of surfactants: experimental results using sodium dodecyl sulfate and cetyltrimethylammonium chloride. *Langmuir*, v. 16, pp. 947-954
- RODRÍGUEZ-NAVARRO, C.; CULTRONE, G.; SÁNCHEZ-NAVAS, A.; SEBASTIÁN, E.** (2003) TEM study of mullite growth after muscovite breakdown. *American Mineralogist*, v. 88, pp. 713-724
- ROSSI-DORIA, P.** (1979) *Draft glossary for the description of macroscopic alteration in stone*. Doc. Normal-C 79/26.
- RUSSEL** (1927) *Report of the Stone Preservation Committee*. (Appendix I) London: H.M. Stationary office
- SALMERÓN ESCOBAR, P.** (2003) El papel de la analítica de los materiales en la restauración del patrimonio inmueble. En Metodología de diagnóstico y evaluación de tratamientos para la conservación de los edificios históricos. *Cuadernos técnicos del IAPH*, nº 8, pp. 208-233
- SAMEÑO PUERTO, M.; VILLEGAS SÁNCHEZ, R.; GARCÍA ROWE, J.** (1996) *Estudio de la interacción de los biocidas con los materiales pétreos del Yacimiento del Cerro de la plaza de armas de Puente Tablas (Jaén)*. Granada: Actas del III Congreso Internacional de Rehabilitación del Patrimonio Arquitectónico, nº 3, pp. 520-524
- SCHMOELZER, A.** (1936) Zur Entstehung der Verwitterungsskulpturen an Bausteinen. *Chemie der Erde*, 10, pp. 479-520
- SCHNABEL, L.** (1991) The treatment of biological growths on stone: A conservator's viewpoint. *International Biodeterioration*, v. 28, pp. 125-131
- SHELLEY, D.** (1993) *Igneous and metamorphic rocks under the microscope*. London: Chapman & Hall
- SEBASTIÁN PARDO, E. M.** (1996) Interés de la difracción de rayos X (DRX) en la conservación del Patrimonio Cultural. En Técnicas de diagnóstico aplicadas a la conservación de los materiales de construcción en los edificios históricos. *Cuadernos técnicos del IAPH*, nº 2, pp. 6-13
- STANLEY, P.E.** (1989) A concise beginner's guide to rapid microbiology using Adenosine Triphosphat (ATP) and luminescence. En STANLEY, P.E.; MCCARTHY, B.J.; SMITHER, R. (eds.), *ATP luminescence. Rapid methods in microbiology*, Oxford: Blackwell Scientific Publications, pp. 1-10
- STONE catalogue. Glossary of Terms** (1968) New York: Building Stone Institute
- STRAMBOLOV, T.; VAN ASPEREN DE BOER, J.R.J.** (1976) *The deterioration and conservation of porous building materials. A review of the literature*. Roma: International Centre for the Study of the Preservation and Restoration of Cultural Property (ICCROM)
- TITE, M.S.; MANIATIS, Y.** (1975) Examination of ancient pottery using the scanning electron microscope. *Nature*, v. 257, pp. 123-123
- TORRACA, G.** (1986) *Porous building materials*. Roma: ICCROM
- TORRE LÓPEZ (DE LA), M.J.** (1996) Propiedades hídricas. En Técnicas de diagnóstico aplicadas a la conservación de los materiales de construcción en edificios históricos. *Cuadernos técnicos del IAPH*, nº 2, pp.66-71
- VADE-MECUM de la technologie du bâtiment**. Bruxelles : Conférence des Jeunes géomètres-experts de Bruxelles, 1936
- VAN BRAKEL, J.; MORDY, S; SVATA, M.** (1981) Mercury porosimetry: State of the art. *Powder Technology*, 29, pp. 1-12
- VELILLA SÁNCHEZ, N.** (1996) Los Materiales de Construcción en los Edificios Históricos. Caracterización Petrográfica: Métodos Ópticos. En Técnicas de diagnóstico aplicadas a la conservación de los materiales de construcción en los edificios históricos. *Cuadernos técnicos del IAPH*, nº 2, pp. 25-33
- VELILLA SÁNCHEZ, N.** (2003) Caracterización Petrográfica de Rocas Ornamentales y de Construcción de uso en los Edificios Históricos. En Metodología de diagnóstico y evaluación de tratamientos para la conservación de los edificios históricos. *Cuadernos técnicos del IAPH*, nº 8, pp. 22-35
- VERGERIO, P.P.; MEGGIOLARO, V.** (1995) Proposta di schema standard per la descrizione e classificazione di litotipi carbonatici mediante analisi in microscopia ottica a luce trasmessa. *Plinius*, 14, pp. 305-306
- VERGERIO, P.P.** (1996) Descripción petrográfica dei materiali lapidei calcarei. *Restauro & Conservazione*, 8, pp. 5-10
- VILLEGAS SÁNCHEZ, R.** (1989) *Estudio de alterabilidad y respuesta a tratamientos de conservación de los principales tipos de piedra utilizados en catedrales andaluzas*. Sevilla: Universidad (tesis doctoral. Publicación inédita)
- VILLEGAS SÁNCHEZ, R.** (1999) Programa de normalización de estudios previos y control de calidad en las intervenciones. Ensayos de alteración de materiales pétreos. *PH: Boletín del IAPH*, nº 31, pp. 78-88
- VON ARDENNE, M. Z.** (1938) *Phys.*, v. 109, 1938
- WARDLAW, N.G.** (1976) *Pore geometry of carbonate rock as revealed by cast and capillary pressure*. Am. Ass. Petrol. Geol. Bull., 60, pp. 245-257
- WINKLER, E.M.** (1994) *Stone in Architecture*. Berlin: Springer-Verlag

