

Análisis Superficial Mediante VPSEM y XPS de Mármoles alterados por Acción de SO₂

/ ANA LUQUE ARANDA (*), ENCARNACIÓN RUIZ-AGUDO, GIUSEPPE CULTRONE Y EDUARDO SEBASTIAN

(1) Departamento de Mineralogía y Petrología. Facultad de Ciencias. Universidad de Granada. Avda. Fuentenueva s/n. 18002, Granada (España)

INTRODUCCIÓN.

Una de las principales preocupaciones generadas en torno a la contaminación ambiental que existe en la mayoría de los centros urbanos es poder determinar el efecto que ésta tiene sobre los materiales empleados en las construcciones histórico-monumentales.

En la actualidad son numerosos y variados los trabajos que abordan este problema. Éstos, generalmente tratan tanto el desarrollo de fases de neoformación algunos en los materiales empleados en construcción (McGee & Mossotti, 1992), como las técnicas de análisis y diagnóstico aplicadas en los mismos (Luque et al, 2008; Mateos y Esbert, 2007).

Entre los materiales que generalmente se utilizan en construcción, los de naturaleza carbonatada son los que presentan mayor sensibilidad a la contaminación ambiental, siendo, por tanto, interesante conocer de qué forma y en qué grado se produce.

En este trabajo se aborda el grado de deterioro que presentan dos tipos de mármol, frente a un ensayo de atmósfera contaminada por SO₂.

MATERIALES Y METODOS.

Mármoles empleados:

- Blanco Macael (BL). De composición calcítica (CaCO₃) y tamaño de grano medio.
- Blanco Ibérico (IB). De composición dolomítica (CaMg(CO₃)₂) y tamaño de grano fino.

La caracterización mineralógica y petrográfica de ambos mármoles se ha mediante difracción de rayos X (DRX) y microscopía óptica de polarización (MOP).

El ensayo de deterioro de las muestras mediante atmósfera contaminada por SO₂ se ha realizado en una cámara termo-sellada, Kesternich. La tasa de suministro de SO₂ fue de 50 a 400 ppm, presión de 1 atm, temperatura de 25° C y humedad relativa > 70%. El tiempo de exposición a la contaminación fue de 24 h.

El análisis de la superficie de las muestras se ha realizado mediante:

- Microscopía Electrónica de Barrido de Presión Variable (VPSEM), LEO 1430-VP, dotado de un detector de electrones secundarios de alto vacío. La observación y análisis con esta técnica requiere el secado y metalizado previo de las muestras.

A partir de esta técnica se ha obtenido información de la composición química y de la morfología que presentan los agregados de yeso neoformados en superficie.

- Espectroscopía Fotoelectrónica de rayos X (XPS), ESCA 5701 compuesto por un analizador/detector de energía hemisférica (modelo PHI 10-360) y dotado de una fuente de rayos-X estándar y ánodo de Mg (modelo PHI 04-548). Está dotado de un cañón de iones diferencial con gas de Ar (PHI 04-303A) a 4kV que permite realizar perfiles en profundidad (con un ráster de 4x4 mm). La tasa de desbastado en los perfiles es de 2,4 nm×min. El análisis con esta técnica sólo requieren el secado previo (T° > 50° C durante 24 h) de las muestras.

A partir de esta técnica se ha obtenido el estado de oxidación que presentan los elementos detectados en superficie. Con el desbastado y análisis continuo de la capa superficial se pueden además obtener perfiles composicionales en profundidad (aproximadamente de 1µm).

RESULTADOS.

Mediante VPSEM se ha efectuado el análisis químico de los cristales de yeso en diferentes puntos de la superficie de ambas muestras, así como la observación morfológica de los mismos.

Mediante XPS se ha podido determinar tanto el tipo de sulfato originado en cada superficie pétreo como la cantidad formada. Es interesante ver cómo con esta técnica, una vez que se obtiene el espectro multisección del análisis en superficie de las muestras, se pueden seleccionar los espectros que interesan. En este trabajo se seleccionaron los del oxígeno (O), carbono (C), calcio (Ca) y azufre (S) para el caso del mármol calcítico (BL), además del magnesio (Mg) para el caso del mármol dolomítico (IB).

