

Técnicas instrumentales aplicadas al control de la penetración de tratamientos de consolidación en piedra

F. DÍAZ-PACHE (*)
R.M. ESBERT (*)

RESUMEN El artículo muestra la información obtenida, mediante la aplicación de diferentes técnicas instrumentales, al estudio de dos aspectos importantes en la valoración de la idoneidad de un tratamiento de consolidación superficial de piedra; la profundidad alcanzada por el mismo y su distribución espacial en el interior de la roca tratada.

Las técnicas instrumentales utilizadas han sido la fluorescencia de rayos X, la microscopía electrónica de barrido (MEB) y la espectrometría de rayos X por energía dispersiva. Las imágenes obtenidas en el microscopio electrónico, han sido posteriormente digitalizadas (P.D.L.), para cuantificar el porcentaje de producto que ha penetrado y su profundidad de penetración.

La piedra monumental ensayada ha sido la caliza de Hontoria, utilizada con frecuencia en el patrimonio arquitectónico de Castilla y León, especialmente en la provincia de Burgos. El tratamiento empleado ha sido un silicato de etilo —Tegovacon V—, aplicado con pincel a la superficie de dicha piedra.

INSTRUMENTAL TECHNIQUES APPLIED TO THE PENETRATION CONTROL OF CONSOLIDATION TREATMENTS IN STONES

ABSTRACT *The application of different instrumental techniques to the study of two relevant aspects in the suitability assessment of a stone superficial consolidation treatment is shown in the present article. These aspects are: the depth reached by the treatment and its spatial distribution in the interior of the treated rock.*

The instrumental techniques used were X-ray fluorescence, Scanning Electron Microscopy and X-ray spectrometry by dispersive energy. The images obtained in the electron microscopy were digitalized later (IDP) in order to quantify the product percentage that penetrated and its penetration depth.

The monumental stone tested is Hontoria limestone, frequently used in Castilla and León architectural heritage, specially in the province of Burgos. The treatment used was an ethyl silicate —Tegovacon V—, applied with a brush to the surface of the above mentioned Hontoria limestone.

Palabras clave: Piedra; Tratamiento; Consolidación; Fluorescencia de rayos X; Microscopía electrónica de barrido; Espectrometría de rayos X; Proceso digital de imágenes.

INTRODUCCIÓN

En el campo de la conservación de la piedra de edificación, es relativamente frecuente, desde los años sesenta, el empleo de productos consolidantes e hidrofugantes: *Torraca, G. (1976); Laurenzi-Tabasso, M. y Lazzarini, L. (1985)*, etc. Los primeros se aplican para mejorar la cohesión entre los minerales de la superficie pétreo alterada, los segundos para protegerla de la acción de los agentes ambientales —agua principalmente— y de las partículas sólidas de contaminación.

En ambos casos, la idoneidad y durabilidad del tratamiento se verá muy condicionada por la profundidad de pe-

netración del mismo, así como por su distribución en los espacios vacíos —sistema poroso— de la piedra. La concentración de la solución, el tipo de disolvente, el modo de aplicación del producto, el contenido en humedad de la piedra y las condiciones ambientales (humedad relativa y temperatura), son factores externos que deben controlarse por su incidencia en la eficacia de los tratamientos aplicados.

La profundidad de penetración alcanzada por el tratamiento y el modo de distribuirse por el seno de la roca, están íntimamente relacionados con el número, tamaño, forma y grado de conectividad de los espacios vacíos. Estos aspectos se desconocen, la mayor parte de las veces, cuando se realizan intervenciones de consolidación superficial en la piedra de edificación.

En este sentido, este trabajo muestra los resultados obtenidos para la resolución de los dos aspectos antes indicados,

(*) Departamento de Geología (Área de Petrología y Geoquímica), Universidad de Oviedo.



FOTO 1. Aspecto macroscópico de la caliza de Hontoria. Destaca la presencia de poros visibles a esta escala [probeta de 5 cm de arista].

aplicando algunas técnicas instrumentales, usuales en la actualidad en gran número de centros de investigación españoles.

SELECCIÓN DEL MATERIAL Y DEL TRATAMIENTO

La piedra seleccionada ha sido la caliza de **Hontoria**, que por tener uso relevante en el patrimonio arquitectónico de Castilla y León: Catedral, Casa del Cordón y Hospital del Rey en Burgos, Catedral de León, etc., ha sido ya caracteri-

zada desde el punto de vista petrográfico y físico por diversos autores: *Marcos (1992)*; *Hammecker et al. (1992)*; *Marcos et al. (1993)*...

Es una caliza bioclástica casi pura, con un 99,5% de calcita y menos del 0,5% de cuarzo. Tiene un color claro —blanco grisáceo—, granulometría heterométrica (foto 1), con abundante presencia de restos fósiles visibles en muestra de mano, así como cavidades, poros y núcleos de recristalización. Presenta un moteado ocre de óxidos de hierro (foto 2).

