

ALTERACIÓN, DURABILIDAD Y CONSERVACIÓN DE MATERIALES ROCOSOS

Tema 2. MÉTODOS DE ESTUDIO.

2.3. Trabajo de laboratorio: técnicas de análisis



TRABAJO DE LABORATORIO

OBJETIVOS DE ESTUDIO

- ♦ **COMPOSICIÓN** —————→ **QUÍMICA
MINERAL**
 - fases sólidas
- ♦ **TEXTURA** —————→ **TAMAÑO
FORMA
ISOTROPÍA
HOMOGENEIDAD**
 - fases sólidas
 - espacios vacíos

NIVEL DE ESTUDIO

- ♦ **CUALITATIVO** —————→ *identificar*
- ♦ **CUANTITATIVO** —————→ *cuantificar*

PROCEDIMIENTO

- ♦ **MÉTODOS VISUALES (MACRO-MICROSCÓPICOS)**
- ♦ **TÉCNICAS ANALÍTICAS INSTRUMENTALES**
- ♦ **ENSAYOS NO DESTRUCTIVOS (PROP. FÍSICAS)**

TECNICAS ANALÍTICAS INSTRUMENTALES

⇒ COMPOSICION DE SÓLIDOS

a) Análisis mineral o químico molecular

- DIFRACCIÓN DE RAYOS X (XRD)
- Análisis térmico:
 - TERMOGRAVIMETRÍA (TG)
 - ANÁLISIS TÉRMICO DIFERENCIAL (DTG)
 - CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC)
- Métodos espectroscópicos moleculares (excitación → rotación, vibración):
 - ESPECTRÓMETRÍA: VISIBLE – UV – IR CERCANO
 - MICROSCOPIA DE INFRARROJOS + ESPECTROMETRO DE INFRARROJOS CON TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)
 - MICRO-ESPECTROMETRÍA RAMAN → excitación con luz visible
 - RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR (RMN)



b) Análisis morfoquímico (microestructural + químico atómico) (excitación → electrones)

- MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO + ANALIZADOR DE RAYOS X (SEM + EDX) analiza → electrones emitidos (energía dispersiva)
- MICROSONDA ELECTRÓNICA (EPMA) analiza → e⁻ emitidos (λ dispersiva)



c) Análisis químico atómico (elemental)



TECNICAS ANALÍTICAS INSTRUMENTALES

ANÁLISIS MINERAL O QUÍMICO DE COMPUESTOS MOLECULARES

- **Análisis mineral:** *(excitación → rayos X)*
 - **DIFRACCIÓN DE RAYOS X (XRD):** de polvo cristalino, de monocristal *(analiza → rayos X)*

SENSIBILIDAD: 1 %.

PREPACIÓN: Volumen, para estructuras cristalinas, polvo homogeneizado, monocristal (<5 mm² / 50 mg).

APLICACIONES: Análisis cualitativo y cristalográfico de sólidos cristalinos (pigmentos, sales, productos de corrosión, metales, cerámicas...)

VENTAJAS: Rápida, económica, aporta mucha información. Todo tipo de muestras.

LIMITACIONES: Materiales cristalinos.
- **Análisis térmico:** *(excitación → T elevada: láser...)*
 - **TERMOGRAVIMETRÍA (TG)** *(analiza → peso)*

APLICACIONES: Estudios composicionales, determinación de purezas, contenido en humedad, materia volátil, cenizas, carbono fijo. Polvo.
 - **ANÁLISIS TÉRMICO DIFERENCIAL (DTG = DTA)**

(analiza → calor: temperatura de los cambios exotérmicos o endotérmicos).

APLICACIONES: Identificación de compuestos y en ocasiones su cuantificación. Identifica y cuantifica compuestos no cristalinos. Polvo.
 - **CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC) = MICROCALORIMETRÍA ISOTERMA**

(analiza → calor: temperatura en el cambio energético y calor involucrado)

APLICACIONES: Estudio de polimorfos, polímeros, oxidaciones, pureza. Identifica y cuantifica compuestos no cristalinos. Polvo (1-10 mm).



Difracción de rayos X (DRX)

CONDICIONES DE MEDIDA

Step Size [°2Th.] 0.0200
 Start Position [°2Th.] 5.0100
 End Position [°2Th.] 84.9900
 Sample Identification 12237
 Measurement Date / Time 11/27/2002 9:50
 Generator Settings 45 kV, 40 mA
 Diffractometer Type XPert MPD
 Title 1 Exported by X'Pert SW
 Title 2 Generated by geologia in project rosa.
 Divergence Slit Size [°] 1.0000
 Receiving Slit Size [mm] 1.0000
 Raw Data Origin PHILIPS-binary (scan) (.RD)
 Scan Type CONTINUOUS
 Scan Step Time [mm] 1.0000
 Diffractometer Number 1
 Measurement Temperature [°C] 0.00
 Goniometer Radius [mm] 200.00
 Dist. Focus-Diverg. Slit [mm] 91.00
 Irradiated Length [mm] 10.00
 Specimen Length [mm] 10.00
 Scan Axis Gonio
 Second Scan Axis None
 PHD Settings Upper [%] 0
 PHD Settings Lower [%] 0
 PSD Length [°2Th.] 0
 PSD Mode None
 Offset [°2Th.] 0.0000
 Incident Beam Monochromator No
 Spinning No
 Divergence Slit Type Automatic
 Anode Material Cu

Pos. [°2Th.]	Height [cts]	FWHM [°2Th.]	d-spacing [Å]	Rel. Int. [%]
14.1640	5.53	0.0590	6.25307	0.09
20.9130	20.39	0.1181	4.24785	0.33
23.0965	218.50	0.0787	3.85097	3.53
26.6651	152.88	0.1181	3.34314	2.47
29.4342	6189.22	0.0787	3.03463	100.00
31.4819	95.64	0.1181	2.84176	1.55
33.1670	4.42	0.3936	2.70113	0.07
36.0036	457.17	0.0960	2.49250	7.39
36.1166	211.71	0.0720	2.49113	3.42
39.4465	719.67	0.0960	2.28252	11.63
39.5670	327.98	0.0720	2.28150	5.30
42.5218	10.29	0.1920	2.12429	0.17
43.1905	695.71	0.0960	2.09294	11.24
43.3204	369.27	0.0720	2.09214	5.97
45.8220	9.63	0.2400	1.97867	0.16
47.1400	229.31	0.0960	1.92638	3.71
47.5422	865.07	0.0960	1.91101	13.98
47.6791	480.14	0.0720	1.91058	7.76
48.5378	762.60	0.0960	1.87412	12.32
48.6829	393.26	0.0720	1.87351	6.35
50.1495	265.66	0.0720	1.81760	4.29
50.2903	155.68	0.0720	1.81734	2.52
53.3932	4.12	0.5760	1.71457	0.07
54.9183	5.36	0.4800	1.67051	0.09
56.5972	138.08	0.0960	1.62488	2.23
56.7633	92.66	0.0960	1.62454	1.50
57.4340	390.48	0.0960	1.60317	6.31
57.6013	231.81	0.0720	1.60289	3.75
58.1460	47.54	0.0960	1.58523	0.77
59.9655	26.41	0.0960	1.54140	0.43
60.7111	246.84	0.1200	1.52425	3.99
60.8858	164.54	0.0720	1.52407	2.66
61.0340	144.94	0.0960	1.51695	2.34
61.4148	103.89	0.1440	1.50846	1.68
61.6031	59.53	0.0960	1.50803	0.96
63.0886	96.82	0.0960	1.47240	1.56
63.2550	62.50	0.1200	1.46893	1.01
64.6901	236.59	0.0960	1.43977	3.82
64.8802	150.24	0.0960	1.43957	2.43
65.6509	224.76	0.1440	1.42100	3.63
65.8637	110.13	0.0720	1.42045	1.78
67.8061	9.27	0.2880	1.38099	0.15
69.2060	52.68	0.1200	1.35643	0.85
69.4316	32.51	0.1440	1.35593	0.53
70.2801	77.94	0.0960	1.33831	1.26
72.9432	103.68	0.0960	1.29587	1.68
73.1701	88.58	0.0960	1.29241	1.43
73.7117	35.15	0.1680	1.28425	0.57
76.3241	47.17	0.1440	1.24666	0.76
77.2138	103.86	0.1440	1.23451	1.68
77.4675	47.15	0.0960	1.23415	0.76
81.1872	47.95	0.0960	1.18382	0.77
81.5658	103.28	0.1200	1.17928	1.67
81.8178	70.05	0.1200	1.17921	1.13
83.8104	206.44	0.1200	1.15332	3.34
84.1011	120.53	0.1440	1.15293	1.95
84.8770	89.43	0.1440	1.14153	1.44



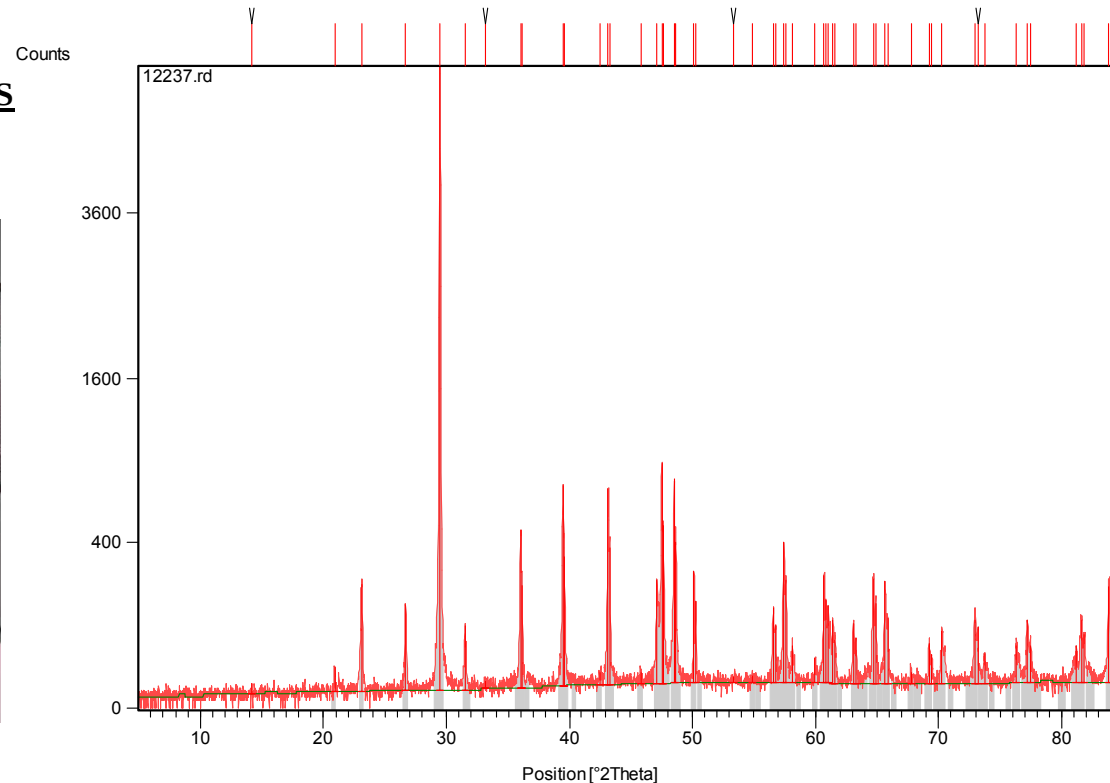
Difracción de rayos X (DRX)

