

POROSIMETRÍA DE INTRUSIÓN DE MERCURIO: ALGUNAS CONSIDERACIONES SOBRE SU UTILIZACIÓN EN EL ESTUDIO DEL PATRIMONIO HISTÓRICO

María Jesús Mosquera Díaz⁽¹⁾

Resumen

La aplicación de la Porosimetría de Intrusión de Mercurio como herramienta fundamental en el desarrollo de mi labor investigadora, me ha permitido profundizar tanto en las diversas aplicaciones de la técnica dentro del campo de la Arqueometría, como en sus posibles limitaciones que pueden mediatizar, en gran medida, la veracidad de los resultados obtenidos. Basándome en mi propia experiencia, en el presente trabajo se resumen las aplicaciones más interesantes de la técnica, y se revisan los errores que han surgido en la interpretación de los resultados. Finalmente, se describen posibles soluciones a dichos errores. El empleo de otras técnicas, como Microscopía o ensayos de porosidad accesible al agua, representa una valiosa ayuda para la correcta interpretación de los datos obtenidos.

Palabras clave: Porosimetría de Intrusión de Mercurio, sus aplicaciones, sus limitaciones.

1. FUNDAMENTO DE LA TÉCNICA

El fundamento de la Porosimetría de Intrusión de Mercurio, se basa en el hecho de que el mercurio, debido a su elevada tensión superficial, forma un ángulo de contacto convexo ($> 90^\circ$) con cualquier sólido de naturaleza porosa, que impide la penetración espontánea del mercurio en el interior de los poros del material. La aplicación de una presión externa permite la intrusión del mercurio en la estructura porosa, de manera que el incremento de la presión aplicada genera la penetración en poros cada vez más pequeños. Asumiendo que los poros poseen forma cilíndrica, la aplicación de la ecua-

⁽¹⁾ Dpto. Química-Física, Facultad de Ciencias. Polígono Río San Pedro Apdo. de Correos 40. 11510 Puerto Real (Cádiz). E-mail: mariajesus.mosquera@uca.es.

ción de Washburn [1] (ecuación 1) permite obtener la distribución de poros de un material a partir de los datos de penetración de mercurio a presiones crecientes.

$$P = -\frac{2\gamma \cos \theta}{r} \quad (1)$$

Donde P es la presión aplicada; γ es la tensión superficial del mercurio; θ es el ángulo de contacto que forma el menisco del mercurio con el material; r corresponde al radio de poro del material.

2. INSTRUMENTACIÓN

Todos los ensayos utilizados en la discusión de este trabajo, se han llevado a cabo en un Porosímetro modelo Pascal (Fisons Instruments) que consta de dos unidades de baja y alta presión capaces de trabajar en un rango de presiones entre 0,1 Kpa (presión de vacío) hasta 400 Kpa. La aplicación de este amplio intervalo de presiones permite detectar todos los poros presentes en el material analizado con radios de poro entre 58 μm y 2 nm. Además, el aparato es capaz de corregir automáticamente los datos en función de los valores de compresibilidad del mercurio producidos a presiones elevadas. A partir de los datos de mercurio intruido y presión externa aplicada, el instrumental calcula de forma automática los siguientes parámetros: Porosidad total, densidad aparente, distribución de radios de poro y superficie específica de las muestras ensayadas.

3. APLICACIONES DE LA TÉCNICA EN ARQUEOMETRÍA

La Porosimetría de Intrusión de Mercurio es considerada una herramienta fundamental en el estudio de nuestro Patrimonio Histórico. Sus aplicaciones dentro del campo de la Arqueometría inciden en aspectos tan diversos como los siguientes:

3.1. CARACTERIZACIÓN E IDENTIFICACIÓN DE UNA AMPLIA VARIEDAD DE MATERIALES ARQUEOLÓGICOS (ARQUITECTÓNICOS, PICTÓRICOS, CERÁMICOS Y DE OTROS TIPOS)

La única limitación que presenta la técnica en lo que se refiere al tipo de material utilizado, es que se trate de un sólido de naturaleza porosa.

