

Programa de normalización de estudios previos y control de calidad en las intervenciones:

Propiedades hídricas 2ª parte

Continuando con el Subprograma de Normalización de Estudios Previos y Control de Calidad en las Intervenciones, aplicado a Bienes Inmuebles y siguiendo con la normalización de las técnicas y ensayos para la determinación de las propiedades hídricas y porométricas (Boletín PH, nº 22), se recogen en este artículo otras determinaciones.

Esther Ontiveros Ortega,
Rosario Villegas Sánchez

ABSORCIÓN DE VAPOR DE AGUA: HIGROSCOPICIDAD

El contenido de agua de una roca en condiciones de equilibrio con el aire ambiente se denomina humedad higroscópica, y está relacionada con la presión parcial de vapor de agua del aire que la rodea.

Procedimiento de ensayo

El ensayo se realiza colocando las probetas en un ambiente con temperatura y humedad constantes a lo largo del ensayo. Esto se puede conseguir en una cámara climática o en desecadores donde se colocan soluciones de distintos compuestos que proporcionen humedades relativas definidas. La temperatura se fija en $21 \pm 1^\circ\text{C}$ y la humedad relativa puede fijarse en el valor que se desee, desde valores bajos hasta próximos a la saturación.

Se parte de un mínimo de tres muestras de tamaño y forma indicadas (Boletín PH, nº 22). Al comienzo del ensayo se determina el peso seco de las muestras, y posteriormente se sitúan en las condiciones indicadas anteriormente; se determina el peso a intervalos de tiempo regulares. El ensayo se prolonga hasta que se alcancen valores de equilibrio, cuando la diferencia entre dos pesadas sucesivas sea inferior a 0,1%.

Resultados

Los resultados se pueden expresar de dos formas:

a) Evolución del contenido de agua a lo largo del tiempo para una humedad relativa determinada

Se calcula el contenido de agua higroscópica $W_i(t)$ así como la saturación $S_i(t)$, de acuerdo con las siguientes fórmulas:

$$W_i = \frac{M_i(t) - M_o}{M_o} \times 100 \quad (1)$$

$$S_i(t) = \frac{M_i(t) - M_o}{M_s - M_o} \times 100 \quad (2)$$

Donde: M_i es el peso de la probeta en cada tiempo
 M_o peso seco
 M_s peso saturado en agua

El grado de saturación toma valores entre 0 y 100%, e indica el porcentaje de poros que están llenos de agua.

Se representa el contenido de agua en función del tiempo y se obtiene una curva de absorción de agua o higroscopidad. Cada curva debe llevar indicada la humedad relativa a la que se realiza el ensayo.

b) Contenido de agua en función de la humedad relativa

Se calcula el contenido de agua higroscópica en equilibrio para cada humedad relativa W_i , con la siguiente fórmula:

$$W_i = \frac{M_i(HR) - M_o}{M_o} \times 100$$

Donde: M_i es el peso de la probeta en equilibrio con cada humedad relativa
 M_o peso seco

Se representa el contenido de agua en función de la humedad relativa del ensayo.

PERMEABILIDAD AL VAPOR DE AGUA

Se define permeabilidad al vapor de agua como la cantidad de vapor de agua que pasa 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.

Procedimiento de Ensayo

Este ensayo permite determinar el coeficiente de conductividad de vapor de agua de un material poroso.

El ensayo se lleva a cabo al menos con tres muestras del mismo litotipo con la forma y tamaño normalizado, se aconsejan muestras de tamaño circular de 3 a 8 cm de diámetro con el fin de evitar problemas de evaporación lateral. Las muestras secas 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 dos centímetros de distancia de las probetas. Las distintas muestras deben ajustarse bien para conseguir que el vapor de agua sólo pase a través del material pétreo. Esta unidad probeta-vaso se pesa y se introduce en un desecador amplio que mantenga las condiciones constantes y cuya temperatura sea de $20 \pm 2^\circ\text{C}$; es deseable introducirlo en una cámara climática. Esta célula completa se pesa a intervalos regulares de tiempo hasta que la diferencia entre pesadas sucesivas separadas por tiempos iguales sea constante.

La permeabilidad al vapor de agua se calcula como:

$$Perm = \frac{\Delta M}{S \cdot t} \quad (\text{g/cm}^2 \cdot \text{h})$$

Donde:

ΔM diferencia de peso entre dos valores consecutivos (g)
 S superficie de la muestra (cm^2)
 t tiempo (h)

Si el ensayo se realiza a temperatura distinta de 20°C , los datos se deben corregir según la siguiente fórmula:

$$Perm_{20^\circ\text{C}} = \frac{Perm_{x^\circ\text{C}} \cdot P_{20^\circ\text{C}}}{P_{x^\circ\text{C}}}$$

Siendo P la presión de vapor de agua para cada temperatura; las presiones parciales de vapor para las temperaturas usuales en laboratorio aparecen en la Tabla 1.