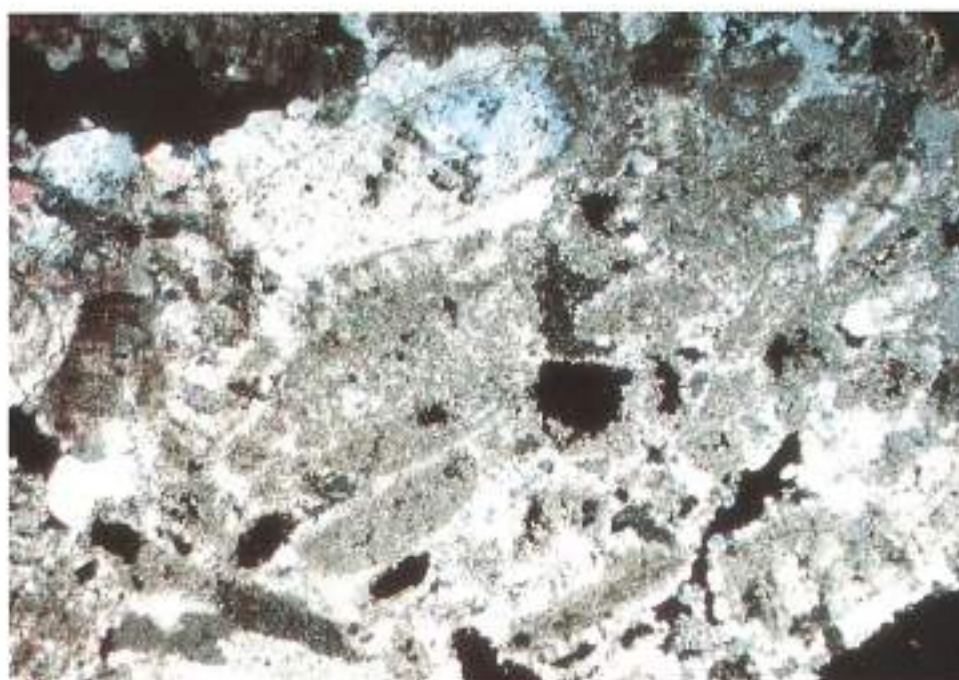


FOTO 2. Microfotografía de la caliza de Hontoria. Aspecto general de la textura de la roca. Se puede observar que la mayor parte de los granos son fósiles de diversos tamaños [heterometría acusada]. También se observan varios poros (en negro), igualmente heterométricos. Microscopía óptica de polarización [Nicolas cruzados x40].

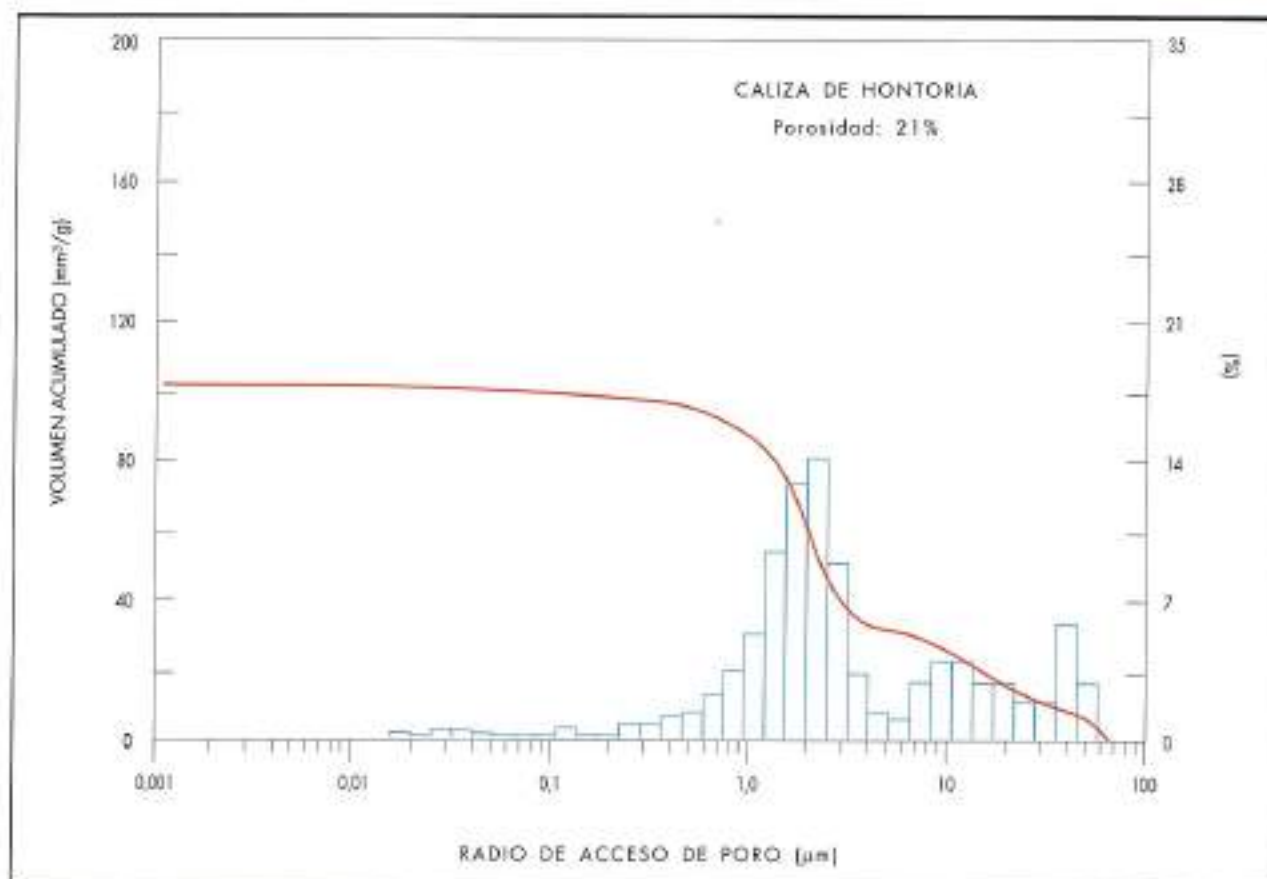


GRÁFICO 1. Curva de distribución e histograma de frecuencias, de los tamaños de acceso de poro de la caliza de Hontoria.

Su porosidad analizada por porosimetría de mercurio (gráfico 1) oscila entre el 20,5 y el 23%. Abundan los poros grandes conectados por conductos mucho menores (Díaz-Pache 1992). En estos ensayos porométricos no se han cuantificado los poros superiores a 75 micras (fotos 3 y 4).

La piedra se extrae en Hontoria de la Cantera (Burgos), población situada a unos 18 km al sureste de la ciudad de Burgos.

El producto de tratamiento aplicado es de naturaleza silico-orgánica, pues se trata de un silicato de etilo, comercializado por la firma Th. Goldschmidt de la República Alemana, con el nombre comercial de Tegovakon V. El silicato de etilo, una vez aplicado a la piedra, precipita silicio amorfo (Domasłowski, W. y Lukaszewicz, J.W., 1988), que ocupa un volumen menor que el líquido de tratamiento (foto 4). No rellena los poros por completo, lo que permite la transmisión del vapor de agua a través de la roca tratada.