En el último año, hemos abordado en nuestro grupo de investigación un estudio, dentro del proyecto "Caracterización Arqueométrica de Cerámicas" (PB96-1521-C03-02), que ha permitido identificar, mediante la aplicación de la Porosimetría, una extensa variedad de cerámicas de interés arqueológico procedentes de diversos yacimientos situados en la provincia de Cádiz. Como ejemplo concreto, citaremos los resultados obtenidos para un conjunto de cerámicas de origen tarteso analizadas en este estudio. El valor de porosidad total permanece constante para todas las muestras ensayadas, por lo que puede ser utilizado como parámetro identificador del origen de

dichas muestras. Por otra parte, la obtención de dos distribuciones de poro completamente diferentes (figura 1) dependiendo del tipo de elaboración desarrollado, sugiere la utilidad de este parámetro, en la identificación del su proceso de elaboración. En este sentido, es necesario recordar que la aplicación de otras técnicas, que gozan de mayor popularidad en el campo de la Arqueometría, tales como análisis químicos de los elementos o estudio de la composición mineralógica, no ha permitido observar diferencias entre ambos procesos de fabricación. Los datos obtenidos ponen de manifiesto que la Porosimetría de Mercurio es una excelente herramienta para la completa caracterización de cualquier material arqueológico.

3.2. DIAGNÓSTICO Y ESTUDIO DE LA EVOLUCIÓN DE LOS PROCESOS DE DETERIORO DE LOS EDIFICIOS HISTÓRICOS

Considerando el papel fundamental del transporte de agua en cualquier proceso de deterioro, y la influencia de la estructura porosa del material en dicho transporte, la caracterización microestructural de los materiales que componen nuestro Patrimonio resulta de vital importancia en el estudio de sus posibles mecanismos de deterioro. En este sentido, dentro del proyecto europeo "Development of evaluation criteria prediction and control methods concerning sea salt effects on monument stones (ENV4CT950110)", dedicado al estudio del proceso de cristalización de sales, hemos tenido la oportunidad de estudiar la alteración de numerosos monumentos europeos. El trabajo realizado nos ha permitido establecer una directa relación entre la cinética de transporte de agua, responsable de graves deterioros, y la distribución porosimétrica del material [2]. En la figura 2, se muestran las distribuciones obtenidas para tres rocas graníticas ampliamente utilizadas en Galicia. De hecho, los radios efectivos calculados a partir de datos cinéticos y datos de porosimetría (tabla 1) resultaron similares, y permitieron explicar la lenta velocidad de ascenso capilar de uno de los granitos como consecuencia del elevado tamaño de sus poros.

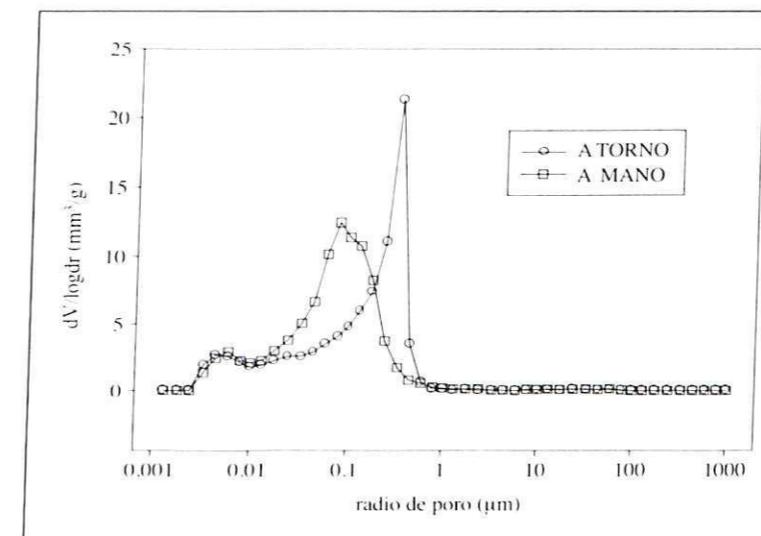


Figura 1. Valores medios de distribución de radio de poro para cerámicas tartesas elaboradas por dos procedimientos diferentes.

