

PROPUESTA DE PROTOCOLO NORMALIZADO PARA ESTABLECER LA CONDUCTIVIDAD BASE DE UN MATERIAL

Blanco, M., Colucci, F., Franco, B., Gisbert, J. y Lopez, P. (Equipo de investigación Arbotante, Area de Petrología, Dpto. de Ciencias de la Tierra de la Universidad de Zaragoza). E-mail: gisbert@unizar.es

INTRODUCCIÓN

El presente trabajo está encaminado a diseñar un protocolo normalizado para discriminar la conductividad base de un material pétreo de la añadida por otros productos (naturales o artificiales), que han podido incorporarse al objeto de estudio por procesos de deterioro o actuaciones sobre el mismo. Conocer esta conductividad base permite diseñar actuaciones de salva-guarda y controlar el desarrollo de las mismas, especialmente cuando procede realizar desalaciones por inmersión o mediante la aplicación de sorbentes.

Esta línea de investigación es operativa de cara a obtener criterios científicos en intervenciones implicando a patrimonio histórico-artístico constituido o soportado por materiales pétreos.

Para realizar esta investigación hemos tomado en consideración trabajos anteriores sobre el estudio del deterioro producido por la cristalización de sales en paramentos pétreos y sobre metodologías de desalación. En ellos se utilizan las medidas de conductividad como herramienta de análisis (Borelli E. et al., 1994 y Franco B. et al., 2002).

MATERIALES

El estudio se ha realizado sobre cuatro tipos de roca, tres de ellas de origen local y una cuarta italiana. Cada una de ellas posee unas particulares características petrofísicas (composición, textura, porosidad, etc.) que determinan su comportamiento en los posibles ambientes de emplazamiento (Gisbert J., et al., 2004 y Bargossi G.M., et al., 2002).

Entre las rocas del valle del Ebro, tenemos la Arenisca de Uncastillo (Mioceno Inferior, formación Uncastillo). Es una Arenita Lítica de grano medio y color marrón amarillento, presenta textura granosostenida y está constituida por granos de cuarzo (20 %), fragmentos líticos (28 % carbonatados-calcínicos y dolomíticos- y 22 % metamórficos y otros), feldespatos (7 %), con escasa matriz (1 %) ocasionalmente ferruginizada. El cemento (12 %) es calcínico. La porosidad abierta, distribuida homogéneamente en la roca, supone un 10% de su volumen. La distribución de radios de acceso de poro determinada mediante porosimetría de mercurio la define como una roca esencialmente macroporosa con el máximo de radio de acceso a poros entorno a las 10 μ otro pequeño máximo a 0,3 μ y pequeños porcentajes de huecos entre 100 y 10 μ .

La Caliza de Calatorao de color gris oscuro (N3) y olor fétido es otra de las variedades autóctonas. Esta biomicrita de edad jurásica presenta una textura sostenida por la matriz o localmente granosostenida, con una bioturbación intensa de pequeña escala que borra parcialmente la laminación original. Se aprecia una laminación por disolución incipiente, marcada por superficies de color rojizo paralelas a la estratificación. Calcita blanca rellena grietas de espesor submilimétrico y reemplazando frecuentemente los escasos microfósiles presentes (briozoos, braquiópodos, belemnites). En las distintas muestras estudiadas, la micrita, los peloides y los bioclastos (pelecípodos, crinoides y foraminíferos) se presentan con tamaños de 20-80 μm en proporciones variables (30-65 %), sumando en conjunto el 95 % de la roca. El cuarzo detrítico y los minerales opacos son minoritarios (1-2 %), también lo son la moscovita y la esparita intraclástica (2 %). La porosidad abierta es del orden del 1 % . Los valores obtenidos mediante porosimetría de mercurio nos permiten definirla como roca microporosa. La mayor parte de los radios de acceso a poros se encuentra en el intervalo de 0,007 a 0,003 μ y un pequeño máximo entorno a las 20 μ .

La Piedra Campanil es la tercera roca Aragonesa utilizada, esta caliza miocena (Micrita con bioclastos-Mudstone) presenta en corte fresco o pulido una coloración gris amarillenta (5Y 7/1) y olor fétido. La micrita constituye el 87% del volumen total de la roca (dicho porcentaje incluye un 2% de materia orgánica), min. opacos y bioclastos el 2% y extraclastos de grano fino (cuarzo, feldespatos, moscovita) un 1%. La porosidad abierta es del orden del 10% . La porosimetría de mercurio nos indica que se trata de una roca como microporos (máximo en 0,1 μ) aunque la petrografía nos informa de un porcentaje importante de radios de acceso de 100 a 10 μ en los que el único acceso es el de 0,1 μ .