Tabla 1.
Presión parcial de vapor de agua en función de la temperatura

Temperatura ($^\circ\text{C}$)	Presión Parcial de Vapor de agua (mmHg)
18	15.477
19	16.477
20	17.535
21	18.650
22	19.827
23	21.068
24	22.377
25	23.756
26	25.209
27	26.739

DESORCIÓN LIBRE DE AGUA. EVAPORACIÓN

La acción de desorción de agua o evaporación es más compleja que la de sorción de agua, 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 relativa, 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.

Figura 1. Curva de evaporación de agua

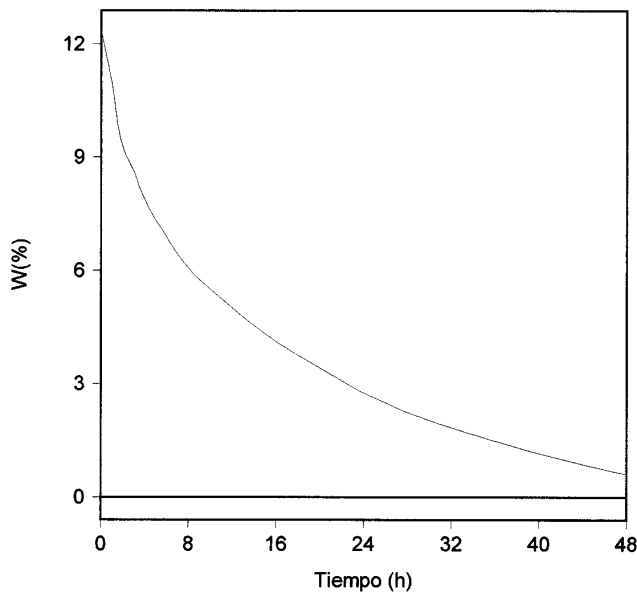
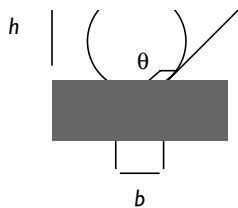


Fig. 2. Medida del ángulo de contacto formado por el menisco gota de agua/soporte pétreo-aire.



Este proceso se mantiene igual y la velocidad de evaporación constante 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, denominado *tiempo crítico* de secado.

A partir de este momento se pierde la continuidad del agua 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. La segunda fase del secado va a depender no sólo de las condiciones ambientales sino de la permeabilidad al vapor de agua del material.

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.

Procedimiento de ensayo

El ensayo debe realizarse en un recinto exento de corrientes, controlándose la temperatura a $20 \pm 2^\circ\text{C}$ y la humedad a $50 \pm 5\%$.

Para comenzar, se saturan las muestras de agua de forma libre (durante al menos 2 días) o bien al vacío. Al comienzo del ensayo las muestras se secan con un paño húmedo para eliminar el agua en exceso y se pesan. Posteriormente se sitúan sobre una rejilla de plástico para que la evaporación tenga lugar por igual en toda la superficie. A intervalos de

tiempo iguales se pesan las muestras. El ensayo se prolonga hasta que se alcancen valores de equilibrio, cuando la diferencia entre dos pesadas sucesivas sea inferior a 0,1%.

Resultados

Se calcula el contenido en agua de la muestra $w_i(t)$ en función del tiempo. A partir de estos valores se obtienen las curvas de evaporación en función del tiempo (Figura 1). Es conveniente indicar la humedad ambiente en la que se ha llevado a cabo el ensayo.

Se calcula la pendiente del tramo lineal inicial de la curva, que sería la velocidad de evaporación de agua, y se expresa en gramos de agua/gramos de piedra-hora. Asimismo se calcula el contenido crítico, que es el contenido residual de agua una vez alcanzado el equilibrio; se expresa en %.

ABSORCIÓN DE GOTAS DE AGUA

La velocidad de absorción de gotas de agua se define como el tiempo que tarda en ser absorbida una cantidad determinada de agua por la superficie de un material. Este ensayo es útil para evaluar el efecto de los tratamientos hidrófugos.

Procedimiento de ensayo

Se parte de una probeta que debe tener una superficie plana, horizontal y lo suficientemente grande como para que la distancia mínima entre dos gotas sea superior a 0,5 cm. Se parte de muestras secas.