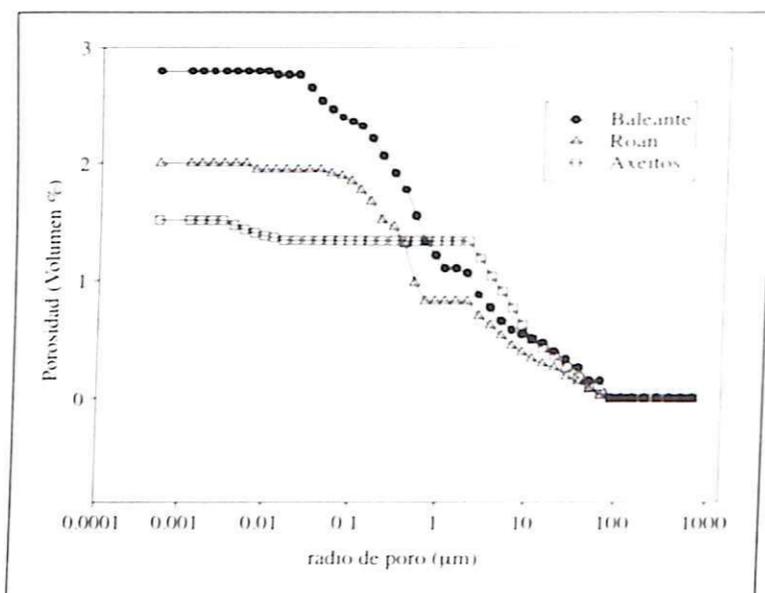


Figura 2. Distribución de radios de poro acumulada para tres rocas graníticas.

Tabla 1. Radios efectivos obtenidos a partir de datos cinéticos y datos MIP para tres rocas graníticas.

	Baleante	Roan	Axeitos
Velocidad capilar ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1/2}$)	$1,24 \cdot 10^{-3}$	$0,89 \cdot 10^{-3}$	$0,24 \cdot 10^{-3}$
Porosidad total (vol. %)	2,72	2,02	1,13
Radio efectivo-cinético (nm)	5,78	5,32	1,24
Radio efectivo-M.I.P. (nm)	5,74	4,67	1,52

3.3. CONTROL DE LA EFICACIA DE TRATAMIENTOS DE LIMPIEZA, CONSOLIDACIÓN Y PROTECCIÓN APLICADOS A DICHOS EDIFICIOS

Los tratamientos de conservación se realizan, en muchas ocasiones, sin profundizar en posibles daños que pueden llevar asociados. Por ejemplo, la aplicación de consolidantes, con objeto de incrementar la dureza y resistencia del material, genera cambios en su microestructura que afectan directamente al proceso de transporte de agua, y en consecuencia a su deterioro [3]. En la figura 3, se muestra la evolución que experimenta la distribución de poros de una variedad de granito tras la aplicación de dos tratamientos consolidantes comúnmente utilizados en conservación. La aplicación de Tegovakon genera el esperado descenso de volumen poroso (tabla 2), mientras Consolidante OH provoca un ligero incremento que podría ser debido al desarrollo de tensiones en el interior de los poros, provocadas por el secado del consolidante. Estas tensiones podrían generar rupturas que se ven reflejadas en el aumento de porosidad. Además, hemos conseguido en este trabajo establecer estrechas relaciones entre distribución de poro y procesos de transporte.