La última de nuestras rocas es una arenisca miocena de grano fino (1/2-1/16mm.) del Appennino Toscano, se trata de la Pietra Serena di Firenzuola (litotipo B2), una Litoarenita Feldespática de color gris azulado constituida por granos de cuarzo (33%), feldespatos (13%), fragmentos líticos (3%) (volcánicos, metamórficos y sedimentarios), clastos carbonatados-calcíticos (32%), micas (<9%), cemento carbonatado (3%) y otros minerales (<2%). Porosidad abierta del orden del 5,5% . Se trata de una roca microporosa con dos máximos en los tamaños de acceso de 0,015 μ y otro 0,025 μ (Sanchez, A., 2004).

METODOLOGÍA

Las rocas utilizadas fueron cortadas inicialmente en cantera en prismas de 12x12x6cm. Ya en el laboratorio, se extrajeron de las probetas tabletas de roca de dimensiones 8x6x0,65cm y 4x6x0,65cm. La relación área superficial/volumen de ambos formatos es la adecuada para asegurarnos el perfecto lavado de la muestra y las posteriores interacciones agua-roca. Todas ellas se lavaron con

abundante agua destilada en cubetas de desalación. Los tiempos de lavado fueron de 20-45min. en función de la porosidad de la roca, calculados a partir de las curvas de absorción de agua de las rocas a estudio, realizadas en trabajos anteriores con probetas de similares dimensiones. Se tuvo en consideración el hecho de que las muestras provenían directamente de cantera y que su estado de conservación era optimo. Terminado el lavado se introdujeron las probetas en un desecador (T:23° C; HR:25%) durante 7 días.

Posteriormente se procedió al molido de parte del material procedente de las tabletas de 4x6x0,65cm con un molino de anillas de acero y widia durante 2min. 30seg. a la máxima velocidad de rotación, quedando el material disgregado en un polvo fino. Recaltar la importancia de lavar la muestra previo molido y no a la inversa, ya que de esta manera nos aseguramos el no eliminar ninguna fracción de tamaño de grano del material original (por su solubilidad).

Una vez preparado el material se inician dos ensayos diferentes con cada tipo de roca. El laboratorio donde se instalan tiene una temperatura de 23° C y una humedad relativa del 42% prácticamente constantes. Los ensayos tienen como objetivo medir las variaciones de conductividad del agua cuando se sumerge en ella una muestra de polvo de roca o bien una tableta de cada una de las rocas a estudio. El aparato utilizado para medir la conductividad del agua es un conductivímetro *Crison* modelo 524 con una sonda de grafito.

Para el caso del polvo de roca, se ha ensayado con distintas cantidades de material (5; 2; 0,5gr) sumergidas en la misma cantidad de agua destilada (50ml), realizando una medida de conductividad del agua cada minuto durante 15min. (previa agitación de la mezcla y habiéndola dejado reposar durante 3min.) buscando siempre el valor más estable. Se observa que en conjunto los valores de conductividad para las muestras de 2gr permanecen más estables en el tiempo que los de las muestras de 0,5 y 5gr (ver fig.1).

Calatorao			
Peso Muestra	5 g	2 g	0,5 g
Media conductividad	105,9	78,3	56,3
Desv.Tipica	0,9	0,8	0,8
Coef Variacion	0,9%	1,0%	1,3%
Uncastillo			
Peso Muestra	5 g	2 g	0,5 g
Media conductividad	123,1	94,0	60,3
Desv.Tipica	1,8	0,7	0,6
Coef Variacion	1,4%	0,8%	1,0%

Fig.1. Valor medio de la evolución de la conductividad ($\mu\text{S}/\text{cm}$) del agua en el tiempo para distintas cantidades de polvo de roca. Se han tomado quince medidas a intervalos de un minuto.

En base a estos datos se decide trabajar con dos gramos de muestra y dado que las mayores oscilaciones se producen en los primeros diez minutos se decide tomar la medida de conductividad al cuarto de hora de estar el polvo en contacto con el agua.

En consecuencia, se procede de la siguiente manera: 1. Se sumergen 2

gr de material en 50 ml de agua destilada (a la que previamente se ha medido su conductividad); 2. Se agita la mezcla durante 1min.; 3. Se deja reposar durante 15min., transcurrido este tiempo se realiza una medida de conductividad; 4. Al valor obtenido se le resta el valor inicial de conductividad del agua. Las medidas se han realizado sobre ocho muestras de polvo de cada tipo de roca extraídas de diferentes probetas.