FICHAS ACEPTADAS

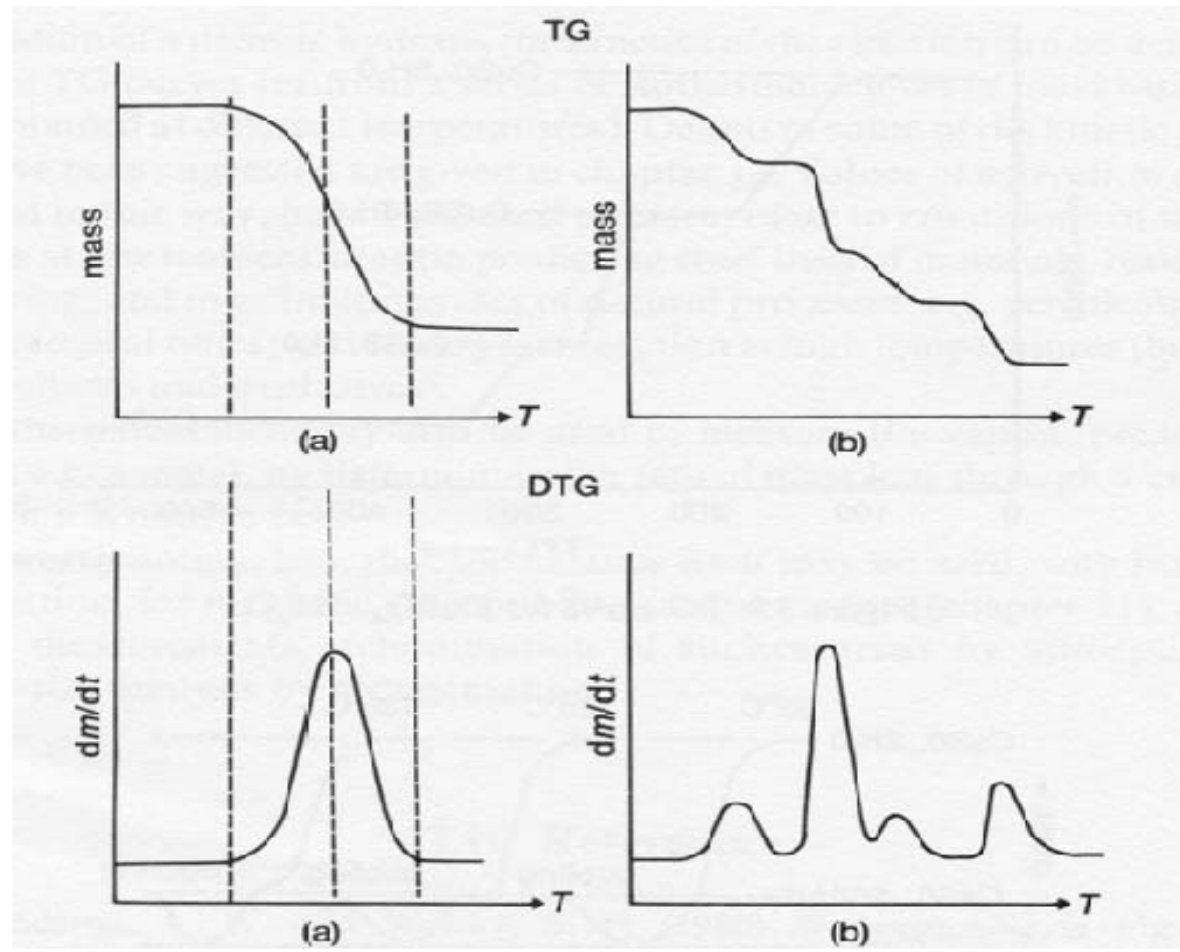
Caliza de Piedramuelle amarilla

Visible	Ref. Code	Score	Compound Name	Displacement [°2Th.]	Scale Factor	Chemical Formula
*	05-0586	80	Calcite, syn	0.037	0.874	Ca C O3
*	46-1045	36	Quartz, syn	-0.008	0.027	Si O2
*	03-0569	24	Calcite	0.275	0.021	Ca C O3
*	04-0636	23	Calcite	0.075	0.177	Ca C O3
*	43-0697	15	Calcite, magnesian	-0.163	0.010	(Ca , Mg) C O3

GRAFICOS



Análisis térmico (TG, DTG)



Comparación de curvas TG y DTG.

Análisis térmico (TG, DTG)

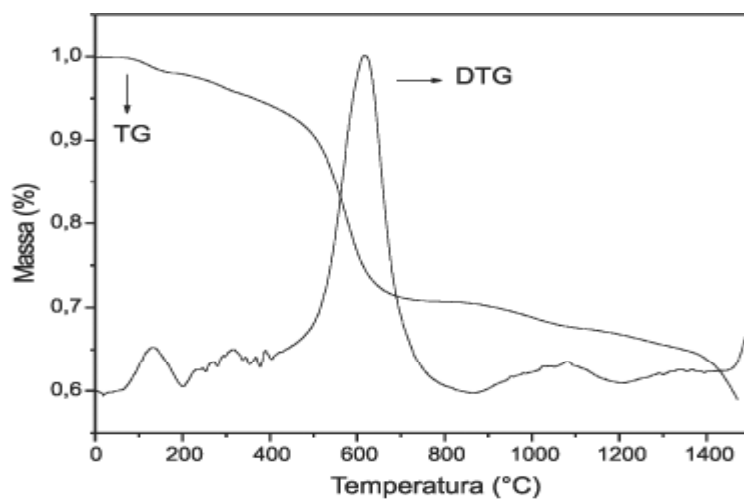
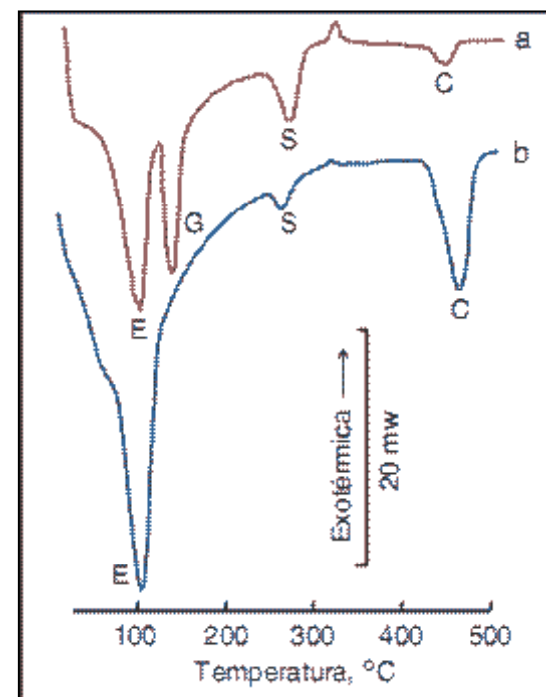
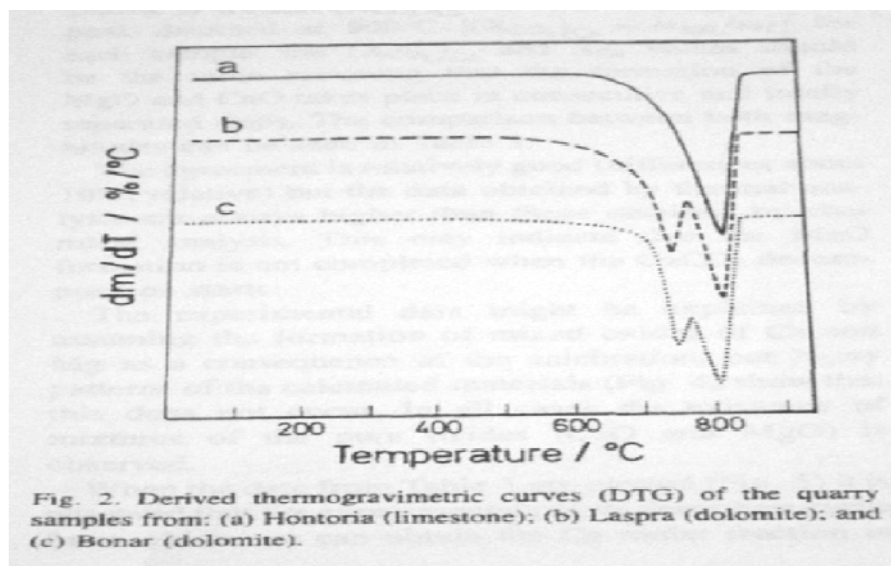


Figura 1. TG-DTG da amostra preparada com PTES



Termograma de calorimetría diferencial de barrido de una pasta de cemento después de (a) 15 minutos y (b) 24 horas de hidratación.

C = hidróxido de calcio

E = etringita $\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$

G = yeso

S = singenita. $\text{K}_2\text{Ca}(\text{SO}_4)_2\text{H}_2\text{O}$

TECNICAS ANALÍTICAS INSTRUMENTALES

QUÍMICO DE COMPUESTOS MOLECULARES

- **Métodos espectroscópicos moleculares: grupos funcionales** (*excitación → rotación, vibración de moléculas*)
 - **ESPECTROSCOPIA ÓPTICA** (*excitación → radiación UV-VIS*) (*analiza → radiación UV-VIS*)

APLICACIONES: Disoluciones de pigmentos. MATERIALES: Pigmentos, cualquier muestra coloreada liposoluble e hidrosoluble.
PREPARACIÓN: Disuelta. LIMITACIONES: Necesidad de disolver la muestra. VENTAJAS: Se obtiene el espectro total del color.
 - **ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJOS POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)** (*excitación → radiación IR*) (*analiza → radiación IR*)

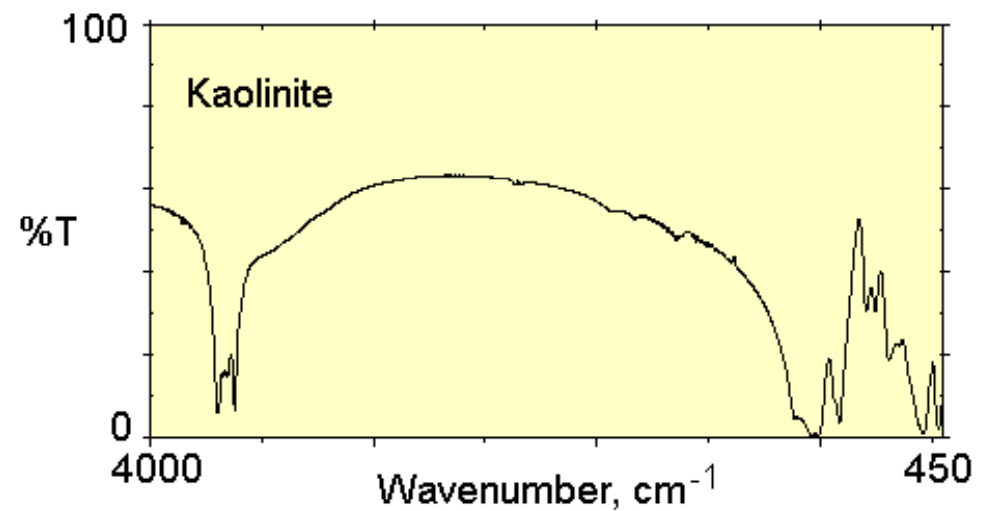
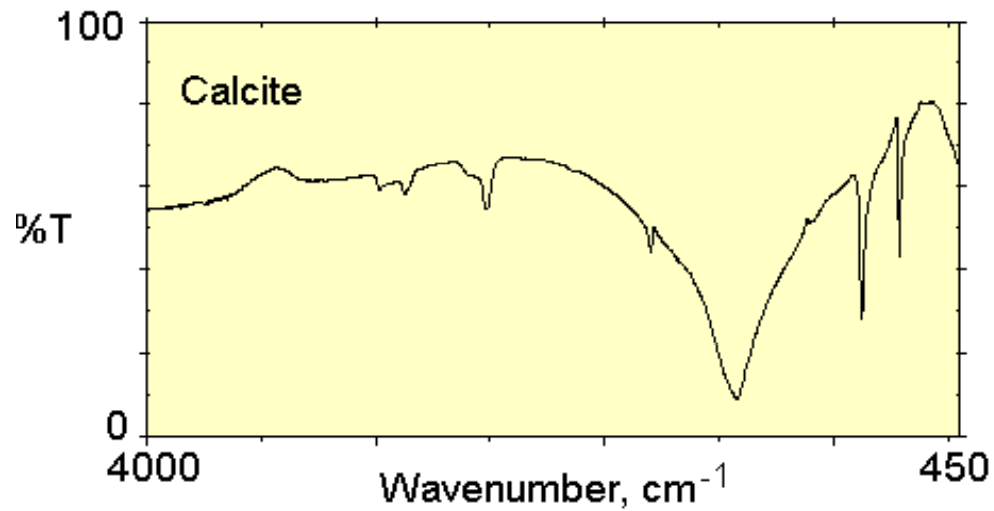
VARIANTES DE LA TÉCNICA: Reflexión (ATR) / Transmisión. Acoplado a microscopía: infrarrojos (microanálisis-imágenes).
APLICACIONES: Análisis de grupos funcionales de materiales orgánicos e inorgánicos. PREPARACIÓN: Sólido, líquido (0,5 mg)
LIMITACIONES: En mezclas, alto solapamiento de bandas. VENTAJAS: Económica y muy versátil. No destructiva en reflexión.
 - **ESPECTROSCOPIA RAMAN por transformada de Fourier** . Micro-espectroscopía (*excitación → radiación láser IR*) (*analiza → radiación IR: dispersión inelástica de la luz*)