En la realización del ensayo se utiliza una microbureta con un volumen total de 1 ml, situada a 1 cm de la superficie de la muestra. Se colocan gotas de 0,01 ml sobre la superficie del material, con una separación de aproximadamente 0,5 cm.

El tiempo de absorción de las gotas (t_x) por la superficie de la piedra se mide con un cronómetro. Se determina de igual manera el tiempo de evaporación (t_e) de una gota de 0,01 ml sobre una superficie de vidrio.

ÁNGULO DE CONTACTO

La medida del ángulo de contacto de una gota de agua en la superficie de un material pétreo permite evaluar su grado de hidrorrepelencia.

La medida del ángulo de contacto se lleva a cabo según el siguiente esquema (Figura 2).

Se mide la altura (h) y la longitud de la base en contacto con la superficie tratada (b), así se determina el ángulo de contacto, según la siguiente fórmula:

$$Tg \frac{\theta}{2} = \frac{2h}{b}$$

Donde: θ ángulo de contacto
 h altura de la gota
 b anchura de la base en contacto con la superficie

El ensayo consiste en medir la altura y la anchura en la base que alcanza la gota, realizándose cinco medidas como mínimo por probeta. Se calcula el ángulo de contacto de cada gota y la media para cada probeta.

MEDIDA DE LA DISTRIBUCIÓN DE TAMAÑOS DE POROS

La porosidad de un material se define como el porcentaje en volumen de espacios vacíos respecto a su volumen total. Los poros en general controlan la dinámica del transporte de los fluidos, sin embargo, si existen y no hay intercomunicación entre ellos, estos no tendrán incidencia ante fenómenos de alteración. En el caso de que los poros estén perfectamente interconectados, más que la cantidad de poros influye su forma y tamaño, que es a lo que se denomina porometría.

La porosidad está relacionada con las siguientes parámetros:

a) Densidad real

$$P = \frac{M_o}{V_m} (Kg/m^3)$$

donde: M_o masa seca
 V_m volumen de masa seca.

b) Densidad aparente

$$p = \frac{M_o}{V_t} (Kg/m^3)$$

Donde V_t volumen total de la roca.

c) Porosidad total

$$N_o = \frac{V_h}{V_t} (\%)$$

Donde: V_h Volumen total de huecos
 V_t Volumen total de la roca seca.

e) Porosidad accesible

La porosidad accesible o abierta es la formada por los poros que pueden ser ocupados por un fluido determinado. Es la que se determina, por ejemplo, por el método de absorción de agua a vacío (Boletín PH, nº 22).

$$V_a = M_s - M_o$$

Donde: V_a Volumen de poros accesibles
 M_s Masa de la probeta saturada de agua
 M_o Masa seca

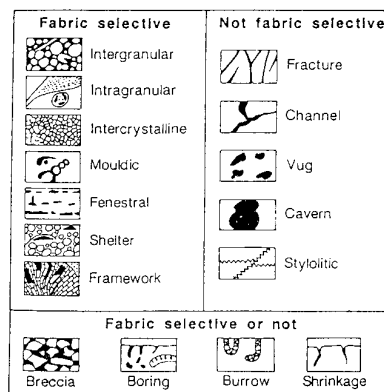
$$V_h = V_a + V_c$$

Donde: V_h Volumen total de huecos
 V_a Volumen de poros accesibles
 V_c Volumen de poros cerrados

La porosidad de cualquier material presenta dos propiedades que es importante definir y que influyen de manera importante en el comportamiento del material, que son su geometría y tamaño.

- La geometría de los poros. La clasificación más utilizada en rocas sedimentarias es la de Choquette & Pray (1970) (Figura 3).

Fig. 3. Tipos de porosidad según Choquette & Pray (1970).



- El tamaño de los poros tiene una incidencia importantísima en el proceso de degradación de los materiales en general. En la tabla 2 aparecen las clasificaciones por tamaños de poros más utilizadas.

Tabla 2. Tamaño de poros

Clasificación según:	TAMAÑO (radio de poros)		
	Macroporos	Mesoporos	Microporos
Choquette & Pray (1970)	>4 nm	4nm>radio>60µm	< 60µm
IUPAC (1976)	>50nm	2nm<radio<50nm	<2nm
Asthurst & Dimes (1977)	>2,5µm	-	<2,5µm
Pellerín, Ordaz & Esbert (1985)	>7,5µm	-	<7,5µm

Atendiendo a la interconexión entre ellos la porosidad puede ser interclástica, eficaz o intercomunicada.

TÉCNICAS DE MEDIDA

Las técnicas de estudio de la porosidad de los materiales son muy variadas, 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 que emplean como utensilios la microscopia óptica de luz polarizada y electrónica de barrido con o sin análisis digital de imágenes.