Al ser el tratamiento de naturaleza silicea y la piedra tratada una caliza casi pura, se podrán diferenciar, mediante las técnicas aplicadas, uno y otro material.

MODO DE APLICACIÓN DEL TRATAMIENTO

El Tegovakon V se ha mezclado con alcohol etílico, que actúa a modo de disolvente, en una proporción de 1:10. De este modo se ha conseguido una adecuada penetración del producto sin perjuicio de las prestaciones a nivel de superficie.

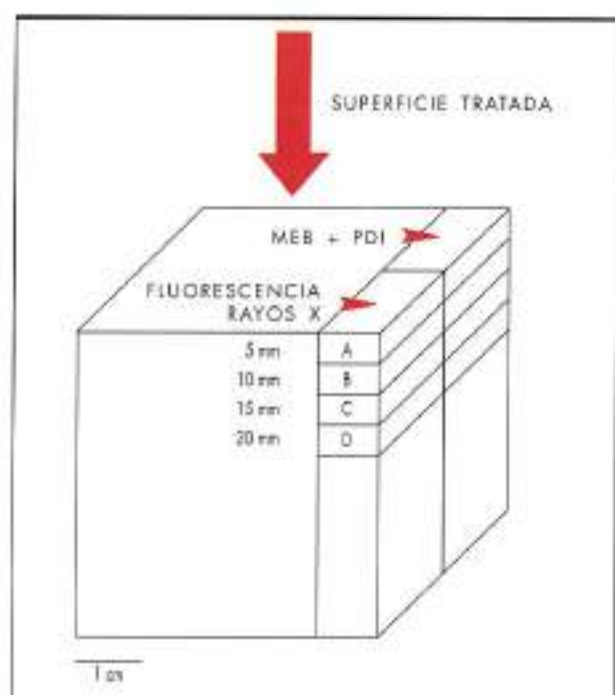


GRÁFICO 2. Esquema de los cortes realizados en la probeta tratada para la obtención de las muestras estudiadas.

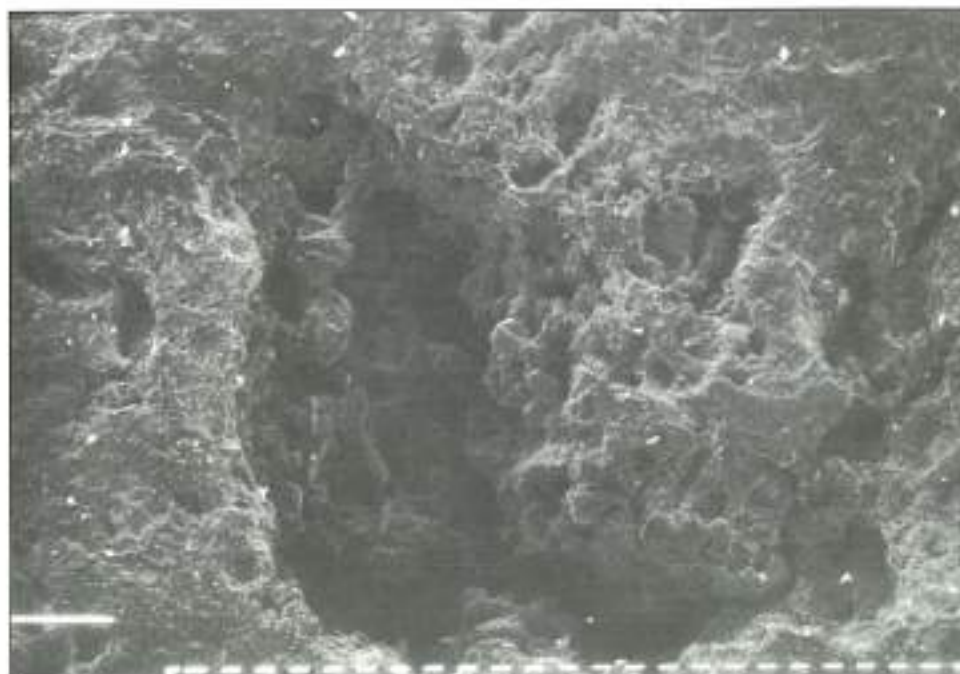


FOTO 3. Aspecto al microscopio electrónico de barrido (MEB) de la caliza de Hontoria. Se observa la morfología de los espacios vacíos, grandes poros que se comunican por conductos más pequeños. [$\times 40$, 1 micrometro = 10 micras].