**ZAKHAROV, I.A.; GRISHAEVA, T.L.; ALESKOVSKII, K. (1975)** *Possibilities of the limniscient-kinetic method for investigation of the structure of porous bodies.* Kolloidn Zh (Rusia).

**ZEHNDER, K. (1979)** *Weathering of molasse sandstones on monuments and natural outcrops.* Proc. 3rd International Congress on the Deterioration and Preservation of Stones, Venice, 24-27/X/1979, pp. 91-105

**ZEZZA, U. (1993)** *Influence of mechanical anisotropic behaviour o tensile strength on decay evolution or marbles in monuments.* Conservation of Stone and other materials. Rilem-UNESCO, Paris, 1, pp. 220-227

**ZEZZA, U. (2003)** Las rocas en el Patrimonio Arquitectónico: normas y referencias para la investigación con técnicas no destructivas sobre el comportamiento físico-mecánico. En Metodología de diagnóstico y evaluación de tratamientos para la conservación de edificios históricos. *Cuadernos técnicos del IAPH*, n° 8, pp. 154-165

## Normativa

**Asociación Española de Normalización (AENOR)**

**UNE-EN 1936/99.** Métodos de ensayo para la piedra natural. Determinación de la densidad real y aparente y de la porosidad abierta y total

**UNE-EN 1925/99.** Métodos de ensayo para la piedra. Determinación del coeficiente de absorción de agua por capilaridad

**UNE-EN 13161/02.** Métodos de ensayo para la piedra. Determinación de la resistencia a la flexión a momento constante

**UNE-EN 12372/99.** Métodos de ensayo para la piedra. Determinación de la resistencia a la flexión bajo carga concentrada

**UNE-EN 12372AC/03.** Métodos de ensayo para la piedra. Determinación de la resistencia a la flexión bajo carga concentrada

**UNE-EN 1926/99.** Métodos de ensayo para la piedra. Determinación de la resistencia a compresión

**UNE-EN 772-1/02.** Métodos de ensayo de piezas de albañilería. Parte 1: Determinación de la resistencia a compresión

**UNE 22-178/85.** Granitos ornamentales. Microdureza de knoop

**UNE-EN 12370/99.** Métodos de ensayo para la piedra. Resistencia a la cristalización de sales

**UNE-EN 1237/02.** Métodos de ensayo para la piedra. Determinación de la resistencia a la heladicidad

**UNE-EN 13919/03.** Métodos de ensayo para la piedra. Determinación de la resistencia al envejecimiento acelerado por acción de SO<sub>2</sub> en presencia de agua