VARIANTES DE LA TÉCNICA: sonda para análisis in situ. PREPARACIÓN: Volumen, sólido molido (<5 mg), líquida (2 ml). No requiere.
APLICACIONES: Análisis de grupos funcionales. MATERIALES: líticos, de construcción, pigmentos, resinas, ceras, textil, marfiles, huesos.
LIMITACIONES: Para cuantificar no es muy buena. Los metales son invisibles. VENTAJAS: Altamente específica. Ensayo no destructivo.
 - **RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR (RMN)** (*excitación → campo magnético: radiofrecuencia*) (*analiza → resonancia: frecuencia de cada núcleo, absorción*)

VARIANTES DE LA TÉCNICA: Líquida: mejor resolución. Sólida: adecuada para la materia orgánica de suelos.
SENSIBILIDAD: 1 ppm - 1% (según elemento). PRECISIÓN: < 5%. PREPARACIÓN: Polvo, líquido, perla (1-10 mm).
APLICACIONES: Información estructural: identificación de grupos funcionales de compuestos orgánicos y ambiente químico de Fe, Al, Si, S...
MATERIALES: orgánicas en general, suelos, resinas. LIMITACIONES: Alta interferencia con inorgánicos y metales en organometálicos.



Espectrometría de infrarrojos (FTIR)



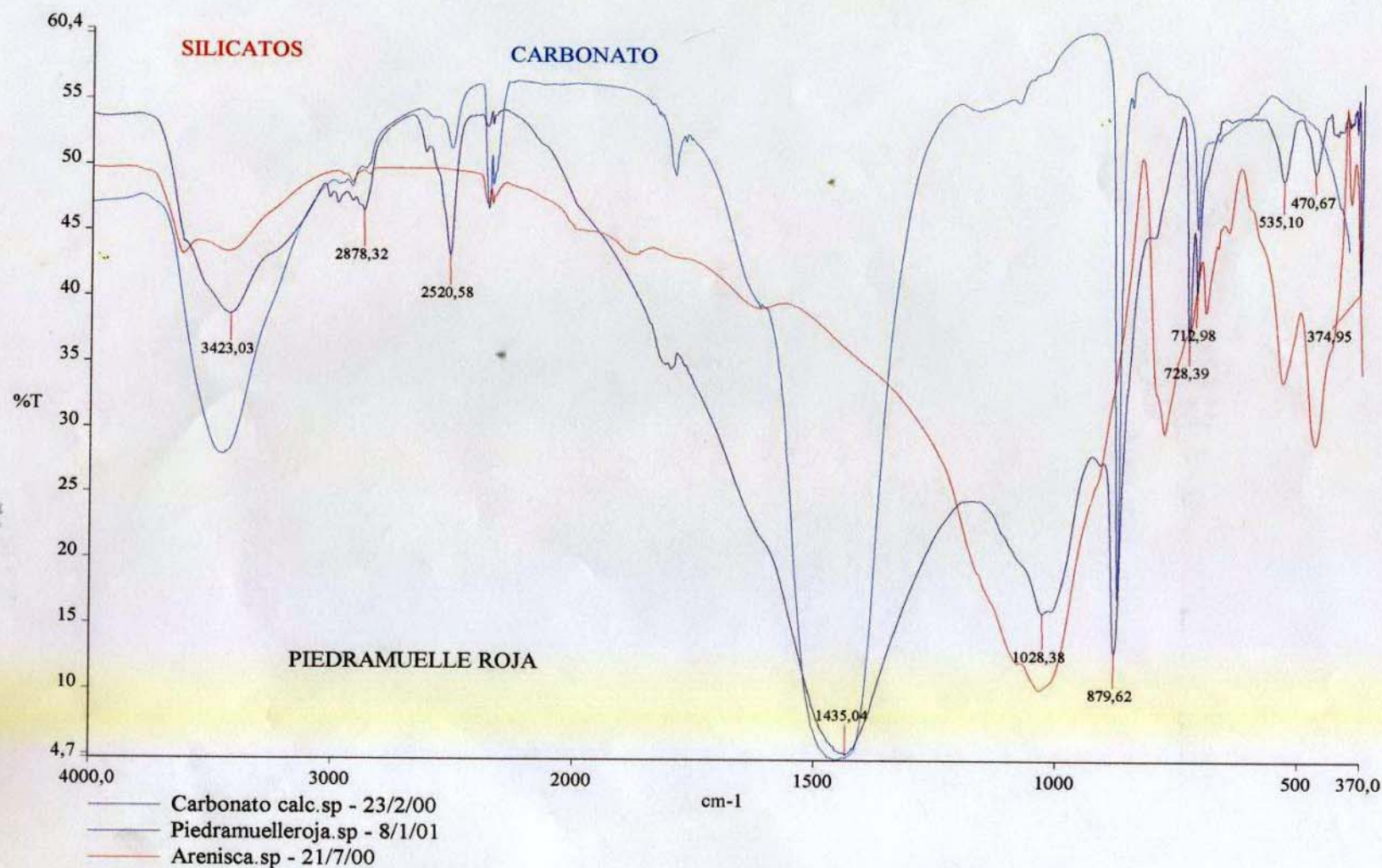
Identificación de minerales por comparación con ficheros de referencia

Espectrometría de infrarrojos (FTIR)

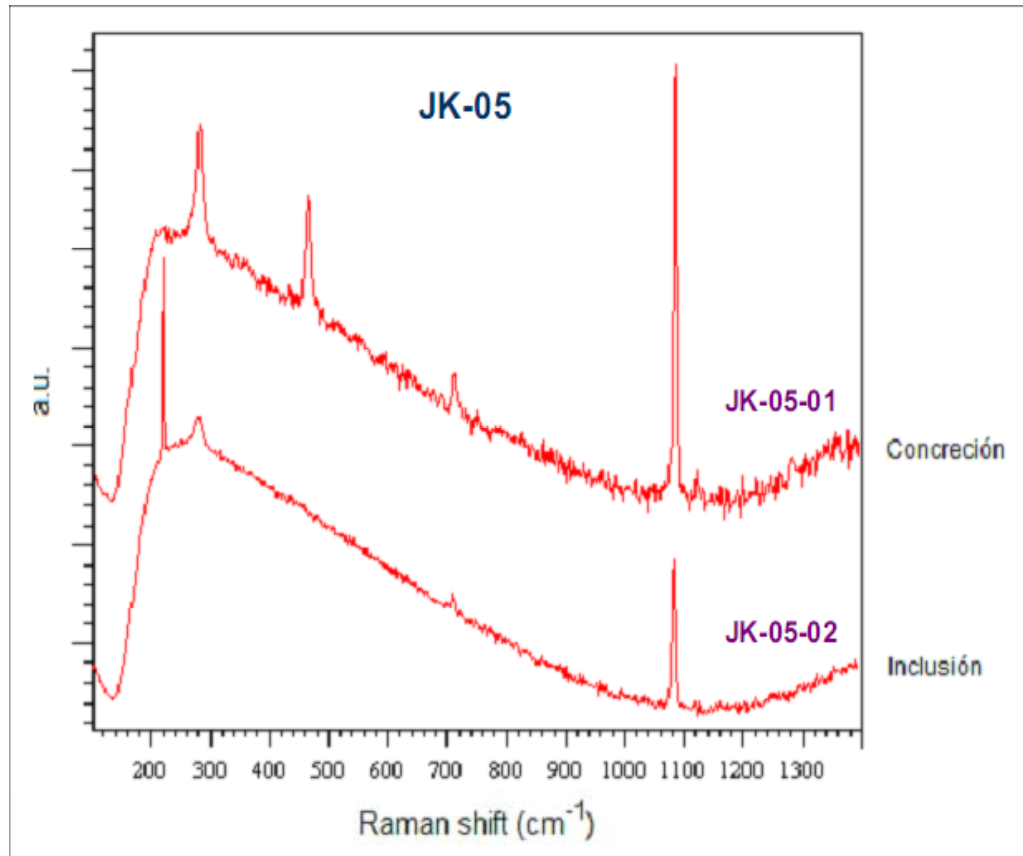
CENTRO DE RESTAURACION DE BIENES CULTURALES

JUNTA DE CASTILLA Y LEON

Caliza de Piedramuelle roja



Espectrometría Raman



Inclusión nacarada compuesta por:

- Carbonato cálcico en forma de **aragonito** (201 cm⁻¹).

Concreción que contiene cemento silíceo y carbonatado:

- Óxido de silicio en forma de **cuarzo** (463 cm⁻¹)
- Carbonato cálcico en forma de **calcita** (290 y 1080 cm⁻¹).