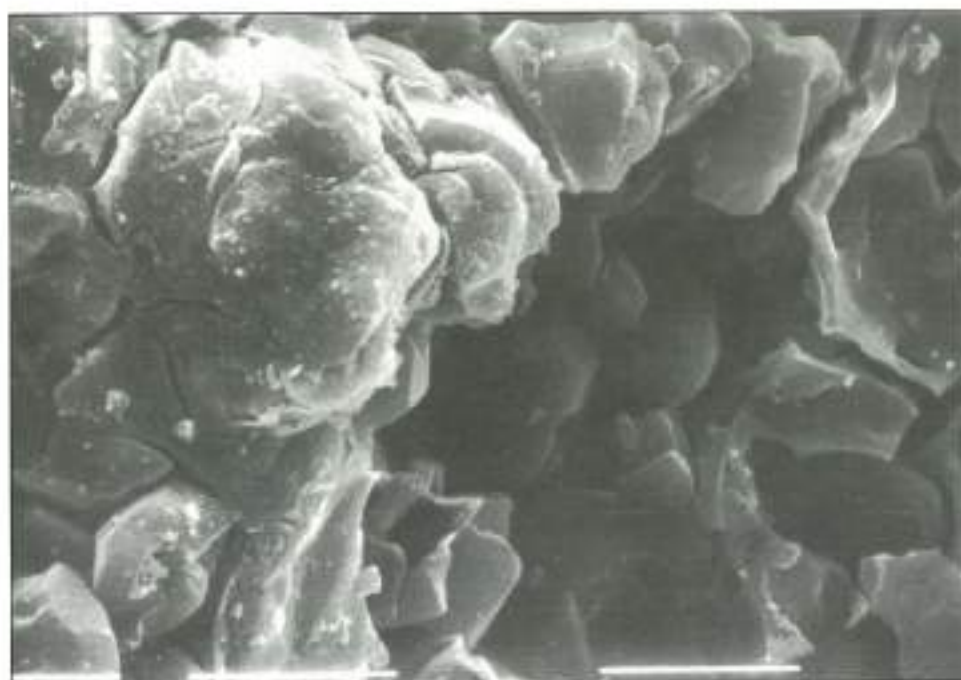


FOTO 4. Aspecto de una zona superficial tratada con silicato de etilo. El producto final precipitado es un gel de sílice amorfo microfibrado, tal como muestra la foto. [$\times 2500$, 1 micrometro = 1 micra].

Hay que resaltar que la casa comercial aconseja aplicarlo tal como se expende, sin disolverlo.

El tratamiento se ha aplicado a la superficie de varias probetas cúbicas de piedra de Hontoria de 5 cm de arista, empleando un pincel, con la intención de que dicha aplicación sea comparable a la que pueda tener lugar en la propia obra.

Se ha tratado sólo una de las caras de las probetas, en tres sesiones separadas entre sí 24 horas, y protegiendo el material tratado de la luz. Antes de aplicar el tratamiento,

las probetas se han mantenido en una cámara climática, con una temperatura de 25° C y una humedad relativa del 76% para eliminar el agua de su interior, hasta alcanzar un peso constante.

Después del tratamiento las probetas fueron envueltas en plástico por todas sus caras, excepto la tratada, de modo que el contacto con el ambiente se producía únicamente por dicha cara. Estas condiciones se mantuvieron hasta peso constante de las probetas, para asegurar una completa polimerización del tratamiento.

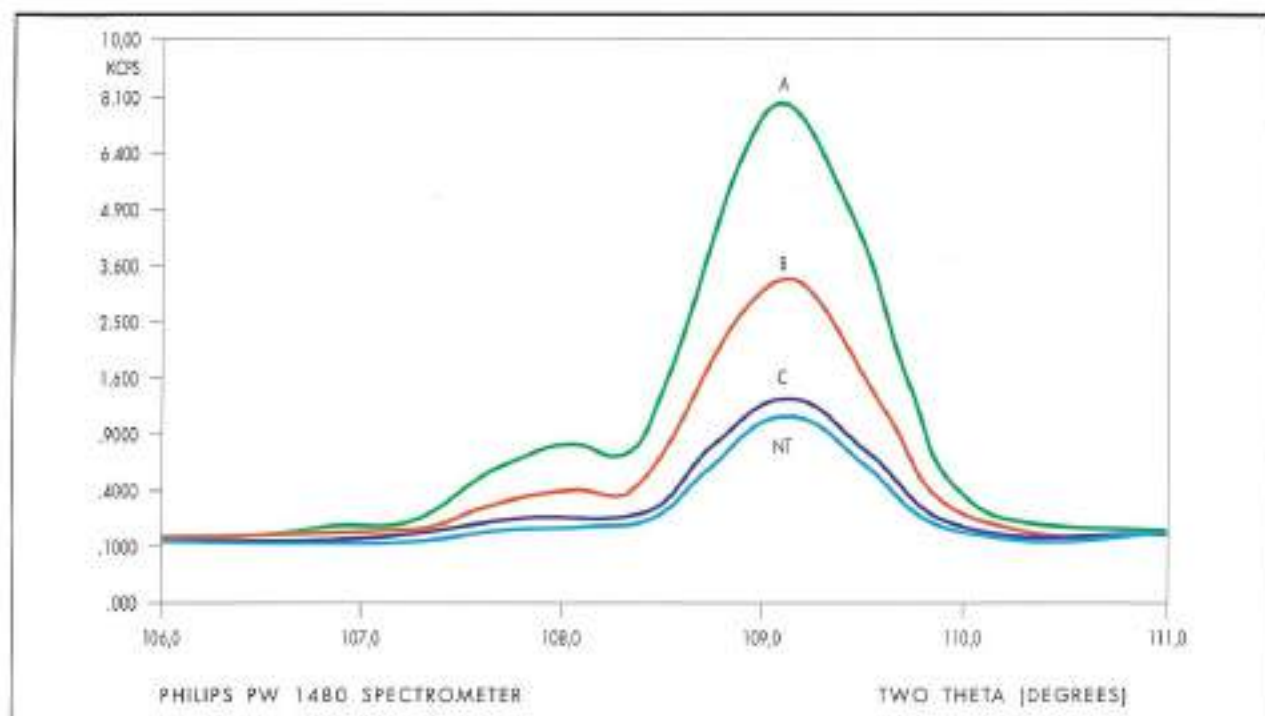


GRÁFICO 3. Representación de las líneas analíticas K_{α} de la sílice, obtenidas mediante fluorescencia de rayos X, para distintas profundidades de probetas de la caliza de Montaña, tratadas con silicato de etilo. Para comparar, se muestra también la línea correspondiente a la roca no tratada (NT).

PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS

El gráfico 2 muestra el esquema de una probeta tratada y las diferentes secciones obtenidas para la realización de los estudios propuestos.

Así, a partir de un corte perpendicular a la cara tratada se separa una laja. Posteriormente, y empleando una sierra de baja deformación, se procede a realizar una serie de cortes paralelos a la cara tratada separados 5 mm entre sí, con lo cual se obtienen una serie de muestras prismáticas de $50 \times 10 \times 5$ mm, cada una de las cuales se designó con una letra de la A a la D a partir de la superficie tratada. Las primeras anteriores se cortaron nuevamente por la mitad, perpendicularmente a la cara tratada, y se destinó una mitad a la fluorescencia de rayos X y la otra a la observación por microscopía electrónica de barrido.