Para las tabletas de roca: 1. Se sumerge cada tableta en 200ml de agua destilada; 2. Se agita el agua durante 30min., transcurrido este tiempo se realiza una medida de conductividad; 3. Al valor obtenido se le resta el valor inicial de conductividad del agua. Las medidas se han realizado sobre ocho tabletas de cada tipo de roca, cada tableta fue extraída de una probeta diferente de la cual también se extrajo una muestra de polvo.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la fig.2 se muestran los resultados obtenidos para cada muestra, así como el valor medio de conductividad tanto para el polvo como para la tableta de cada tipo de roca.

En el caso del polvo, cuando el intervalo de variación del peso es pequeño ($< 0,1\text{gr}$) no se observa ninguna dependencia entre el valor de conductividad obtenido y el peso, independientemente del tipo de roca (fig.3). Por el contrario cuando este intervalo es mayor de $0,1\text{gr}$, aparece una dependencia bastante clara (fig.4a y 4b). La falta de una dependencia lineal en pequeñas cantidades de polvo puede explicarse en base a errores experimentales superiores a las variaciones de peso.

CALATORAO		CA 4	CA 10	CA 12	CA 15	CA 17	CA 18	CA 22	CA 26	MEDIA
POLVO	C. ($\mu\text{S/cm}$)	67,2	68,5	69,5	71,8	73,0	76,8	77,9	78,2	72,9
TABLETA	C. ($\mu\text{S/cm}$)	8,7	15,1	15,8	17,6	21,4	15,6	14,9	16,8	15,7
CAMPANIL		NIL 3	NIL 10	NIL 13	NIL 14	NIL 16	NIL 18	NIL 19	NIL 22	
POLVO	C. ($\mu\text{S/cm}$)	93,3	93,8	96,7	98,6	100,0	102,4	110,5	123,3	102,3
TABLETA	C. ($\mu\text{S/cm}$)	38,6	32,6	44,3	41,9	47,0	32,8	51,8	61,7	43,8
UNCASTILLO		UN 2	UN 7	UN 8	UN 9	UN 10	UN 12	UN 13	UN 25	
POLVO	C. ($\mu\text{S/cm}$)	70,3	72,2	75,3	75,5	78,6	80,8	91,0	93,8	79,7
TABLETA	C. ($\mu\text{S/cm}$)	25,8	40,1	35,1	25,1	36,7	44,9	39,3	46,0	36,6
FIRENZUOLA		FIR 2	FIR 3	FIR 6	FIR 8	FIR 9	FIR 10	FIR 15	FIR 18	
POLVO	C. ($\mu\text{S/cm}$)	101,1	102,7	103,4	108,0	108,6	112,7	119,1	121,7	109,7
TABLETA	C. ($\mu\text{S/cm}$)	21,6	26,2	21,8	20,2	24,3	33,4	38,3	34,9	27,6

Fig.2. Tabla en la que se muestran los valores de conductividad obtenidos para las muestras de cada tipo de roca.

ROCA	Ecuación Tendencia Lineal	R ²
CALATORAO	Y= 0,002x+1,98	0,03
CAMPANIL	Y=0,0004x+1,95	0,42
FIRENZUOLA	Y=0,0002x+1,98	0,11
UNCASTILLO	Y=0,0002x+1,98	0,03

Fig.3. Valor de la ecuación lineal y de R² de la tendencia de cada tipo de roca cuando se relaciona la conductividad del polvo con el peso del mismo. X es conductividad del polvo e Y el peso del polvo. Ocho pares de medidas en cada roca

En el caso de las tabletas hemos evaluado tanto la relación del peso con la conductividad (fig 5) como la influencia de su área superficial sobre el valor de conductividad obtenido. La correlación ha sido nula en ambos casos. En el caso de la superficie suponemos que es debido a que las variaciones de superficie eran mínimas; tan solo las derivadas del error a la hora de cotar las tabletas (1-2 milímetros de variación en el grosor) y que tal como sucedía con el polvo a intervalos inferiores a 0,1 gr los errores experimentales son superiores a la variación derivada del incremento de superficie de contacto. Las variaciones de peso implicadas en los experimentos son importantes pero tampoco influyen porque en el caso de la roca cohesionada es su superficie (y la porosidad próxima a la superficie) la que interactúa y no su masa total.