Mediante estas técnicas se puede determinar el volumen total de poros existentes en el material y algunas de ellas permiten construir lo que se denomina "espectro de porosidad" que refleja la distribución del tamaño de los poros en %. Ninguna técnica por sí sola da una información completa, por lo que es interesante utilizar el máximo número de técnicas para obtener una información lo más amplia posible.

A. Métodos directos

A.1. Microscopia óptica

Permite, en una sección bidimensional, la observación del sistema. Si se digitaliza la imagen tomada en el microscopio petrográfico, se puede discriminar entre los poros y la matriz o cualquier otro componente petrográfico. Además esta técnica puede cuantificar el área de cada tipo de poro, así como el factor de forma de cada uno, obteniéndose el "espectro de porosidad" de cada material.

La limitación de esta técnica está en la imposibilidad de poder cuantificar poros de radio menor de 2,5µm.

A.2. Microscopia electrónica

Es una técnica que permite la observación directa de la porosidad para tamaños de poros menor de 2,5µm en forma tridimensional. Como en el caso anterior, con el análisis digital de imágenes se puede cuantificar y caracterizar el sistema poroso del material.

B. Métodos indirectos

B.1. Método de succión

La porometría de succión permite establecer el diámetro, volumen de poros y distribución de tamaños. El procedimiento se basa en 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, por convenio se expresa en escala logarítmica.

$$pF = -\log h$$

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

- Donde ρ densidad del fluido
- σ tensión superficial
- θ ángulo de contacto.
- g gravedad
- r radio de poro
- g aceleración de la gravedad

Es decir, existe una relación entre el tamaño de los poros donde queda retenida el agua para cada valor de la presión de succión.

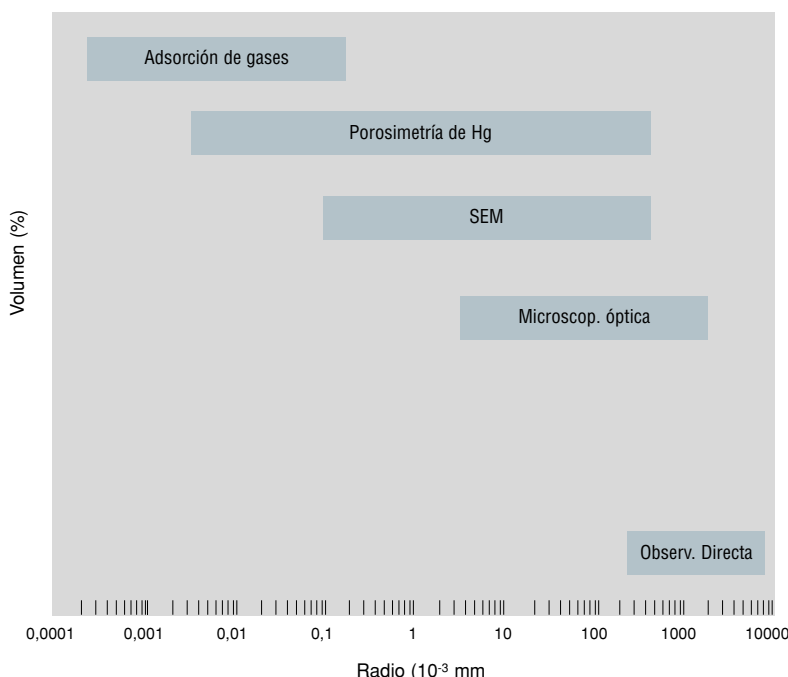
Las normativas Normal I.4 y Rilem 25 PEM establecen tres métodos de succión :

Método de la placa. Este método permite determinar la relación entre la succión y el contenido en agua de un material poroso para valores de presión de succión (pF) comprendidos entre 0 y 3 y determina rangos de tamaños de poro comprendido entre 2979 µm y 2,95 µm.

Método de la membrana de presión. Este método mide los mismos parámetros que el anterior, pero los valores de pF están entre 3 y 4, 5, lo que permite determinar tamaños de poro comprendidos entre 2,95 y 0,19 µm.

Método del desecador al vacío. Permite determinar la relación entre la succión y el contenido en agua de una piedra porosa para valores de pF comprendidos entre 4, 5 y 7, lo que permite calcular la distribución del volumen de poros de diámetro menor a 0,052.

Figura 4. Límites de medida del tamaño de poros de las técnicas más utilizadas.



Todos los métodos se basan en medir el contenido de agua de la muestra para cada valor de la succión, lo que permite calcular el volumen de poros de cada tamaño.