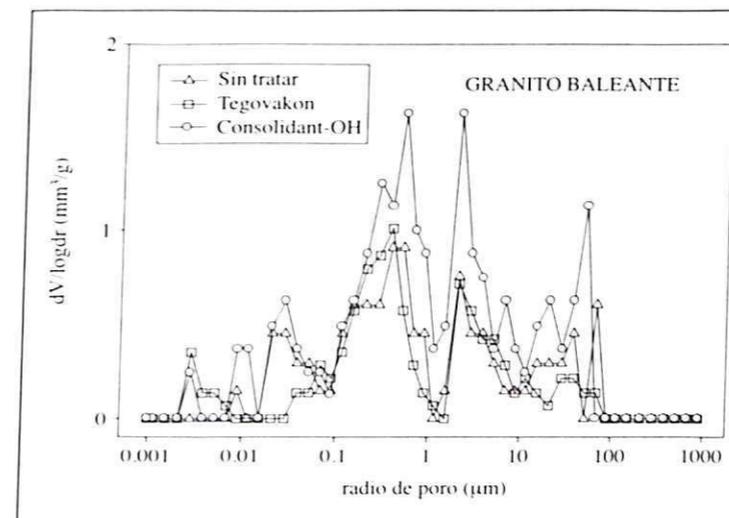


Tabla 2. Valores de Porosidad total antes y después del tratamiento.

Tratamiento	Pt (%)
Sin tratar	2,80
Tegovakon	2,40
Consolidante-OH	3,52

Figura 3. Evolución de la distribución de poros en un granito tras la aplicación de dos tratamientos de consolidación.

4. LIMITACIONES DE LA TÉCNICA

A continuación, se describen algunas limitaciones que presenta la Porosimetría de Intrusión de Mercurio. Mientras algunas de dichas limitaciones ya han sido descritas por otros autores, algunas otras son fruto de mi experiencia personal. En todos los casos, se intenta dar posibles soluciones que puedan servir de ayuda a otros investigadores interesados en la aplicación de la técnica.

4.1. GEOMETRÍA CILÍNDRICA DEL SISTEMA POROSO

La ecuación de Washburn, fundamento de la técnica, supone que todos los poros del material poseen forma cilíndrica. Evidentemente, ningún material está constituido al 100% por poros de geometría cilíndrica. En los últimos años, han surgido nuevos modelos (estructura elíptica, rectangular) que se ajustan mejor a la forma real de los poros [4]. No obstante, su aplicación en rocas graníticas ha permitido constatar que las distribuciones de poros obtenidas a partir de estos modelos presentan escasas diferencias con las distribuciones correspondientes al modelo cilíndrico propuesto por Washburn.

4.2. EL VALOR DE ÁNGULO DE CONTACTO MERCURIO-SÓLIDO PERMANECE CONSTANTE A LO LARGO DE TODA LA EXPERIENCIA

Cuando se produce la extrusión de mercurio, se observa una modificación de dicho ángulo. Un efecto que genera este cambio, y que ha sido ampliamente discutido [5], es la aparición de un fenómeno de histéresis cuando se produce la salida del mercurio, al disminuir la presión aplicada. Sin embargo, esta variación del ángulo de contacto no suele tener efecto sobre los resultados obtenidos, ya que solamente los datos de intrusión se utilizan para la obtención de dichos resultados.

4.3. LA ESTRUCTURA POROSA DEL MATERIAL NO ES ALTERADA A LO LARGO DE LA EXPERIENCIA

En algunos casos, se observa una modificación de la estructura interna del material a presiones elevadas. En materiales especialmente débiles, como algunos cementos, se han descrito [6] alteraciones del material después del ensayo de porosimetría. En nuestro trabajo con materiales pétreos y cerámicas, el examen del material al Microscopio óptico antes y después de la Porosimetría, ha permitido verificar la inalterabilidad de las muestras ante este tipo de ensayos.

4.4. CONEXIONES ENTRE POROS

La existencia de una estructura tipo "cuello de botella", característica de materiales en los que las conexiones entre poros presentan menor dimensión que los poros propiamente dichos, origina la obtención de distribuciones de radio de poro que corresponden realmente a los radios de acceso, y no a los poros propiamente dichos. Una aproximación demasiado generalizada que realizan muchos autores, es referirse siempre a las distribuciones de poro obtenidas por MIP como distribuciones de radios de acceso [7]. En el caso concreto de las rocas graníticas, su examen mediante Microscopía de Fluorescencia nos ha permitido constatar, como se aprecia claramente en la figura 4, que los granitos están compuestos por una red de fisuras planares perfectamente interconectadas entre sí y con un radio prácticamente constante a lo largo de toda la fisura. La existencia de esta estructura, nos permitió afirmar que la distribución de poros obtenida por MIP corresponde a la distribución de fisuras visualizada por Microscopía. De hecho, los valores de radios de poro obtenidos por ambos métodos son muy similares como se aprecia en la tabla 3.