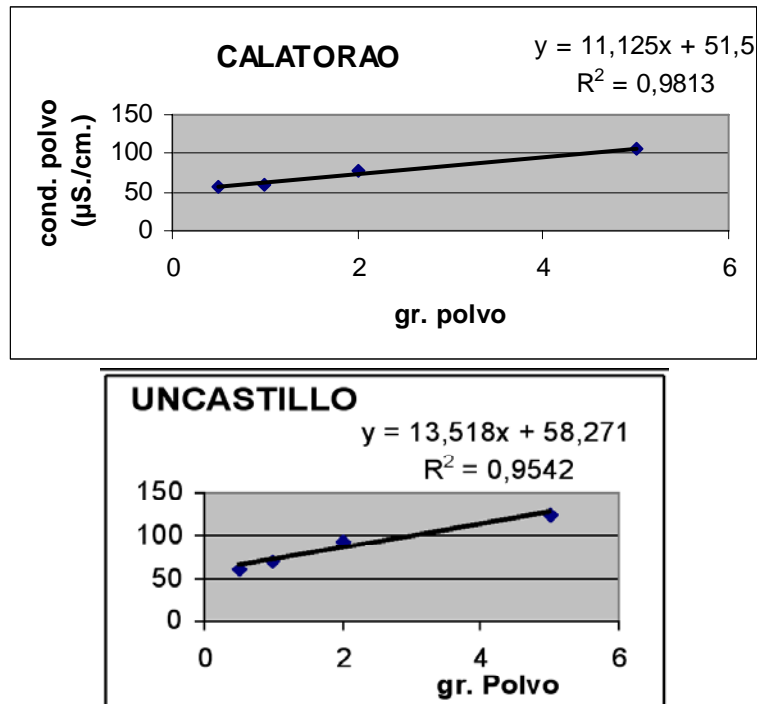


Fig.4a y 4b.- Variación de la conductividad con el peso de muestra con incrementos de peso superiores a 0,1 gr.

ROCA	Ecuación Tendencia Lineal	R ²
CALATORAO	Y= -1,4X+ 94,46	0,51
CAMPANIL	Y=- 0,013X+55,1	0,00
FIRENZUOLA	Y= 0,08X+73,87	0,87
UNCASTILLO	Y= -0,10X+ 73.3	0,29

Fig.5. Valor de la ecuación lineal y de R² de la tendencia de cada tipo de roca cuando se relaciona la conductividad de la tableta y su peso. X es la conductividad de la tableta e Y el peso de la tableta. Ocho pares de medidas en cada roca .

Hemos analizado los valores de conductividad del polvo en función de los valores de conductividad de las tabletas. La relación existente entre los mismos para el conjunto de las muestras de un mismo tipo de roca es variable. En el caso de las muestras de Campanil y Firenzuola se encuentra una buena correlación entre ambos valores, no siendo así por las probetas de Calatorao y Uncastillo (ver fig.6).

ROCA	Ecuación Tendencia Lineal	R ²
CALATORAO	Y = 0,32X-7,36	0,15
CAMPANIL	Y=0,81X-39,43	0,70
FIRENZUOLA	Y=0,78X-58,33	0,74
UNCASTILLO	Y=0,59X-10,55	0,42

Fig.6. Valor de la ecuación lineal y de R² de la tendencia de cada tipo de roca cuando se relaciona la conductividad del polvo y conductividad de la tableta. X es la conductividad del polvo e Y la conductividad de la tableta. Ocho pares de medidas en cada roca .

CONCLUSIONES

Las medidas de conductividad en polvo recomendamos hacerlas con dos gramos en cincuenta mililitros de agua, siguiendo el procedimiento explicado en el apartado de metodología.

Cuando determinamos conductividad en polvo de roca la correlación con el peso de polvo empleado es buena si las variaciones de peso son superiores a una décima de gramo, en caso contrario no hay correlación entre las dos variables.

Hemos encontrado una correlación aceptable entre la conductividad en polvo y la conductividad en tableta en los casos de Campanil y Firenzuola. Para los casos de Calatorao y Uncastillo la correlación es muy baja.

Para concretar un protocolo de conductividad base del material hay

que encontrar una buena correlación entre polvo y material coherente (tableta) en función de su superficie. Para ello será necesario realizar nuevos experimentos.

BIBLIOGRAFÍA

Proceedings of the III International Symposium. The Conservation of Monuments in the Mediterranean Basin, BORELLI, E., "Standardization of removal salts method from porous support and its use as diagnostic tool", FASSINA V. OTT H., ZEZZA, F., Venice, 1994, p.163-167.

Congreso GEIIC Libro de ACTAS, FRANCO B., et al., "Deterioro de materiales petreos por sales: Cinética del proceso, cartografía y métodos de extracción", 2002, p. 287-294.

GISBERT, J., et al., *La piedra natural en Aragón*, Gobierno de Aragón, Zaragoza, 2004.

SÁNCHEZ, A., *Studio sull'efficacia del trattamento delle arenarie con silicato di litio (Bersil)*, Bologna, 2004 [Tesi di Laurea inédita].

BARGOSSO, G.M., et al., *Pietra Serena. Materia della città*, Aida, Bologna, 2002.

MARIA FRANCESCA, C., *Studio sulla mobilità dei sali in materiali lapidei con diversa porosità: aplicación nel restauro del patrimonio architettonico*, Bologna, 2005 [Tesi di Laurea inédita].