B.2. Absorción de nitrógeno

Esta técnica permite determinar el volumen de poros de un rango de tamaños que oscila entre 2nm y 500nm (microporos o mesoporos).

El procedimiento se basa en medir la cantidad de gas o vapor absorbida por un sólido poroso en función de la presión, a temperatura constante; a esto se le denomina *isoterma de absorción*. Existe una relación entre la presión ejercida por el gas y el tamaño de los poros en los que éste penetra. Conociendo el volumen de gas que es absorbido para cada presión se puede calcular el volumen de poros del tamaño correspondiente a esa presión.

Con esta técnica se pueden emplear un número importante de gases como adsorbato; sin embargo es con el nitrógeno con el que se obtienen resultados más satisfactorios.

B.3. Picnometría de Helio

El helio es un gas con un tamaño molecular muy pequeño y resulta muy útil para determinar el volumen total de poros existentes en un material, debido a que al ponerse en contacto con un sólido poroso ocupa todos los huecos del mismo. Se utiliza para determinar la porosidad total de la muestra, siguiendo un procedimiento semejante al de absorción de agua a vacío (Boletín PH, n° 22).

B.4. Difracción de rayos X de bajo ángulo

El método consiste en someter el material a una radiación X de bajo ángulo de incidencia ($<2^\circ$). Este haz de rayos X produce una difracción en determina-

das 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.

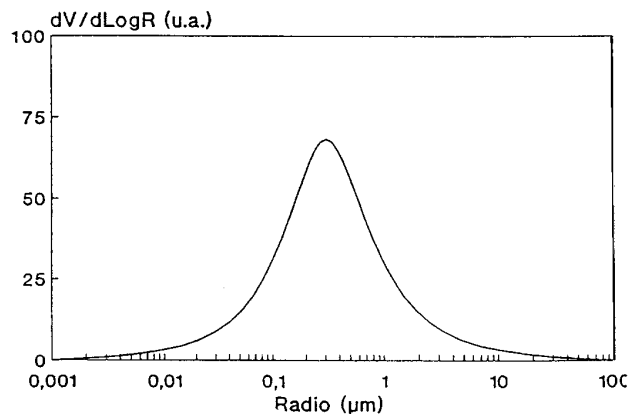
B.5. Porosimetría de Hg.

Esta técnica permite estudiar el sistema poroso mediante la inyección isotérmica o isobárica de mercurio, gracias a la elevada tensión superficial de éste, que impide que el líquido moje.

Cuando se tiene un tubo capilar de radio r en contacto con un líquido que no moja, existe una relación entre la presión que es necesario ejercer para que el líquido entre en él.

El ensayo consiste en determinar el volumen de mercurio que se introduce en la muestra para cada valor de la presión ejercida, con lo cual se conoce el volumen de los poros de cada tamaño. De esta forma se pueden obtener las curvas de distribución de tamaños de poros (Figura 5).

Figura 5. Curva de distribución de tamaño de acceso de poro a partir de la curva de intrusión de mercurio.



Bibliografía

ALONSO RODRÍGUEZ, F. J. (1986). "Caracterización petrofísica y alteración de calizas y dolomias". Tesis Doctoral Dpto. de Petrología Universidad de Oviedo. 209 pp.

BOUCHER, E. A. (1976). "Porous materials. Structure properties and capillary. Phenomeno. Journal of material s Science, 11. Pp. 1734-1750.

CHOQUETTE, PW AND PRAY LC. (1970). Geologic nomenclature and clasification of porosity in sedimentary carbonates. Journal of Materials Science

MONTOTO, M. (1983). Petrophysics: the petrographic interpretation of physical of rocks. Proc. 5th Cong. Int. Soc. Rock mechanic, 93-98.

DEL REY BUENO (1996). "Porosimetría de mercurio". Técnicas de diagnóstico aplicadas a la conservación de los materiales de construcción en edificios históricos. pp46-50.

RODRÍGUEZ NAVARRO, C. (1996). "Técnicas de análisis del sistema poroso de un material pétreo ornamental". Técnicas de diagnóstico aplicadas a la conservación de los materiales de construcción en edificios históricos. pp 51-63.

RILEM (1980). "Tests defining the properties connected with the presence and the movement of water".

Recomended test to measure the deterioration of stone and assess the efectiveness of treatment methods. Commision 25-PEM. Protection et Erosion des Monument. pp. 195-227.

RILEM (1980). "Essais definisant la structure/ tests defining the structure". Recomendted test to measure the deterioration of stone and assess the efectiveness of treatment methods. Commision 25-PEM. Protection et Erosion des Monument. pp. 175-193.