RESULTADOS OBTENIDOS

FLUORESCENCIA DE RAYOS X

Aprovechando la marcada diferencia química entre el tratamiento seleccionado (que precipita sílice amorfa) y la piedra (carbonato cálcico casi puro), se han realizado análisis del contenido en sílice de la roca tratada mediante fluorescencia de rayos X, para tener una primera aproximación de hasta donde ha penetrado el tratamiento.

Las muestras han sido molidas en un molino de ágata y con el polvo así obtenidos se han confeccionado las pastillas para los análisis correspondientes, mezclando 7 gramos de roca en polvo con 2 gramos de resina.

Los análisis realizados son semicuantitativos; de ellos se deduce, que los porcentajes relativos de sílice varían para las distintas muestras estudiadas, desde la superficie tratada hacia el interior de la piedra (gráfico 3).

En dicho gráfico se aprecia claramente como la línea correspondiente al corte C, el más profundo, se acerca muy significativamente a la correspondiente a la roca no tratada (NT), de modo que se puede decir que el tratamiento ha afectado aproximadamente a los primeros 15 mm de la probeta.

MICROSCOPIA ELECTRÓNICA + PROCESO DIGITAL DE IMÁGENES

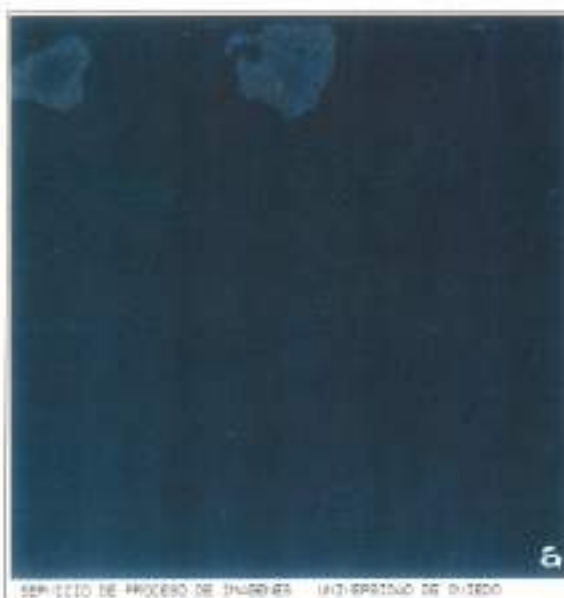
Los estudios se han realizado sobre láminas delgadas de 50 micras de espesor, metalizadas con carbono (Krakow, W. 1984; Martínez-Nistal, A. 1993) y obtenidas según muestra el esquema del gráfico 2.

Se ha realizado un mapeo de la sílice presente en cada una de ellas, para lo cual se empleó un microscopio electrónico de barrido (MEB) con un espectrómetro de rayos X con energía dispersiva (EDX). El microscopio utilizado ha sido un JEOL JSM-6100 Scanning Microscope, con un sistema analizador Link eXL 1000 Oxford Instrument provisto de un detector PENTAFET 6150 Link con una resolución de 137 eV a 5.9 KeV y ventana de berilio.

Los análisis se realizaron a 15 aumentos, con una resolución de imagen de 256×256 puntos, un tiempo de colección de 10 ms y dos pasadas del analizador.

Las imágenes del contenido en sílice obtenidas de este modo fueron almacenadas en soporte informático y sometidas a un procesamiento digital (Ekstrom, M.P. 1984) mediante un procesador de imágenes IMCO 10 que emplea el programa MIP, software para el procesamiento de imágenes.

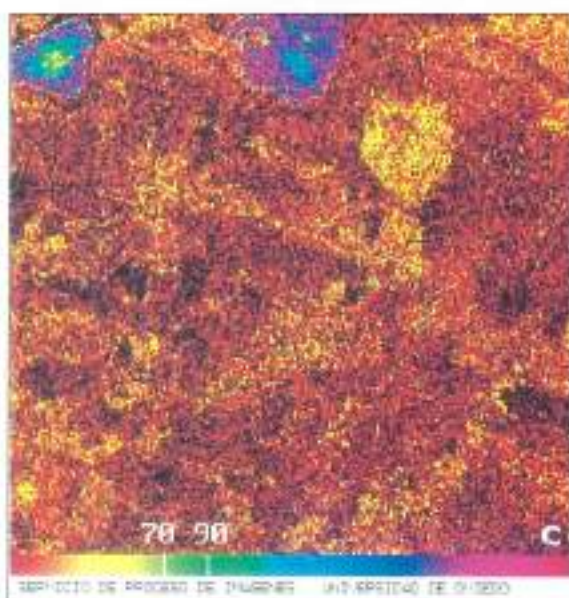
Con dicho procesador se han realizado modificaciones sobre cada una de las imágenes primarias de microscopía electrónica, siguiendo la siguiente metodología (Russ, J.C. 1990): entrada de la imagen primaria, normalización a una imagen con 256 tonos de gris (con objeto de realzar la ima-



A. Imagen primaria obtenida al MEB.



B. Realce de la imagen empleando una paleta con 256 tonos de gris.



C. Obtención de una imagen en falso color.



D. Segmentación en blanco y negro de la imagen anterior utilizando un umbral de color de 90 (marcado en la imagen C). Esta última imagen es sobre la que se realiza la cuantificación de la sílice (que aparece en blanco).