Espectrometría Raman

Diagrama Raman de una dunite y una dacita.
Stopar et al. 2005

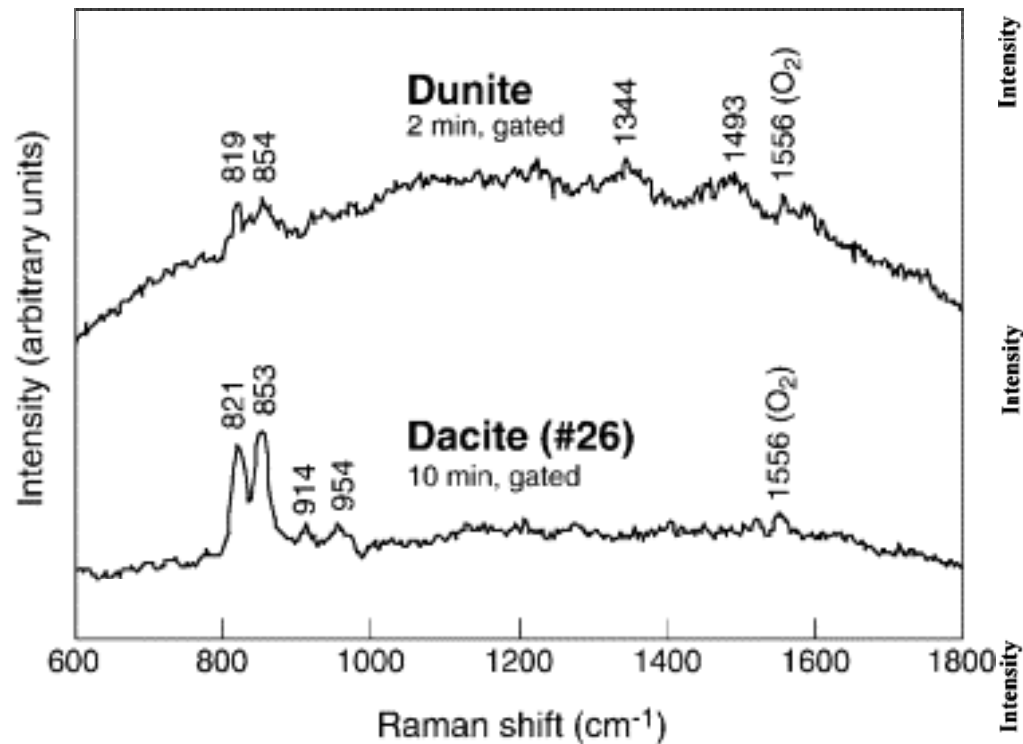
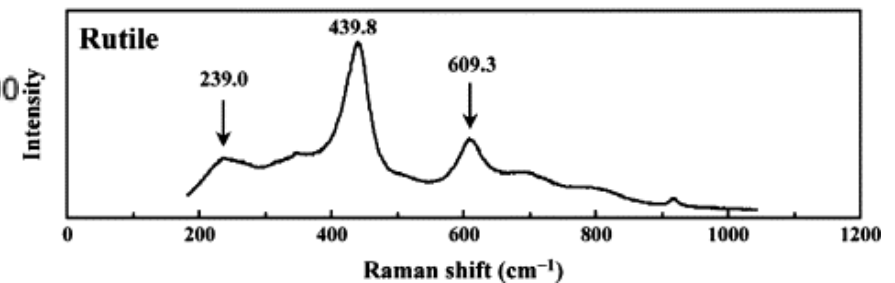
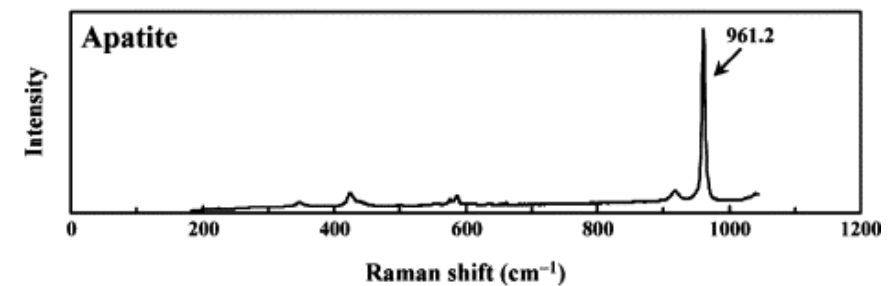
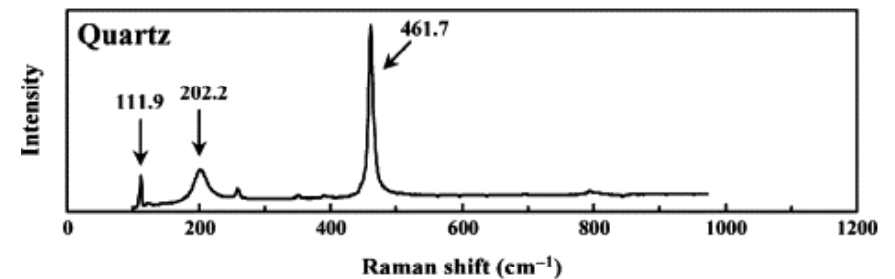
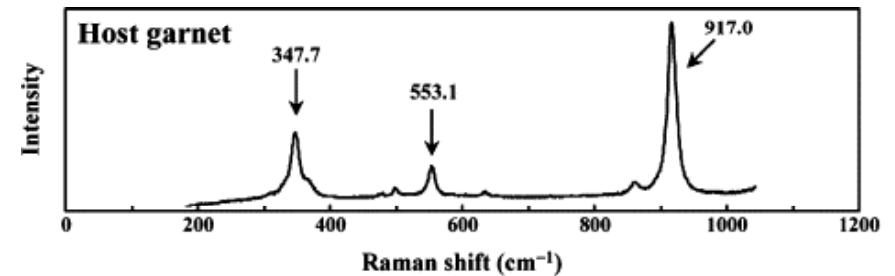


Diagrama Raman de varios minerales. Sato, Santosh y Tsunogae. 2009



Resonancia magnética nuclear

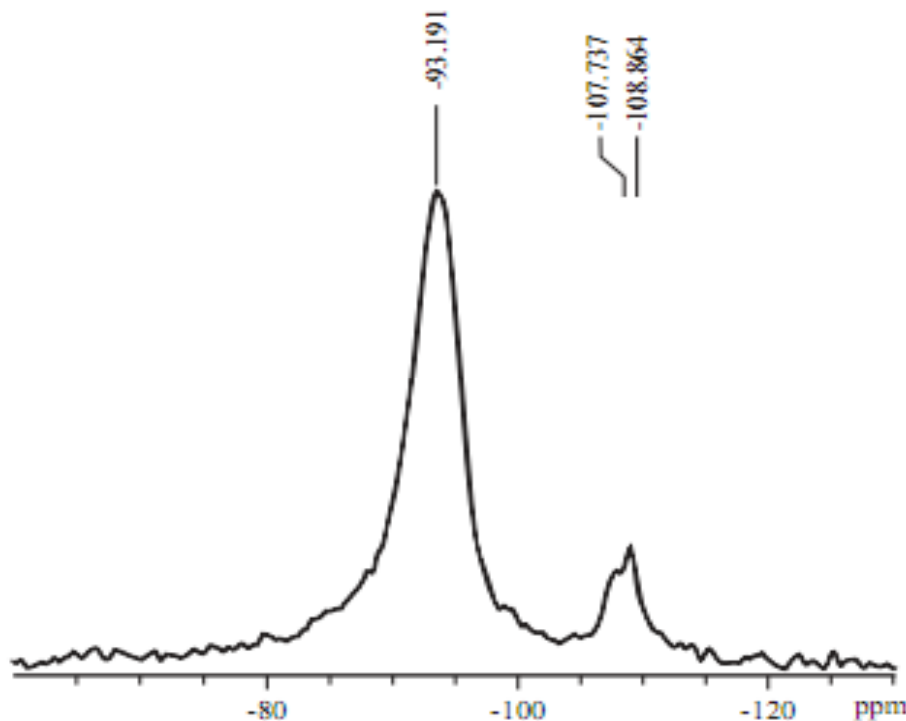


Figura 3. Espectro de ^{29}Si RMN-AM de montmorillonita.

Espectro de RMN-AM ^{29}Si :

-93,18 ppm de desplazamiento (78.1% de abundancia relativa) para silicio con estructura de filosilicato Q3.

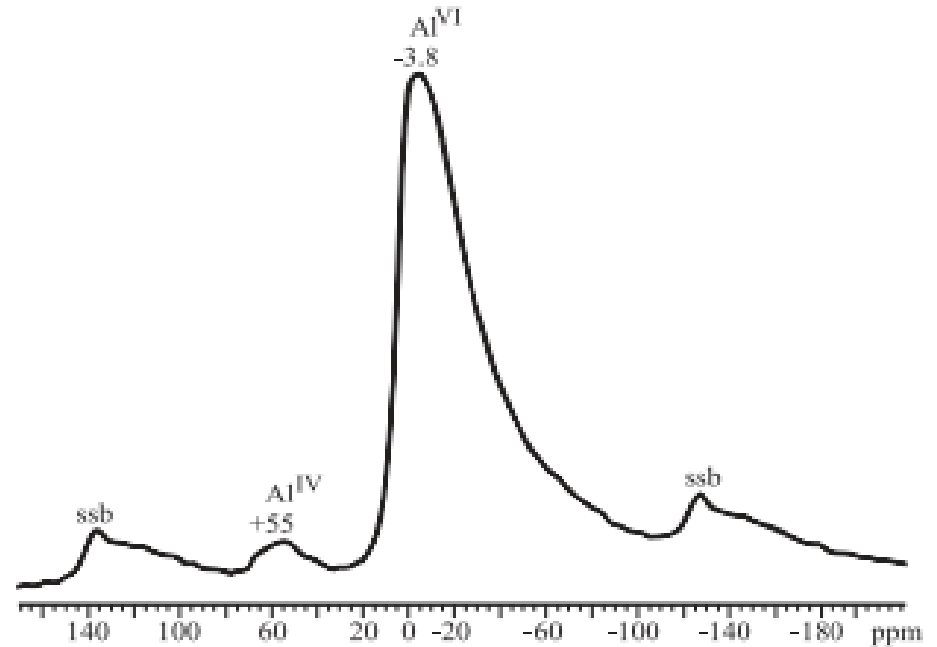


Figura 5. Espectro de ^{27}Al RMN-AM de montmorillonita.

Espectro de RMN-AM ^{27}Al :

-3.8 ppm de desplazamiento (96.7% de abundancia relativa) para aluminio del filosilicato que sustituye al silicio.

Vargas-Rodríguez et al. (2008). Caracterización espectroscópica, química y morfológica y propiedades superficiales de una montmorillonita mexicana. *Revista Mexicana de Ciencias Geológicas* 25, nº 1, 135-144

TECNICAS ANALÍTICAS INSTRUMENTALES

ANÁLISIS MORFOQUÍMICO (MICROESTRUCTURAL + QUÍMICO ATÓMICO)

- **MICROSCOPIA PETROGRÁFICA (MP = MOP)** (*excitación → luz visible polarizada*) (*analiza → luz visible polarizada*)
- **MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)** (*excitación → electrones*) (*analiza → electrones: secundarios, retrodispersados*)
- **+ ANALIZADOR DE RAYOS X (SEM + EDX / WDX)** (*excitación → electrones*) (*analiza → rayos X: energía / longitud de onda dispersiva*)
- **MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN (TEM)** (*excitación → electrones*) (*analiza → electrones*)
- **MICROSONDA ELECTRÓNICA (EPMA)** (*excitación → electrones*) (*analiza → electrones*)
- **+ ANALIZADOR DE RAYOS X (EPMA + EDX / WDX)** (*excitación → electrones*) (*analiza → rayos X: energía / longitud de onda dispersiva*)
 - SENSIBILIDAD: >1000 ppm (según elemento).
 - PRECISIÓN: 5-10 %. PREPARACIÓN: Volumen, metalización (1-10 mm).
 - APLICACIONES: Análisis cualitativo y cuantitativo o semicuantitativo (Z >5).
 - VENTAJAS: Permite analizar puntos concretos.
 - LIMITACIONES: Análisis muy puntual, ligada al microscopio SEM
- **RADIOGRAFIA (R)** (*excitación → rayos X*) (*analiza → rayos X no absorbidos*)
- **TOMOGRFÍA AXIALCOMPUTERIZADA (TAC = Scanner)** Cortes axiales seriados. (*excitación → rayos X*) (*analiza → rayos X*)

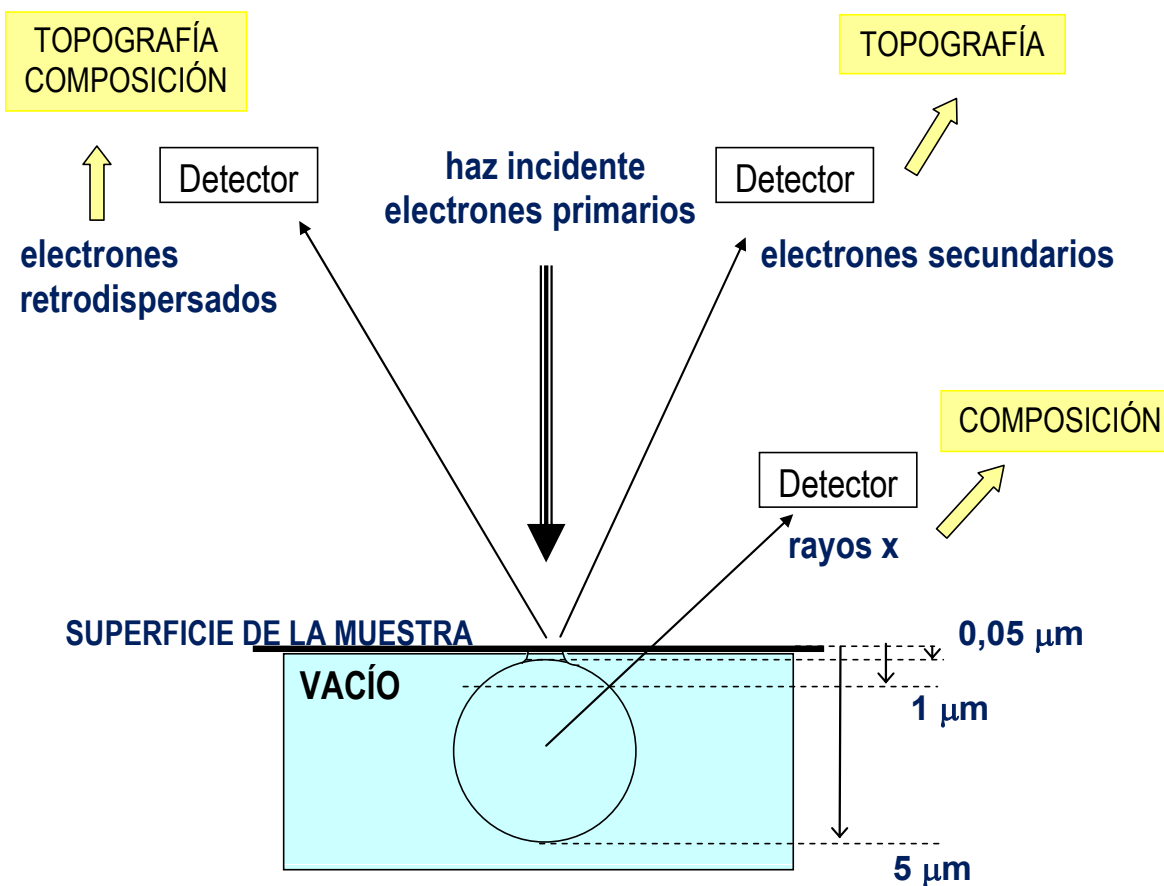


Microscopio electrónico de barrido + analizador de rayos X (SEM + EDX)