- Resultados del mármol BL:

De los cuatros espectros analizados en este mármol los dos más relevantes han sido el del O y el del S. En el primero, se observa un máximo de intensidad que está muy próximo a los correspondientes al enlace S-O en el anión SO₄²⁻ (531,5-532,5 eV) y otro de menor intensidad que presenta valores próximos al enlace C-O en el anión CO₃²⁻ (530,5-531,5 eV). En el espectro del azufre (S 2p), se realizó una deconvolución del pico (Fig. 1) pudiéndose comprobar cómo este realmente correspondía a la suma de las energías de enlace del anión sulfito SO₃²⁻ (166,82 eV) y del anión sulfato SO₄²⁻ (168,83 eV).

- Resultados del mármol IB:

En este caso (aunque el espectro del azufre analizado tiene gran interés, ya que muestra su máxima intensidad con una energía de enlace característica de sulfato) son los espectros del calcio y del magnesio los que mayor relevancia presentan. Estos son los que nos ayudan a discriminar el tipo de sulfato formado

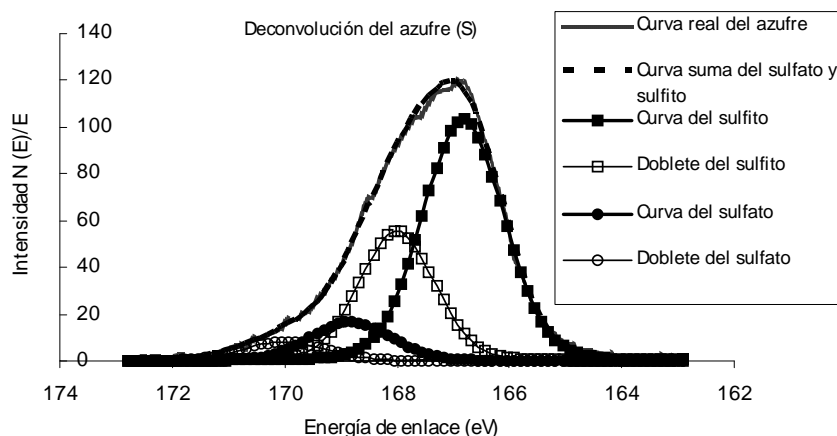


fig.1. Deconvolución del espectro del azufre (S 2p) en el mármol BL. Se advierte que la curva suma de los dos compuestos (dióxido de azufre y sulfato) representa la curva obtenida por el instrumento.

observándose como ambos presentan sus máximos con energía característica de sulfato cálcico (347,2 eV) y de sulfato magnésico (51,6 eV), respectivamente.

- Por otro lado, los resultados obtenidos con esta técnica han permitido cuantificar el contenido atómico (concentración relativa) de cada elemento. Este dato es importante a la hora de valorar las distintas tasas de formación de sulfato en ambos mármoles. Si se observan los valores de azufre obtenidos en cada caso, se puede comprobar que la existencia de sulfato (yeso) se detecta mejor en el caso del mármol dolomítico (IB), aunque realmente es en el mármol calcítico (BL) donde se produce la mayor tasa de formación (Tabla 1). Este hecho se manifiesta incluso una vez desbastados, aproximadamente, 84 nm de espesor en ambos mármoles. El análisis realizado en esta nueva superficie refleja la existencia de yeso en el mármol calcítico (BL) y no en el mármol dolomítico (IB), lo que indica claramente que el grosor de la costra sulfatada es mayor en el mármol calcítico (BL).