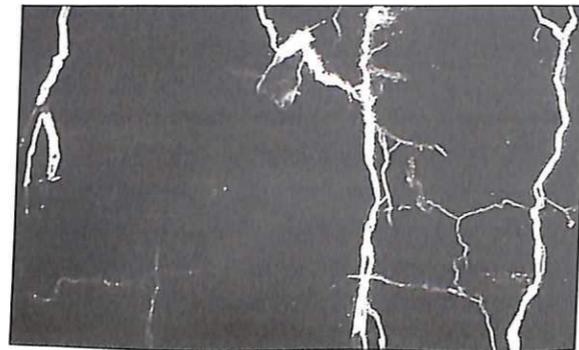
4.5. PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS

A pesar de que en la bibliografía consultada no se le ha dado excesiva importancia al método de preparación de las muestras que son sometidas a un ensayo de Porosimetría, nuestra experiencia en la utilización de la técnica, nos ha permitido constatar que, en algunas ocasiones, los macroporos detectados por Porosimetría son realmente artefactos originados en el proceso de corte de las muestras. Como ejemplo

Tabla 3. Valores de radio de poro correspondientes al granito visualizado en figura 4 obtenidos por MIP

Radio macro-fisuras (μm)	40-2
Radio micro-fisuras (μm)	0,013-0,002

Figura 4. Imagen del sistema fisural de un granito obtenida mediante Microscopía Óptica de Fluorescencia.



concreto, es posible citar los ensayos MIP realizados en varios granitos, en los que se observó un idéntico tamaño máximo de poro ($58 \mu\text{m}$) para todas las muestras analizadas. Sin embargo, el examen de las muestras mediante Microscopía Óptica de Fluorescencia permitió constatar que el tamaño máximo de poro era menor en todos los casos y diferente para cada granito analizado. Con el fin de eliminar dichos artefactos originados en el corte, se realizó un pulido de las muestras mediante disco de diamante. Los macroporos fueron ahora eliminados, y el valor de radio máximo fue prácticamente coincidente con el valor visualizado por Microscopía de Fluorescencia. Como ejemplo concreto, en la tabla 4 se muestran los valores de radio máximo, obtenidos antes y después del pulido, para una variedad concreta. Las gráficas de distribución de radio de poro antes y después del tratamiento (figura 5) fueron prácticamente coincidentes, excepto para los poros de mayor tamaño que desaparecieron en la muestra pulida.

Tabla 4. Valores de radio máximo de fisura de un granito obtenidos por diferentes métodos.

Ensayo	Radio máximo (μm)
MIP-muestras sin pulir	58
Microscopía de Fluorescencia	10
MIP-muestras pulidas	13

4.6. TAMAÑO DE LAS MUESTRAS

Existen algunas discrepancias en cuanto al tamaño mínimo que deben poseer las muestras utilizadas en un ensayo MIP. Algunos investigadores ponen, incluso, en entredicho la veracidad de los resultados debido al pequeño tamaño de las muestras empleadas. En nuestro laboratorio, hemos abordado un estudio de comparación entre mues-