ANÁLISIS MORFOQUÍMICO

⇒ **COMPOSICIÓN + TEXTURA**

Microanálisis de elementos químicos (cualitativo y cuantitativo) + Micromorfología y microestructura



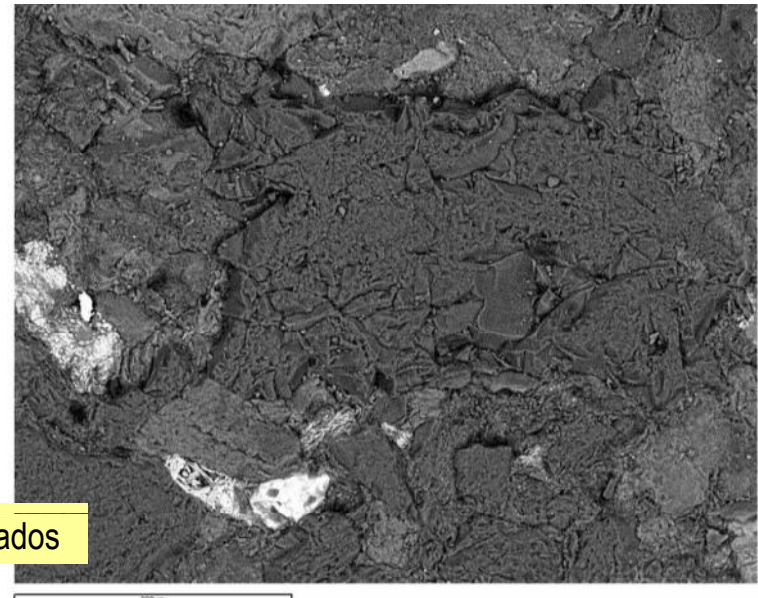
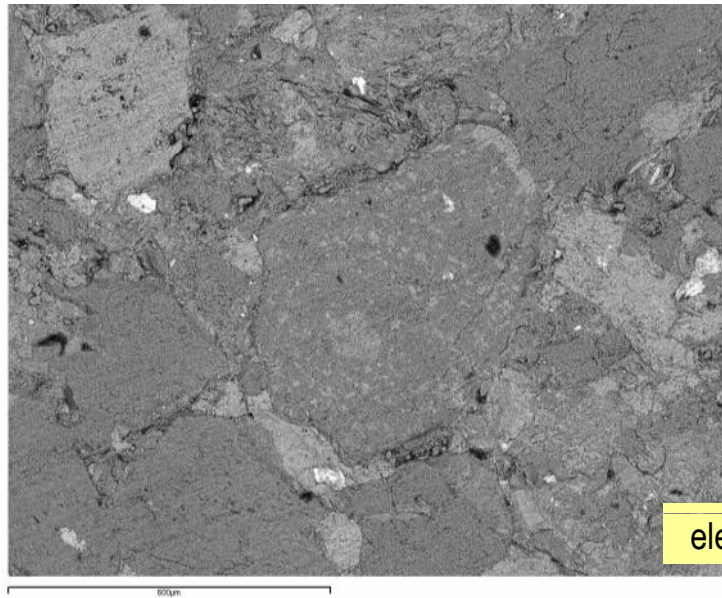
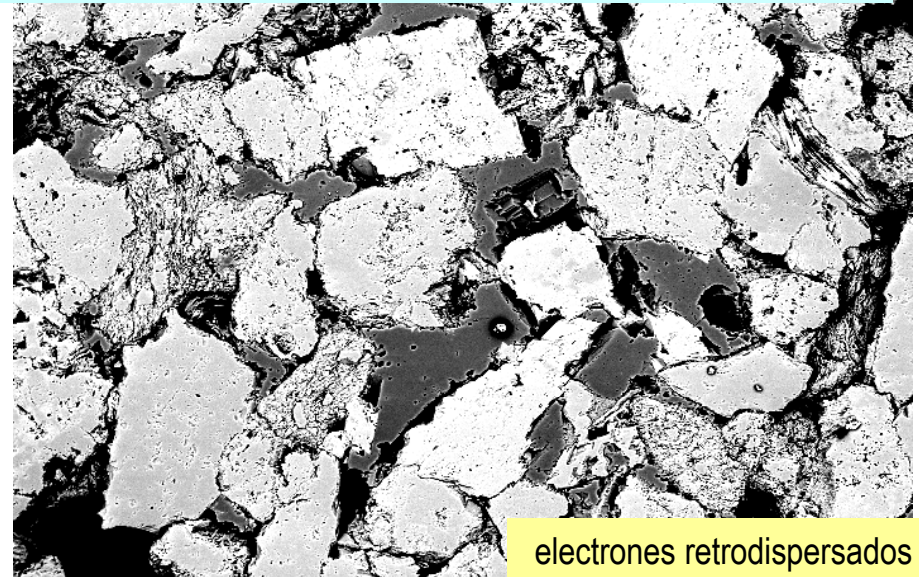
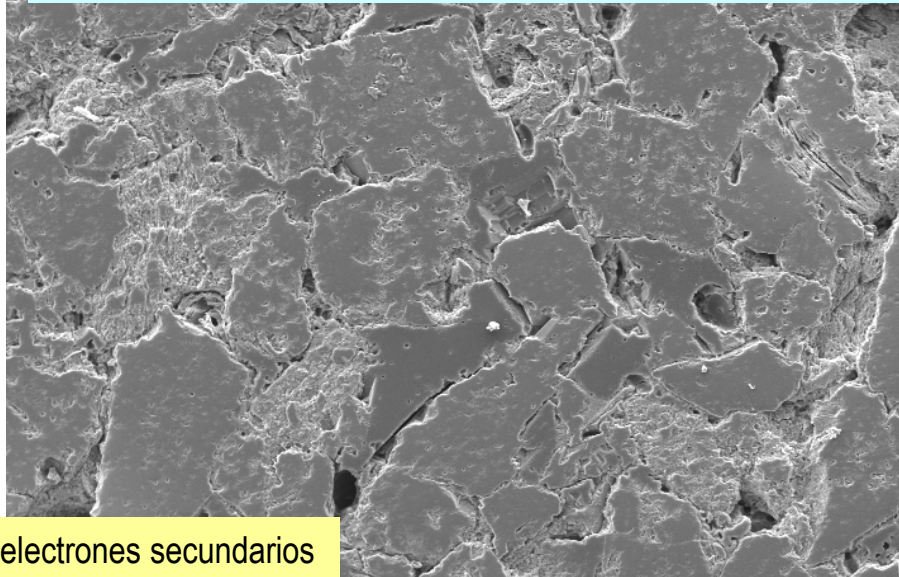
SEM:

- Poder de resolución
- Profundidad de campo
- Preparación de la muestra

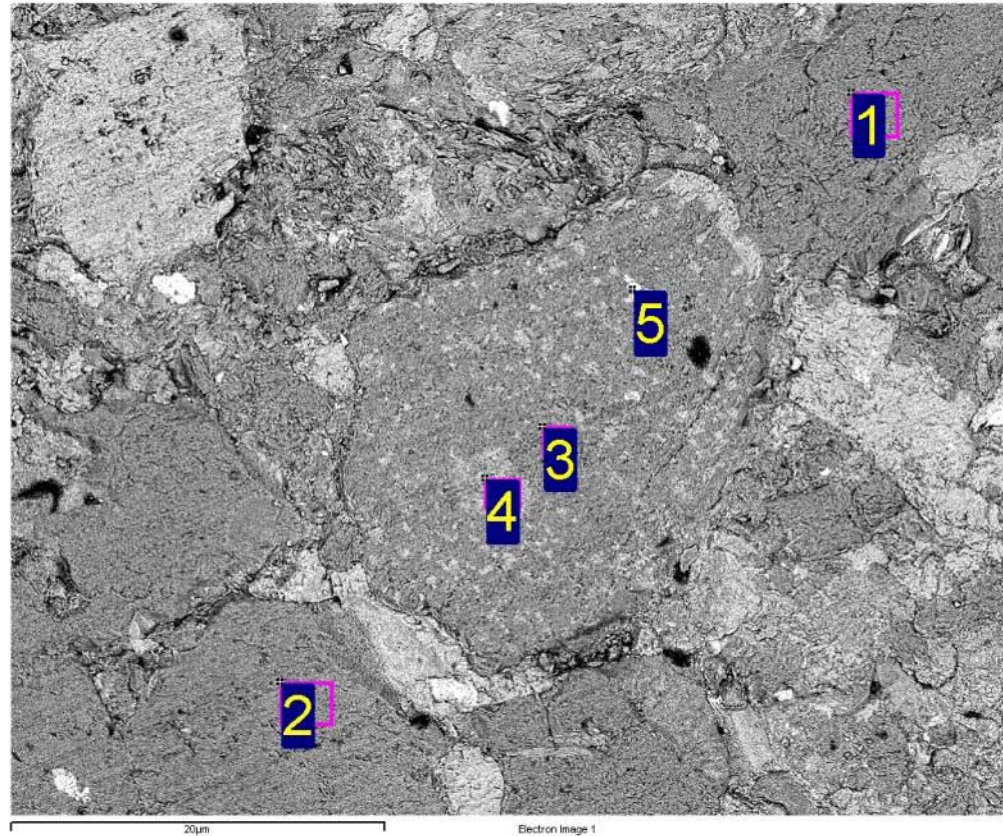
EDX:

- Análisis puntual
- Análisis medio de superficies
- Análisis de perfiles (líneas)
- Mapas de distribución de elementos

Microscopio electrónico de barrido + analizador de rayos X (SEM + EDX)

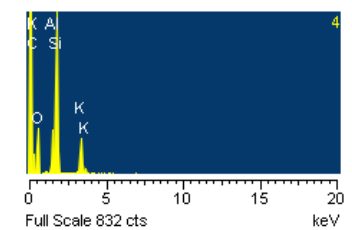
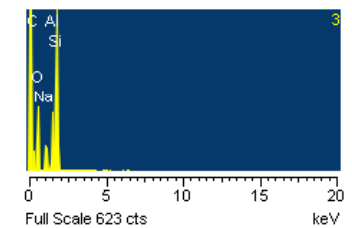
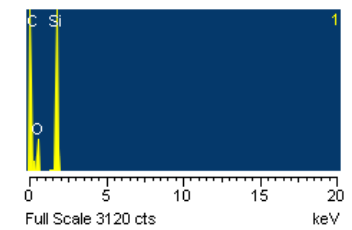
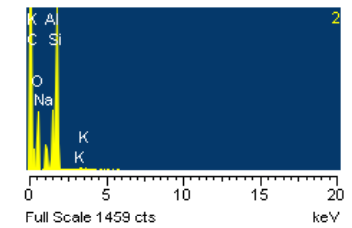
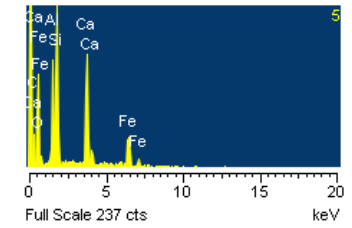