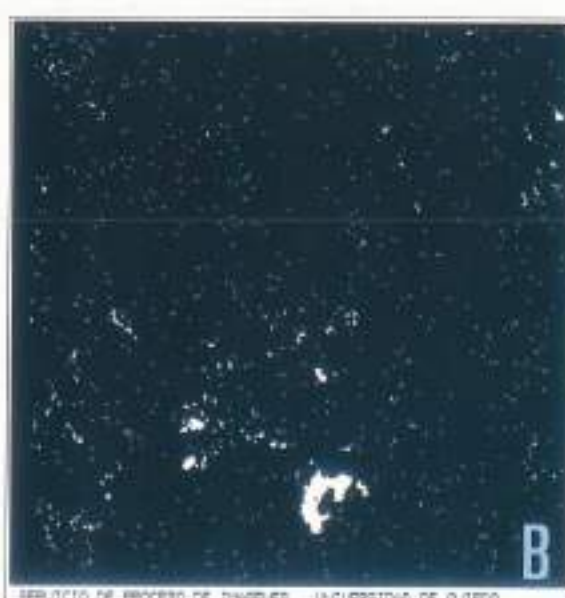
LÁMINA I. Distintos etapas en el tratamiento digital de las imágenes obtenidas por microscopía electrónica de barrido (MEB).

gen), obtención de una imagen en falso color, segmentación, en blanco y negro de la imagen, con un umbral en el nivel 90 de gris. Finalmente sobre esta imagen en dos colores se ha cuantificado el porcentaje de los puntos correspondientes a la sílice para cada una de las imágenes. Se muestran los diferentes pasos de este proceso en la Lámina I.

Los resultados numéricos obtenidos para las distintas láminas estudiadas, aparecen recogidos en la Tabla 1. En ella se indican: la profundidad a que corresponde la lámina estudiada, el correspondiente porcentaje de superficie ocupada por la sílice en cada lámina, así como el porcentaje de poros ocluidos con relación a la porosidad abierta original de la



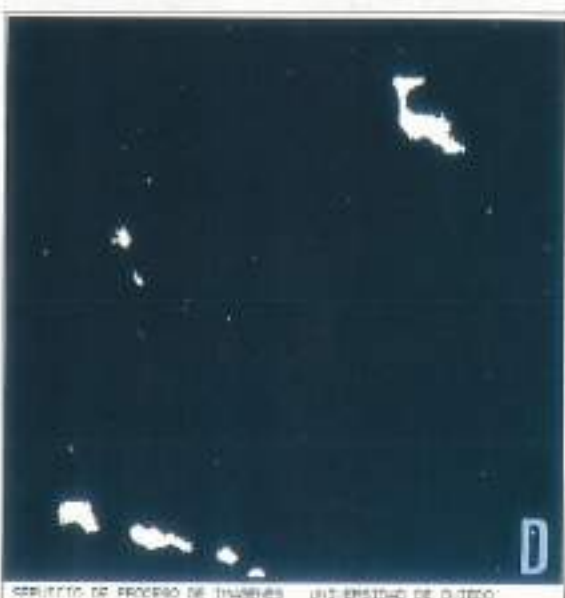
RESULTADO DE PROCESO DE IMÁGENES UNIVERSIDAD DE OJEDOS



RESULTADO DE PROCESO DE IMÁGENES UNIVERSIDAD DE OJEDOS



RESULTADO DE PROCESO DE IMÁGENES UNIVERSIDAD DE OJEDOS



RESULTADO DE PROCESO DE IMÁGENES UNIVERSIDAD DE OJEDOS

LÁMINA II. Imágenes de los cortes sucesivos estudiados. En alta el tratamiento comienza tapizando poros de un variado rango de tamaños (cortes A y B), para terminar rellenando únicamente poros de gran tamaño, posiblemente directamente comunicados con la superficie tratada (cortes C y D).

CORTE/ PROFUNDIDAD	SUPERFICIE CON SÍLICE %	POROS OCLUIDOS %
A 0-5 mm	6,6	28
B 5-10 mm	2,4	8,5
C 10-15 mm	1,7	3,5
D 15-20 mm	1,3	3,5

TABLA I. Resultados obtenidos para las distintas muestras estudiadas mediante microscopía electrónica de barrido (MEB) y proceso digital de imágenes (PCI).

pedra de Hontoria. Se aprecia con claridad que al aumentar la distancia a la cara tratada, disminuye el contenido en sílice, que pasa del 6,6 al 1,3%.

De todos ellos se deduce que la profundidad máxima alcanzada por el tratamiento no supera los 20 mm, coincidiendo este resultado con el obtenido aplicando la fluorescencia de rayos X. Así, la cantidad de tratamiento disminuye del exterior hacia el interior, mostrando diferencias notables entre los valores de la superficie (6,6%) y aquellos cuantificados a 15-20 mm de profundidad (1,3%).

La porosidad abierta muestra diferencias significativas con relación a la de la piedra original desde el exterior hacia el interior de las probetas tratadas. Así, en los primeros 5 mm, casi un tercio del espacio poroso original aparece ocupado por el tratamiento. Este porcentaje decrece rápidamente en los cortes más profundos; entre los 15 y 20 mm sólo un 3,6% de los espacios vacíos están afectados por el tratamiento.

Esta combinación de técnicas permite un acercamiento visual directo al modo como se reparte el producto de tratamiento en el interior de la piedra para cada uno de los niveles estudiados (Lámina II).

Además, se puede también observar que en superficie, el tratamiento ocupa tanto poros grandes como pequeños. Hacia el interior, en el corte C y de modo más acusado en el D, el tratamiento ocupa casi exclusivamente poros de gran tamaño. En ellos el tratamiento ha penetrado muy posiblemente por gravedad y no por capilaridad.

CONCLUSIONES

La combinación de las técnicas utilizadas en este trabajo; fluorescencia de rayos X, microscopía electrónica de barrido con espectrometría de rayos X por energía dispersiva y proceso digital de imágenes, se ha demostrado muy eficaz, no sólo en la determinación de la profundidad de penetración del tratamiento, sino también para observar la distribución del producto en el interior de la roca.

La visualización de la forma de penetración del tratamiento permite realizar algunas observaciones:

- El tratamiento elegido, silicato de etilo, nunca rellena por completo la totalidad de los poros de la caliza de Hontoria. En superficie la porosidad sufre sólo un descenso del 28%. Con la profundidad el volumen de poros afectados por el tratamiento va decreciendo progresivamente (Tabla I).
- En cuanto a la distribución del producto en el seno de la roca, se pueden diferenciar dos zonas: un primer centímetro donde los poros afectados por el tratamiento son de un variado rango de tamaños, y otra zona interna (entre el primer y segundo centímetros), en la cual sólo poros de tamaño grande se ven afectados por el tratamiento. Este, parece haber llegado hasta ellos por gravedad, a través de conductos directamente conectados con la superficie tratada (Lámina II).