**UNE-EN 14066/03.** Métodos de ensayo para la piedra. Determinación de la resistencia al choque térmico

**UNE-EN 14147/04.** Métodos de ensayo para la piedra. Determinación de la resistencia al envejecimiento por niebla salina

**UNE 22-189-85.** Mármoles y calizas ornamentales. Resistencia al choque

**UNE 22-173/85.** Granitos ornamentales. Resistencia al desgaste por rozamiento

**UNE. Granitos ornamentales:**

-UNE 22-179-85. Resistencia al choque

-UNE 22-173-85. Resistencia al desgaste por rozamiento

-UNE 22-178-85. Microdureza de Knoop

**UNE-EN 12407/01.** Métodos de Ensayo para Piedra Natural. Estudio Petrográfico

**UNE-EN 12440/01.** Piedra Natural. Denominación de la Piedra Natural

**UNE-EN 1267/03.** Piedra Natural. Terminología

**UNE-EN 14579/05.** Métodos de ensayo para la piedra. Determinación de la velocidad de propagación de ultrasonidos

**ASTM C 119-74:** Standard definitions of terms relating to natural building stones

**ASTM D 653-78:** Standard definitions of terms and symbols relating to soil and rock mechanics

**ICR CNR. NORMAL:**

**4/80.** Distribuzione del volume dei pori in funzione del diametro

**7/81.** Assorbimento d'acqua per immersione totale  
**11/85.** Assorbimento d'acqua per capillarità. Coeficiente di assorbimento capillare

**21/85.** Permeabilità al vapor d'acqua

**22/86.** Misura della velocità di propagazione del suono

**33/89.** Misura dell'angolo di contatto

**34/91.** Analisi di materiali "argillosi" mediante XR  
**43/93.** Misure colorimetriche di superfici apache

**44/93.** Assorbimento d'acqua a bassa pressione

**3/80.** Prelevi di materiale in opera e non più in opera per di mineralogici, chimici, fisici e biologici  
**8/80.** Esame delle caratteristiche morfologiche al microscopio elettronico a scansione (SEM)

**19/85.** Microflora autotrofa ed eterotrofa: tecniche di indagine visiva

**24/86.** Metodologia di rilevamento e di analisi della vegetazione

**9/88.** Microflora autotrofa ed eterotrofa: tecniche di isolamento in coltura

**I/80.** (Normativa Manufatti Lapidei, CNR-ICR, Italia): Alterazioni macroscopiche dei materiali lapidei: Lessico

**10/82.** Descrizione petrografica dei materiali lapidei naturali

**International Society for Rock Mechanics (ISRM).** (1972) Commission on Terminology, Symbols and Graphic Representation. Final Document on Terminology. English version, list of symbols, 1970

**RILEM.** (1978) *Comm Pierres Groupes 25 PEM: Experimental methods recommended.* Proceedings of International Symposium on the Deterioration and Protection of Stone Monuments, UNESCO-RILEM, Vol.5, Paris June 5-9, 1978 (Publ. CEBTP). TEST VI. I: External aspect of stones

**Tests defining the structure** 175-193

. n° 1 Porosity accessible to water

. n° 2 Bulk densities and real densities

. n° 4 Poro-size distribution (suction)

. n° 5 Poro-size distribution (mercury porosimeter)

**Tests defining the properties connected with the presence and the movement of water** 195-227

. n° 1 Saturation coefficient, S

. n° 2 Coefficient of water vapour conductivity

. n° 3 Water absorption under low pressure (Box method)

. n° 4 Water absorption under low pressure (pipe method)

. n° 5 Evaporation curve

. n° 3 Water absorption coefficient

. n° 8 Water drop absorption (a)

. n° 9 Water drop absorption (b)

**Tests defining internal cohesion**

. n° 2 Determination of the dynamic modulus of elasticity by pulse velocity

. n° 3 The pull-out tests

. n° 4 Ultimate tensile strength

. n° 5 Ultimate compressive strength

. n° 6 Ultimate bending strength

**Tests to determine mechanical surface properties**

. n° 1 Surface hardness measurement determined by scratch with

abrasion resistance

**Durability tests**

. n° 1 Crystallisation test by total immersion