SEM + EDX

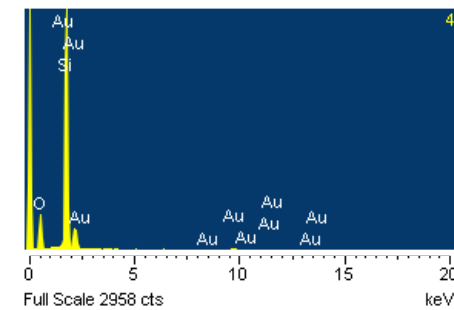
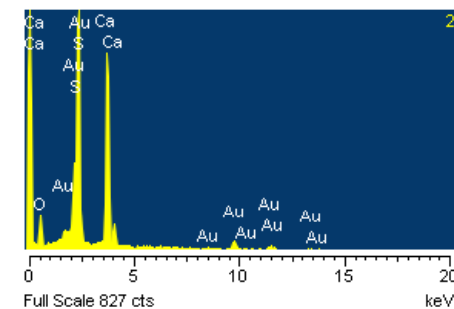
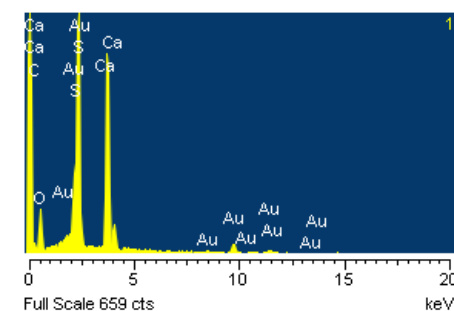
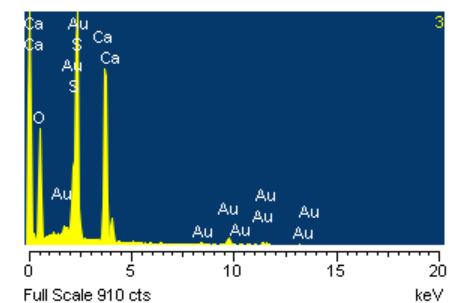
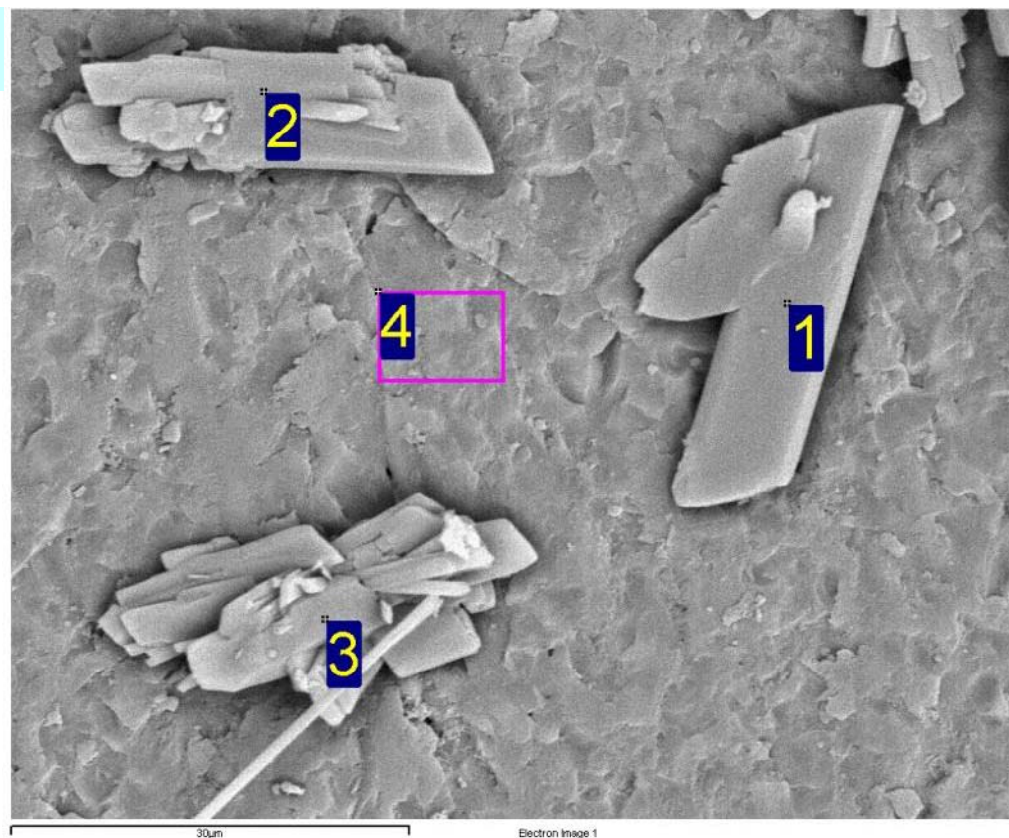


Processing option : All elements analyzed (Normalised)
All results in Weight Percent Doc 6 Kaffe (Análisis de granos)

Spectrum	O	Na	Al	Si	K	Ca	Fe	Total
1	50.32			49.68				100.00
2	46.12	7.63	10.95	34.61	0.69			100.00
3	47.38	7.62	10.94	34.06				100.00
4	48.31		7.92	32.96	10.81			100.00
5	47.38		10.69	17.25		14.57	10.11	100.00
Max.	50.32	7.63	10.95	49.68	10.81	14.57	10.11	
Min.	46.12	7.62	7.92	17.25	0.69	14.57	10.11	



SEM + EDX



Processing option : All elements analyzed (Normalised)
All results in Atomic Percent

Spectrum	C	O	Si	S	Ca	Total
1	20.15	49.10		14.78	15.98	100.00
2		56.77		21.32	21.91	100.00
3		76.44		11.97	11.59	100.00
4		56.34	43.66			100.00
Max.	20.15	76.44	43.66	21.32	21.91	
Min.	20.15	49.10	43.66	11.97	11.59	

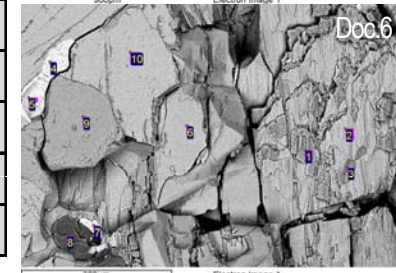
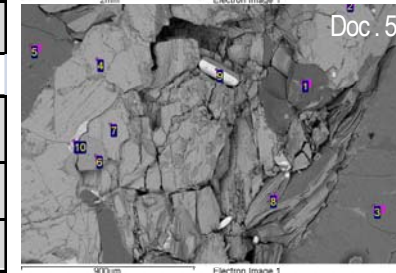
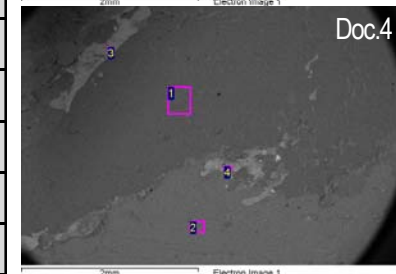
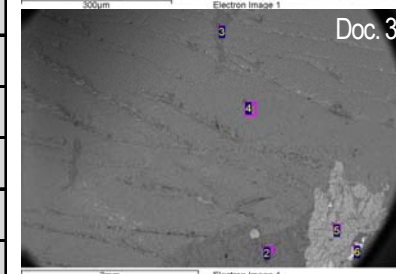
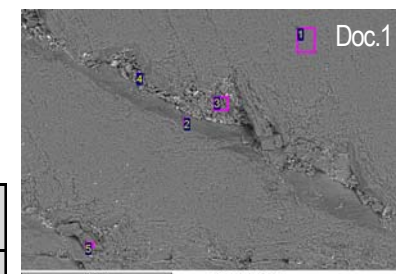


FELDESPATO POTÁSICO: ANORTOCLASA (15-20 % Na)

	O	Na	Mg	Al	Si	K	Ca	Fe	Si/Al	% Na
Doc. 1-1	65.27	1.13		6.8	21.26	5.54			3.1	16.9
Doc. 1-2	66.21	0.87	0.53	5.95	19.98	5.29		1.16	3.4	14.1
Doc. 1-5	71.49	1.54		5.95	17.13	3.72		0.16	2.9	29.3
Doc. 3-4	65.43	1.34		6.69	21.12	5.41			3.2	19.9
Doc. 4-2	66.83	1.31		6.8	20.31	4.74			3.0	21.7
Doc. 5-3	62.38	1.46		7.5	22.34	6.33			3.0	18.7
Doc. 7-1	63.41	1.34		6.87	22.21	6.17			3.2	17.8
Doc. 8-4	63.58	0.94		7.03	22.35	6.10			3.2	13.4
Doc. 9-1	63.35	0.98		7.25	22.01	6.42			3.0	13.2
Doc. 9-2	64.56	3.08		7.03	21.31	4.01			3.0	43.4
Doc. 10-1	64.96	1.04		7.08	21.3	5.62			3.0	15.6

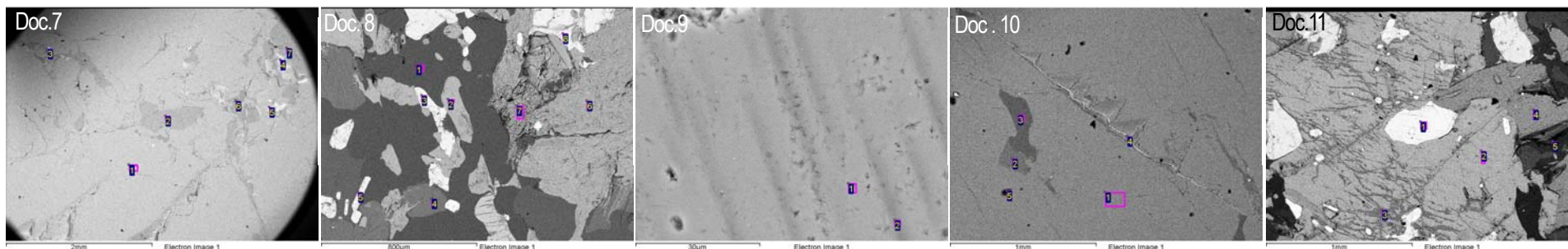
PLAGIOCLASA: ANDESINA (34 % Ca)

	O	Na	Mg	Al	Si	K	Ca	Fe	Si/Al	% Ca
Doc. 3-2	68.3	3.29		5.81	20.99		1.61		3.6	32.9
Doc. 5-5	63.65	5.08		9.58	19.61		2.08		2.0	29.1
Doc. 7-2	63.24	4.77		9.08	20.37		2.55		2.2	34.8
Doc. 7-7	61.6	4.77		9.49	21.72		2.42		2.3	33.7
Doc. 10-2	63.67	4.73		9.1	20.06		2.44		2.2	34.0
Doc. 11-5	70.41	4.02		6.63	17.02	0.23	1.36	0.34	2.6	25.3



SEM + EDX

Cuarzodiorita. Brasil



PIROXENO: AUGITA

	O	Mg	Al	Si	K	Ca	Ti	Mn	Fe	Fe/Mg	% Mg
Doc. 3-5	63.11	4.10		16.92		0.42		0.51	14.94	3.6	20.5
Doc. 4-3	67.58	3.19		16.26		0.52			12.45	3.9	19.7
Doc. 4-4	66.19	3.51	0.86	17.23		0.68			11.52	3.3	22.3
Doc. 5-2	61.21	4.28		19.97		0.30		0.48	13.77	3.2	22.7
Doc. 5-7	64.31	4.03		18.83		0.29		0.41	12.13	3.0	23.9
Doc. 6-2	63.16	3.93		18.04		0.34		0.33	14.20	3.6	20.9
Doc. 6-6	64.18	3.94		19.42		0.33			12.14	3.1	24.0
Doc. 6-10	64.72	3.80		18.65		0.43			12.40	3.3	22.9

MICAS: BIOTITA

	O	Mg	Al	Si	K	Ca	Ti	Mn	Fe	Fe/Mg	% Mg
Doc. 5-8	69.91	2.65	4.5	10.8	3.87		1.08		7.18	2.7	27.0
Doc. 8-6	64.30	2.61	5.54	13.35	4.33		1.44		8.44	3.2	23.6
Doc. 11-4	63.47	2.80	5.92	13.09	4.39		1.27		9.06	3.2	23.6