Las diferentes tasas de formación de sulfato en ambos mármoles se pueden explicar teniendo en cuenta las energías de enlace del dióxido de azufre a las superficies de los cristales de la calcita y la dolomita. La primera etapa en la formación de la costra sulfatada es el reemplazamiento de una molécula de CO₂ del grupo carbonato por una molécula de SO₂ para dar lugar a la formación de sulfato cálcico (Malaga-Starzec et al, 2004). Esta sustitución se ve mucho más favorecida en el caso de la calcita, ya que es una reacción más exotérmica. De hecho, la presencia de sulfato SO₃²⁻ fue detectada mediante XPS únicamente en la superficie del mármol calcítico. La adsorción de SO₂ en el caso del mármol dolomítico daría lugar a la formación tanto de sulfato cálcico como de sulfato magnésico (precursor del sulfato magnésico detectado mediante XPS en el caso de los mármoles dolomíticos), aunque en mucha menor extensión que en el caso del mármol calcítico.

CONCLUSIONES.

La principal fase observada en la costra

de alteración, tanto en mármoles calcíticos como en dolomíticos, es sulfato cálcico, aunque en el caso del mármol dolomítico también se ha observado la presencia de sulfato magnésico.

En este análisis se ha detectado, además, que en la superficie del mármol calcítico el azufre aparece también en forma de SO₃²⁻, especie que no se observó en el caso del mármol dolomítico.

Este estudio ha revelado también, como sólo 24 h. de exposición es tiempo suficiente para la formación de una costra de yeso, especialmente en el caso del mármol calcítico (BL). La diferente composición mineralógica de mármoles calcíticos y dolomíticos es determinante en su distinto comportamiento frente al ataque por SO₂ y en las variaciones observadas en la tasa de formación de sulfato cálcico en superficie. En particular, la sustitución de CO₂ por SO₂ (como primera etapa de la reacción de formación de sulfato cálcico en la superficie de los mármoles) es mucho más exotérmica en el caso de la calcita, y por tanto se ve más favorecida en los minerales con una composición mayoritariamente calcítica (Malaga-Starzec et al, 2004).

Finalmente, hay que destacar la eficacia que el análisis mediante XPS ha presentado a la hora de discriminar y cuantificar las fases minerales neoforzadas en superficie como consecuencia de la exposición de los mármoles a atmósfera contaminada por SO₂.

AGRADECIMIENTOS.

Este trabajo ha sido financiado con el Proyecto de Investigación MAT 2004-06804 del M.E.C., el Proyecto de Investigación FQM 1635 de la Junta de Andalucía y por el grupo de Investigación RNM-179 de la Junta de Andalucía.

REFERENCIAS.

- Luque, A., Cultrone, G., Sebastian, E., Ruiz-Agudo, E. (2008): Libro de actas, VIII Congreso Internacional de Rehabilitación del Patrimonio Arquitectónico y Edificación.
- Malaga-Starzec, K., Panas, I., Lindqvist O. (2004): Model study of initial adsorption of SO₂ on calcite and dolomite. *Applied Surface Science* 222, pp. 82-88.
- Mateos, F.J. y Esbert, R.M. (2007): Aplicación del SEM y EDX al estudio de los cambios inducidos por la acción del SO₂ en rocas ornamentales. *Macla* 7. p27.
- McGee, E.S. & Mossotti, V.G. (1992): Gypsum accumulation on carbonate stone. *Atmos. Environ.* Vol. 26B, No. 2, pp. 249.253.

Concentración atómica del análisis superficial del mármol BL			
C 1s	7,448	57,85	30,81
O 1s	18,643	27,15	42,92
Ca 2p	46,786	11,17	20,94
S 2p	16,593	3,83	5,33
Concentración atómica del análisis superficial del mármol IB			
C 1s	7,448	20,7	4,15
O 1s	18,643	51,95	66,10
Ca 2p	46,786	11,63	17,80
Mg 2p	3,762	15,65	11,95
S 2p	16,593	0,07	0,00
Elemento	Factor sensibilidad	% Concent. Atóm. a los 2 min de desbastado	% Concent. Atóm. a los 30 min de desbastado

Tabla 1. Concentración atómica obtenida en los dos tipos distintos de mármoles estudiados, a los 2 y 30 minutos de desbastado. 1s y 2p corresponden a los orbitales del elemento analizado.