También permite afirmar que el producto no genera una película continua en la superficie tratada, de modo que se mantiene la transferencia de humedad entre la piedra y el ambiente.

El tratamiento ha penetrado de modo progresivo, no observándose una zona más externa con textura y propiedades mecánicas muy diferentes al resto de la probeta. Previsiblemente, esta zona superficial tratada no correrá el riesgo de

separarse del sustrato con el paso del tiempo, aspecto que resultaría negativo para la conservación de la piedra.

AGRADECIMIENTOS

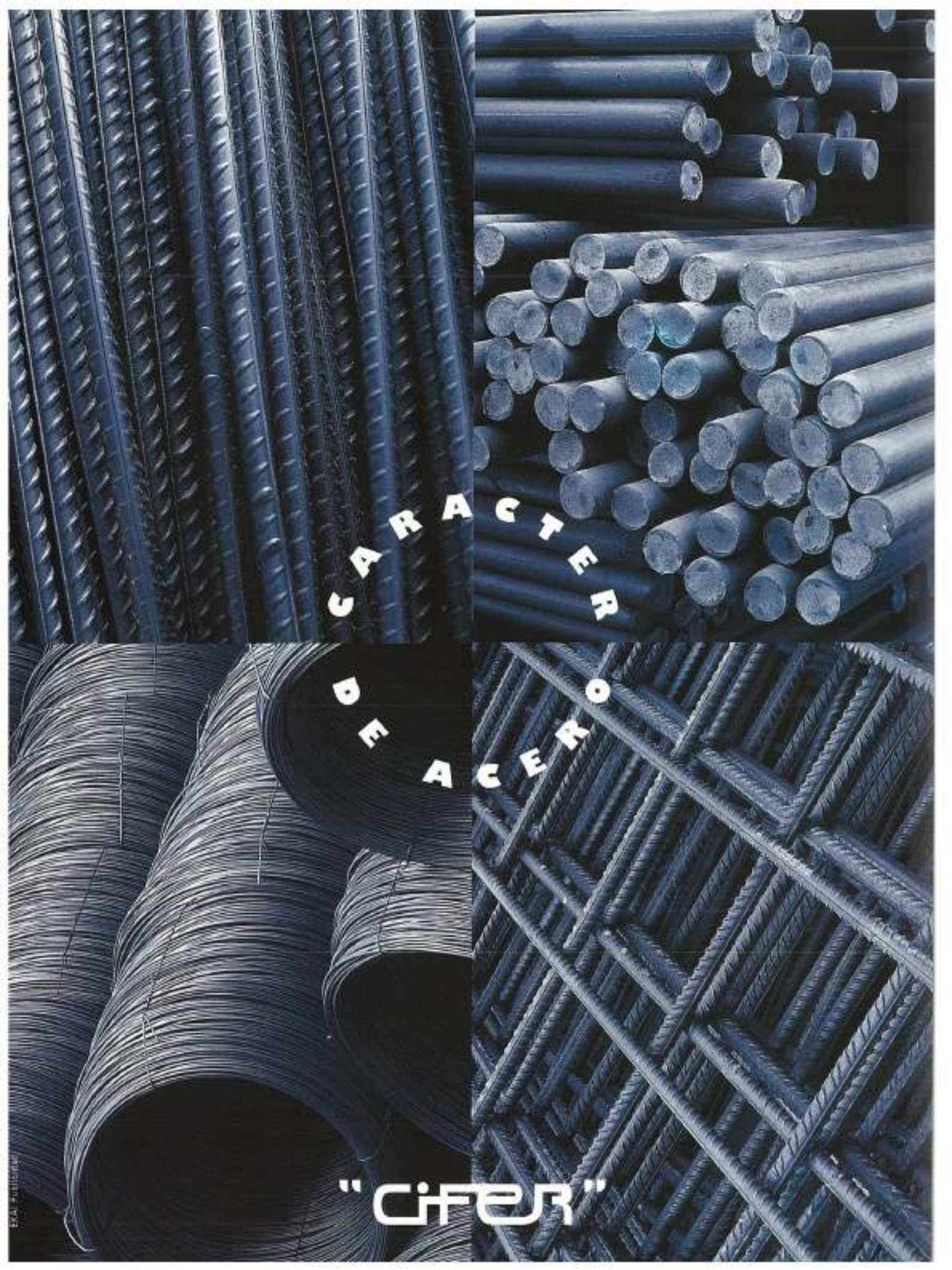
A la **Comisión Interministerial de Ciencia y Tecnología (CICYT)**, Proyecto PAT91-1093-CO3-01: "Modelos de interacción piedra-ambiente para el diagnóstico del deterioro de la piedra monumental".

A la **Consejería de Cultura y Turismo de la Junta de Castilla y León**, Contrato B1-038-92: "Incidencia del ambiente en el deterioro de la piedra de Hontoria de la Catedral de Burgos: Cimborrio y Fachada de la Coronaria".

A los doctores Alfredo Quintana y Angel Martínez Nistal, de los **Servicios Comunes de Investigación de la Universidad de Oviedo**, por su ayuda en la obtención de imágenes al SEM y su posterior tratamiento con el PDI, respectivamente.