TECNICAS ANALÍTICAS INSTRUMENTALES

⇒ COMPOSICION DE SÓLIDOS

c) Análisis químico atómico (elemental)

- Métodos clásicos por vía húmeda: **GRAVIMETRÍA, VOLUMETRÍA**
- Métodos espectroscópicos excitación →
 - electrones externos: absorción de energía electromagnética
 - **ABSORCIÓN ATÓMICA (AAS): de llama (FAAS), en horno de grafito (GFAAS)**
 - electrones externos: emisión de energía electromagnética
 - **EMISIÓN ÓPTICA (OES), PLASMA ACOPLADO POR INDUCCIÓN (ICP)**
 - electrones internos: excitación por rayos X
 - **FLUORESCENCIA DE RAYOS X (XRF)** analiza → rayos X emitidos
 - **FOTOELECTRONES DE RAYOS X (XPS)** analiza → electrones emitidos
 - **ELECTRONES AUGER (AES)** analiza → electrones secundarios emitidos
 - electrones internos: excitación por protones
 - **EMISIÓN DE RAYOS X INDUCIDA POR PARTÍCULAS (PIXE)**
 - núcleo: radiactividad
 - **ACTIVACIÓN NEUTRÓNICA (NAA)**
 - núcleo: masa
 - **ESPECTROMETRÍA DE MASAS (MS)** → asociada a ICP (ICP-MS)
- Métodos cromatográficos
 - **CROMATOGRAFÍA IÓNICA (IC)**



TECNICAS ANALÍTICAS INSTRUMENTALES

- **Métodos espectroscópicos** (*excitación → transición de nivel energético*)
 - electrones externos: absorción de energía electromagnética (*excitación → T elevada: láser*) (*analiza → radiación visible absorbida*)
 - **ESPECTROMETRÍA DE ABSORCIÓN ATÓMICA (AAS): de llama (FAAS), en horno de grafito (GFAAS)**
SENSIBILIDAD: 0,5-10 ppm (GFAAS: ppb). PRECISIÓN: 5 %. PREPARACIÓN: Molienda y disolución de la muestra (50 mg)
APLICACIONES: Análisis cualitativo y cuantitativo de la mayoría de elementos. VENTAJAS: Equipo económico, ligero de fácil manejo.
LIMITACIONES: Disponibilidad de lámparas para cada elemento. Medida de elementos uno a uno, Ataque químico de la muestra.
 - electrones externos: emisión de energía electromagnética (*excitación → T elevada, plasma: láser*) (*analiza → radiación visible emitida*)
 - **ESPECTROMETRÍA DE EMISIÓN ÓPTICA (OES), POR PLASMA ACOPLADO POR INDUCCIÓN (ICP-OES)**
SENSIBILIDAD: 1 ppb -1 ppm. Mejor. PRECISIÓN: < 5 %, mejor límite de detección. PREPARACIÓN: Molienda y disolución (<50 mg)
APLICACIONES: Análisis cualitativo y cuantitativo de la mayoría de los elementos. VENTAJAS: Equipo económico, ligero de fácil manejo.
LIMITACIONES: Medida de elementos uno a uno. Ataque químico de la muestra.
 - electrones internos: emisión (*excitación → rayos X*)
 - **FLUORESCENCIA DE RAYOS X (XRF)** (*analiza → rayos X emitidos o de fluorescencia: energía*)
SENSIBILIDAD: 1 -10 ppm – 1% (según elemento). PRECISIÓN: <5 %. PREPARACIÓN: Volumen, polvo, perla... (1-5 mm / 200 mg)
APLICACIONES: Análisis cualitativo y cuantitativo para (Z>11: Na), todo tipo de materiales.
VENTAJAS: Análisis multielemental, rápida, precisa, no destructiva. LIMITACIONES: efecto matriz.
 - **ESPECTROSCOPIA FOTOELECTRONICA DE RAYOS X (XPS = ESCA)** (*analiza → electrones emitidos: intensidad y energía*)
SENSIBILIDAD: muy potente. PREPARACIÓN: Muy cuidadosa, analiza sólo décimas de nm. Superficie
APLICACIONES: Análisis de constituyentes de la superficie (capa nanométrica), estado de oxidación y de las geometrías de coordinación.
VENTAJAS: Estudios finamente superficiales. LIMITACIONES: Requiere alto vacío. Utilizada esporádicamente.
 - **ELECTRONES AUGER (AES)** (*analiza → electrones secundarios emitidos: energía*)
APLICACIONES: Análisis elementales cuantitativos de superficie (depende de los elementos: 4-25 amstrong)
LIMITACIONES: los espectros son complicados de analizar.

TECNICAS ANALÍTICAS INSTRUMENTALES

- **Métodos espectroscópicos** (*excitación* $\Rightarrow$ *transición de nivel energético*)

- electrones internos: emisión (*excitación* $\rightarrow$ *iones: protones*) (*analiza* $\rightarrow$ *fotones: rayos X*)

- **EMISIÓN DE RAYOS X INDUCIDA POR PARTÍCULAS (PIXE)** (no-uniovi)

SENSIBILIDAD: elevada, del orden ppm. PRECISIÓN: <5 %. PREPARACIÓN: Superficie, polvo, líquido, perla... (1-10 mm).

APLICACIONES: Análisis cualitativo ($Z > 11$: Na) y cuantitativo ($Z > 20$: Ca) de superficies limpias, capas de corrosión, pinturas. Multielemental

VENTAJAS: Respecto a la microsonda electrónica, los protones penetran más en profundidad. Análisis no destructivo.

- núcleo: radiactividad: emisión (*excitación* $\rightarrow$ *neutrones*) (*analiza* $\rightarrow$ *rayos γ*)

- **ANÁLISIS DE ACTIVACIÓN NEUTRÓNICA (NAA)** (no-uniovi)

SENSIBILIDAD: Varía por elemento, tiempo de irradiación... PRECISIÓN: alta <5 %. PRERACIÓN: Volumen, polvo, sencilla (200 mg)

APLICACIONES: Análisis de todo, muy buena detección de tierras raras (REE: lantánidos y actínicos): La, Ce, Sm, Eu, Tb, Yb, Lu...

LIMITACIONES: Se requiere un reactor nuclear. Equipamiento grande caro, larga duración, peligrosidad. Análisis destructivo.

- núcleo: masa: emisión (*excitación* $\rightarrow$ *láser*) (*analiza* $\rightarrow$ *radiación visible*)

- **ESPECTROMETRÍA DE MASAS (MS)** $\rightarrow$ *asociada a ICP* (**ICP-MS**).

SENSIBILIDAD: orden ppt (nanogramo/litro). PRECISIÓN: <5 %. PREPARACIÓN: Molienda y disolución (<50 mg)

APLICACIONES: Análisis cualitativo y cuantitativo de prácticamente todos los elementos. VENTAJAS: Mide isótopos.

LIMITACIONES: Mide los elementos uno a uno. Ataque químico de la muestra

Técnica instrumental o de análisis: Proceso científico fundamental que ha demostrado ser útil para proporcionar información acerca de la caracterización de sustancias y/o materiales (ej. IR).

Método instrumental o de análisis: Aplicación específica de una técnica instrumental para resolver un problema concreto:

a) Procedimiento: Son las instrucciones escritas para llevar a cabo un método (las normas son procedimientos normalizados)

b) Protocolo: Es un procedimiento detallado (una receta) $\rightarrow$ para obtener resultados comparables (reproducibilidad).



TECNICAS ANALÍTICAS: Composición química

Fluorescencia de rayos X (FRX)



Datos obtenidos mediante fluorescencia de rayos X

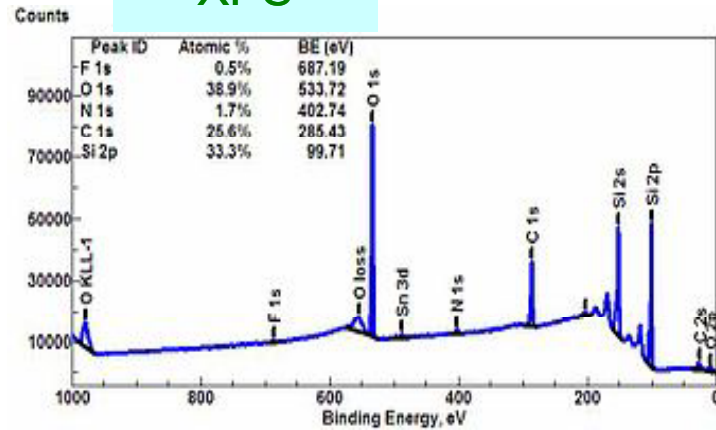
Roca (% en peso)	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	MnO	K ₂ O	Na ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	LOI	Total
Macael	0,00	0,00	0,02	55,67	0,83	0,00	0,01	0,02	0,01	0,00	43,45	100,01
Triana	0,00	0,00	0,12	33,31	20,55	0,03	0,00	0,00	0,01	0,01	46,23	100,26
Tranco	0,59	0,00	0,20	55,43	0,49	0,06	0,00	0,02	0,01	0,01	43,16	99,97
Albox	0,00	0,00	0,05	55,33	0,31	0,01	0,00	0,01	0,02	0,00	43,46	99,19
Uncastillo	47,80	3,43	1,80	24,73	0,59	0,05	0,62	0,38	0,21	0,05	20,40	100,06
Fraga	1,80	0,33	0,54	53,28	0,57	0,18	0,06	0,07	0,04	0,02	43,05	99,95
Sta Pudia	2,93	0,06	0,37	52,53	0,31	0,02	0,05	0,02	0,02	0,04	43,20	99,54
Hontoria	0,37	0,02	0,00	54,39	0,00	0,01	0,01	0,01	0,01	0,03	43,49	98,34
Laspra	2,88	0,72	0,50	31,23	18,71	0,03	0,04	0,09	0,04	0,06	45,53	99,83
Boñar	1,03	0,49	0,38	34,34	17,63	0,02	0,03	0,00	0,03	0,02	45,48	99,45

Otras técnicas analíticas:

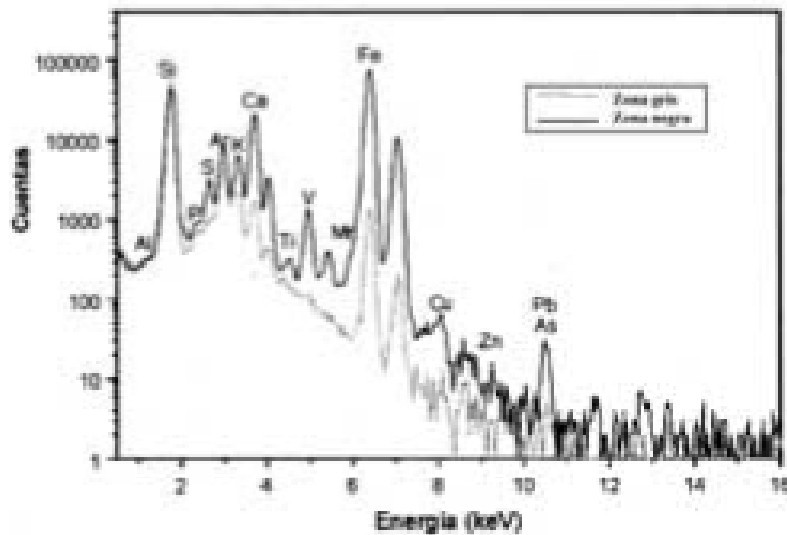
- absorción atómica (AAS)
- emisión atómica con plasma acoplado por inducción (ICP-AES)

TECNICAS ANALÍTICAS: Composición química

XPS



PIXE



Auger

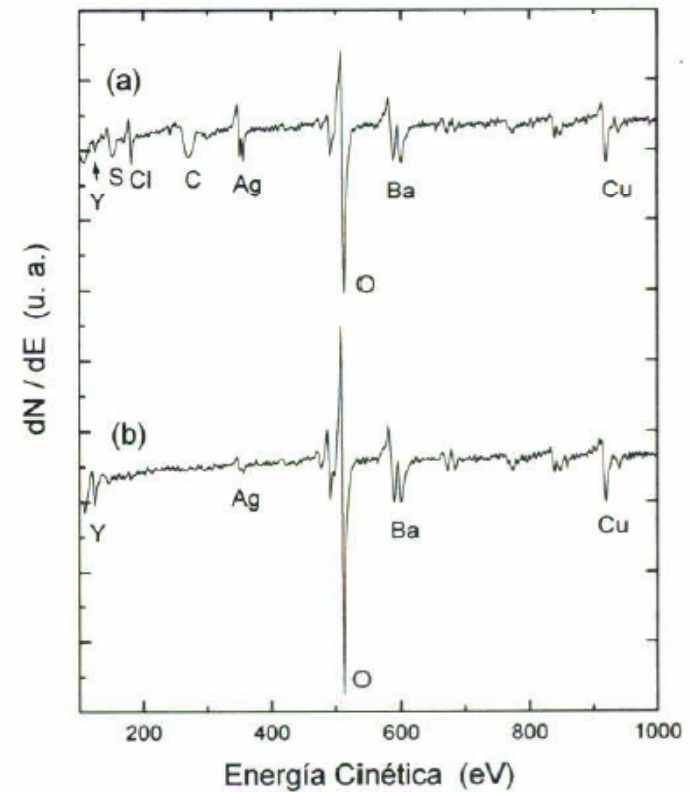


FIGURA 5. Espectro Auger derivado de una muestra superconductora de YBaCuO + Ag: (a) sin erosión y (b) con 2 min. de erosión.