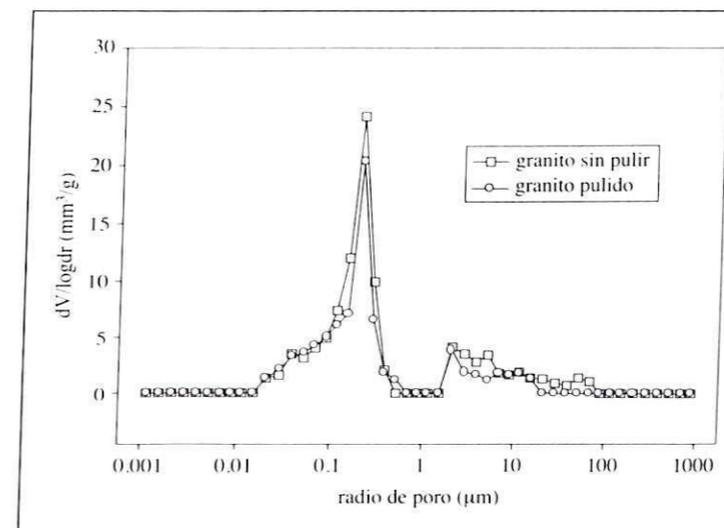


Figura 5. Evolución de la distribución de radios de poro de un granito tras el pulido de la muestra.

tras de diferente tamaño. Los resultados obtenidos fueron similares en todos los casos analizados. Asimismo, los datos de porosidad total obtenidos en estas muestras (tabla 5), cuyas dimensiones máximas no pudieron sobrepasar en ningún caso las dimensiones máximas del dilatómetro de ensayo (2 cm³), prácticamente coincidieron con los valores de porosidad accesible al agua (RILEM), en el que se utilizaron probetas de 5 cm³.

Tabla 5. Evolución de los valores de Porosidad total en función el tamaño de las muestras.

Dimensiones muestra (cm)	5 · 5 · 5	2 · 0,8 · 0,5	4 · 0,8 · 0,5
Porosidad total (%)	2,10	2,11	2,09

5. CONCLUSIONES

Los resultados revisados y discutidos en el presente trabajo permiten establecer las siguientes conclusiones sobre la utilidad de la Porosimetría de Intrusión de Mercurio dentro del campo de la Arqueometría:

- La Porosimetría de Intrusión de Mercurio puede ser utilizada como una excelente herramienta para la caracterización microestructural de cualquier material de interés arqueológico. Además, su aplicación resulta fundamental en el estudio de los procesos de deterioro de nuestro Patrimonio Histórico.

- A la hora de interpretar los datos obtenidos, es necesario considerar ciertas limitaciones de la técnica, que en muchas ocasiones, pueden ser perfectamente solventadas con una correcta preparación de la muestra, o la adecuada identificación de la geometría de su sistema poroso.

- El empleo de otras técnicas adicionales, como la Microscopía o la realización de ensayos de porosidad accesible al agua, puede resultar una valiosa ayuda para lograr la correcta interpretación de los resultados obtenidos.

6. BIBLIOGRAFÍA

- [1] Washburn, E., 1921, Note on a method of determining the distribution of pore sizes in a porous material, *Proc. Nat. Acad. Sci. (USA)*, **7**, 115-116.
- [2] Mosquera, M.J., Rivas, T., Prieto, B. y Silva, B., 1999, Capillary rise in granitic rocks. Interpretation of the kinetic on the basis of pore structure, *Int. J. Colloid. and Int. Sci.* (aceptado).
- [3] Mosquera, M.J., Rivas, T., Prieto, B. y Silva, B., Microstructural changes in granitic rocks due to consolidation treatments: its effect on moisture transport, 9th International Congress on the deterioration and conservation of stone, Venice, 19-25 June 2000 (enviado).
- [4] Couchot, P., Dubois, C., Boeglin, E. y Chambaudet, A., 1997, A model of mercury intrusion in an elliptical or rectangular parallel crack and its influence on porosity histograms of granite, *Characterisation of Porous Solid IV* (Royal. Soc. Chem ed.) 382-389.

- [5] Good, R.J. y Mikhail, R.S.H., 1981, The contact angle in Mercury Intrusion Porosimetry, *Powder Tech.*, **29**, 53-62.
- [6] Olson, R.A., Neubauer, C.M. y Jennings, H.M., 1997, Damage to the pore structure of hardened portland cement paste by mercury intrusion, *J. Am. Ceram. Soc.*, **9**, 2454-2458.
- [7] Wardlaw, N.C. y McKellar, M., 1981, Mercury porosimetry and the Interpretation of pore geometry in sedimentary rocks and artificial models. *Powder Tech.*, **29**, 127-143.