BIBLIOGRAFÍA

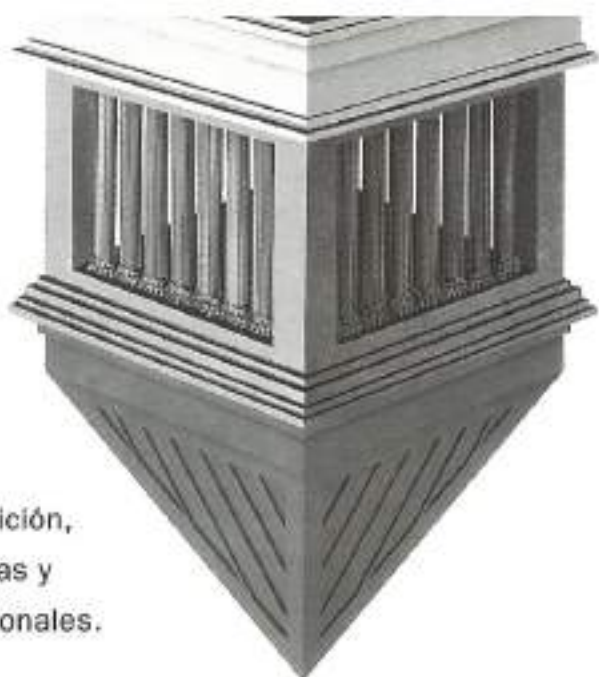
- DÍAZ-PACHE, F. (1992): "Técnicas instrumentales aplicadas al conocimiento de la penetración de consolidantes en rocas carbonatadas, y sus efectos en el sistema poroso". Tesis de Licenciatura. Dpto. de Geología, Universidad de Oviedo. (33 p).
- DOMASLOWSKY, W. y LUKASZEWICS, J.W. (1988): "Possibilities of silica application in consolidation of stone monuments". Vith. International Congress on Deterioration and Protection of Stone, Toruń. (563-576).
- EKSTROM, M.P. (1984): "Digital Image Processing Techniques". Academic Press. London.
- HAMMECKER, C., ESBERT, R.M. y JEANNETTE, D. (1992): "Geometry modifications of porous network in carbonate rocks by ethyl silicate treatment". International Congress on Deterioration and Conservation of stone. Lisbon (1.053-1.062).
- KRAKOW, W. (1984): "Image processing for electron microscope investigations of materials". Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Elsevier Science Publishing Co. Vol. 31 (39-55).
- LAURENZI-TABASSO, M. y LAZZARINI, L. (1985): "Consolidant and protective effects of different products on Lecce limestone". Vith. International Congress on Deterioration and Protection of Stone, Vol. 2, Lausanne. (697-707).
- MARCOS, R.M. (1992): "Tratamientos de conservación aplicados a rocas carbonatadas: Catedral de León". Tesis Doctoral. Dpto. de Geología, Univ. de Oviedo (150 p).
- MARCOS, R.M., ESBERT, R.M., ALONSO, F.J. y DÍAZ-PACHE, F. (1993): "Características que condicionan el comportamiento de la caliza de Hontoria (Burgos) como piedra de edificación". Boletín Geológico y Minero, Vol. 104-5 (587-597).
- MARTÍNEZ-NISTAL, A. (1993): "Discriminación, cuantificación y cartografiado de componentes petrográficos mediante proceso digital de multi-imágenes microscópicas". Tesis Doctoral. Dpto. Geología, Univ. de Oviedo. (235 p.).
- RUSS, J.C. (1990): "Computer-Assisted Microscopy. The Measurement and Analysis of Images". Plenum Press. New York.
- TORRACA, G. (1976): "Treatment of stone in monuments a review of principles and progress". The Conservation of Stone. Paer III Int. Symp. Bologna. (297-315).



CARACTER

DE ACERO

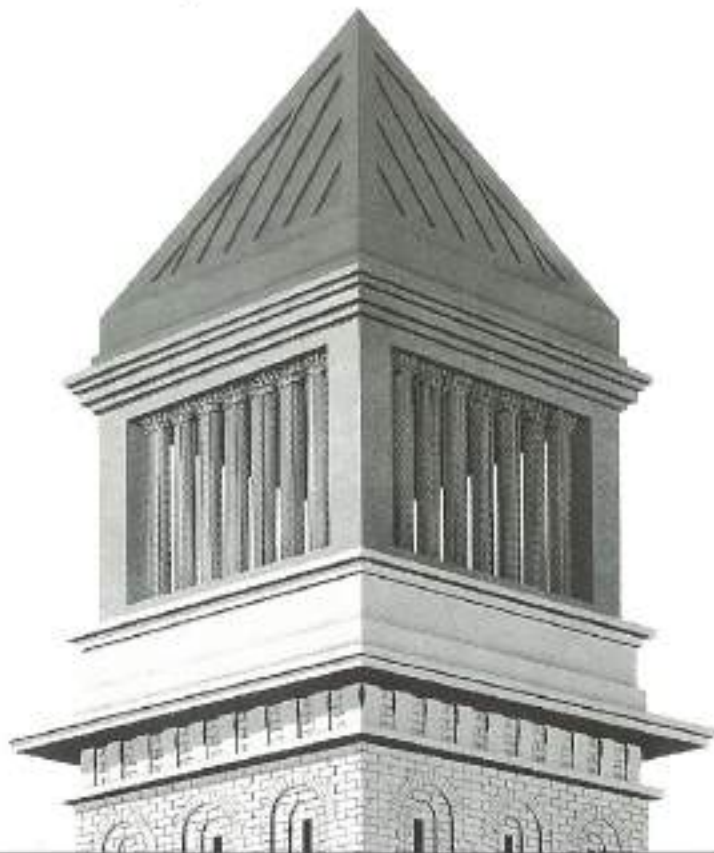
"CIFER"



En 1.993:

95.312 m² netos de exposición,
3.321 empresas expositoras y
210.135 visitantes profesionales.

SALÓN INTERNACIONAL DE LA CONSTRUCCIÓN
CONSTRUMAT 95
BARCELONA, 3-8 ABRIL 1995



La feria general
más importante
del sector
de la construcción.



Fira de Barcelona

Av. Reina Ma. Cristina, s/n 08004 Barcelona Tel. (93) 423 31 01 Fax (93) 426 06 65

IBERIA
AEROLÍNEAS DE ESPAÑA



tve

ICEX
INSTITUTO ESPAÑOL
DE COMERCIO EXTERNO



Generalitat de Catalunya
Departament
d'Indústria i Energia