ANÁLISIS QUÍMICO

Conceptos generales

- Catorce elementos suponen 99% de la composición química de las rocas: ${}^1\text{H}$, ${}^6\text{C}$, ${}^8\text{O}$, ${}^{11}\text{Na}$, ${}^{12}\text{Mg}$, ${}^{13}\text{Al}$, ${}^{14}\text{Si}$, ${}^{15}\text{P}$, ${}^{16}\text{S}$, ${}^{19}\text{K}$, ${}^{20}\text{Ca}$, ${}^{22}\text{Ti}$, ${}^{25}\text{Mn}$, ${}^{26}\text{Fe}$.
- Elementos de nº atómico bajo → más abundantes que de nº atómico alto.
- Según su abundancia se consideran: [1% = 10.000 ppm]
 - elementos mayores: > 1% (Si, Al, Fe, Ca, Mg, Na, +K).
 - elementos menores: < 1% y > 0,01 (incluidos Mn, P y Ti).
 - elementos traza: < 0,01% (< 100 ppm).
 - elementos ultratrazas: <1 ppm
- LOI ("loss on ignition"): total de volátiles en la roca (H_2O^+ , H_2O^- , CO_2 , SO_2).
- Tres elementos presentan más de un grado de oxidación (Ti, Mn, Fe).
- Elementos mayores y menores → en forma de óxidos, en porcentaje [% = g/100g];
elementos trazas → como elementos, en ppm [ppm = g/10⁶g]



ANÁLISIS QUÍMICO

Etapas en el análisis químico

- Toma de muestra: esencial, calidad (alteración), cantidad (granulometría); representativa
- Preparación de la muestra: moler, homogeneizar, cuartear, secar; evitar contaminación
 - Pesada de la muestra: porción representativa (muestra, submuestra, espécimen...)
 - Disolución de la muestra: total (disolvente correcto), evitar interferencias y pérdidas
 - Separación o control de sustancias interferentes
- Preparación de patrones: concentración exacta, con mismas propiedades que la muestra
- Mediciones en muestra y patrones: medida en las mismas condiciones
 - Toma y tratamiento de datos: atender a las unidades; tratamiento estadístico
 - Expresión de resultados: atender a la exactitud , precisión y sensibilidad

ANÁLISIS QUÍMICO

Selección del método de análisis

- Tipo de muestra: sólida, solución...
- Cantidad de muestra:
- Tipo de análisis: destructivo, no destructivo...
- Tiempo requerido: rapidez del análisis
- Número de análisis a realizar
- Costo del análisis
- Medios disponibles
- Calidad de los resultados: precisión, sensibilidad



ANÁLISIS QUÍMICO: Técnicas

	Vía húmeda	OES	FRX
Elementos que analiza	Todos	No detecta: C,N,S,O,H, halógenos	$Z > 11$
Detecta aniones	Si	No	No
Cantidad de muestra	1 g	2 - 20 mg	0,3 g
Sensibilidad	Alta	Muy alta	Alta
Rapidez	Muy lento	Rápido	Rápido
Preparación previa	Disolución (pruebas previas sobre sólido)	Mezcla C para silicatos Evaporación para líquidos Calcinación para orgánicos	Directa Pastilla Fusión

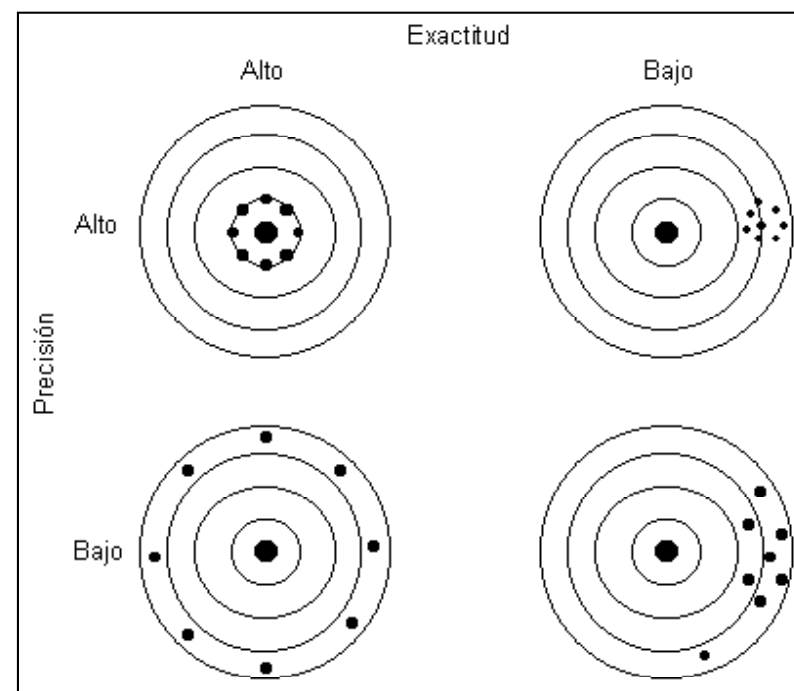
ANÁLISIS QUÍMICO: Técnicas

	FAAS	GFAAS	OES	ICP	FRX
Multielemental	No	No	Si	Si	Si
Muestra sólida	No	Posible	Si	No	Si
Cantidad de muestra	> 50 mg	> 1 mg	> 2 mg	> 1 mg	> 0,3 g
Límite de detección	0,1 ppm	0,0001 ppm	ppm	0,005 ppm	1-10 ppm
Precisión	0,5 %	2 %	10 %	0,5 %	1 %
Preparación de patrones	Rápida, fácil	Rápida, fácil	Larga, difícil	Rápida, fácil	Larga, difícil
Preparación de muestra	Depende de la muestra	Depende de la muestra	Fácil	Depende de la muestra	Fácil
Interferencias	Importantes, controlar	Importantes			Importantes
Rapidez del análisis	Rápido	Lento	Rápido, series largas	Rápido	Rápido, series largas

ANÁLISIS QUÍMICO: Valoración

Análisis de los resultados

- **EXACTITUD:** proximidad entre el valor experimental y el valor real, aceptado o verdadero (→porcentaje de error sistemático).
- **PRECISIÓN = repetitividad:** concordancia entre los valores experimentales, obtenidos de la misma forma (→desviación típica).
- **SENSIBILIDAD = límite de detección:** concentración mínima de un elemento que puede distinguirse del blanco con una certeza del 95 % (→pendiente de la curva de calibrado).
- **REPRODUCTIBILIDAD:** evaluación de la precisión a lo largo del tiempo.
- **FIABILIDAD:** exactitud y precisión a lo largo del tiempo.
- **SELECTIVIDAD:** presencia / ausencia de interferencias.



- **PATRÓN:** muestras que contienen una cantidad fija y conocida de un elemento.
- **ROBUSTEZ:** resistencia al cambio al variar la cantidad o las condiciones experimentales.

ANÁLISIS DEL MATERIAL ALTERADO

■ Tipo de muestra

- **COHERENTE (costras, patinas...):**
 - Difracción de rayos X (DRX)
 - Láminas delgadas (MOP)
 - Tacos de 1 cm (SEM+EDX)
- **POCO COHERENTE (material disgregado, eflorescencias...):**
 - Difracción de rayos X (DRX)
 - Granos sobre un soporte (SEM-EDX)
 - Separar en fracción sólida y soluble
- **MATERIAL SOLUBLE (por disolución de sólidos, apósitos...):**
 - Conductividad eléctrica
 - Análisis químico (CI)

Práctica 2. Análisis químico y mineralogía: Tratamiento e interpretación de datos



ANÁLISIS DEL MATERIAL ALTERADO: Sales solubles

UNE-EN 16455:2013. *Conservación del patrimonio cultural. Determinación de sales solubles en la piedra natural y en materiales artificiales afines, usados en el patrimonio cultural, 8 p..*

- Sales solubles → con frecuencia presentes en los materiales pétreos como productos de alteración.
- Propias de materiales porosos inorgánicos → generan procesos de alteración físico-química.

- Métodos de ensayo para análisis de sales:

- Identificación de los cristales de sales al microscopio.
- Reacciones químicas cualitativas: identificación del tipo de aniones y cationes en disolución.
- Ensayos semi-cuantitativos: reacciones colorimétricas (anión + reactivo).
- Difracción de rayos X: identifica la composición mineral.
- Técnicas espectroscópicas: FAAS, AAS, ICP-AES → cationes.
- Cromatografía iónica (CI) → cuantifica separadamente aniones y cationes
- Conductividad: cuantifica contenido total en sales solubles.

- Elementos a analizar

- aniones: Cl^- , NO_2^- , NO_3^- , SO_4^{2-}
- cationes: Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}

ANÁLISIS DEL MATERIAL ALTERADO: Sales solubles

UNE-EN 16455:2013. *Conservación del patrimonio cultural. Determinación de sales solubles en la piedra natural y en materiales artificiales afines, usados en el patrimonio cultural, 8 p..*

▪ Procedimiento de análisis:

- Apropiaada cantidad de muestra (>100 mg); si no el análisis se considera semi-cuantitativo.
- Muestra en polvo (<0,1 mm), seca (50°C durante 24 horas).
- Tomar una sub-muestra P = 100 mg, (pesada con precisión de 0,2 mg).
- Poner en un matraz aforado y añadir 100 ml de agua ultra pura (destilada).
- Sellar el matraz y agitar suavemente durante 2 horas a temperatura ambiente (25°C).
- Dejar en reposo para que depositen el material insoluble (>2 horas).
- Determinar la conductividad de la solución (φ_s) y del agua ultra pura (φ_a)
- Determinar cuantitativamente cada ión individual

▪ Expresión de los resultados:

Conductividad específica φ ($\mu\text{S}/\text{cm}$):

$$\varphi_s = (\varphi_s - \varphi_a) \cdot (100 / P)$$

Práctica 3. Determinación del contenido total en sales solubles por conductividad eléctrica



ENSAYOS Y TÉCNICAS INSTRUMENTALES

⇒ CUANTIFICACIÓN DE ESPACIOS VACÍOS

a) Volumen de vacíos —————→ porosidad como propiedad física

- ♦ Método hidrostático —————→ porosidad abierta
- ♦ Método picnométrico —————→ porosidad total

b) Características de los vacíos —→ porosidad como propiedad textural

(tamaño, forma, grado de comunicación...)

- ♦ **Sorción de agua:** absorción libre de agua
absorción de vapor de agua
absorción capilar
evaporación
- ♦ **Permeabilidad:** al aire
al agua
al vapor de agua
- ♦ **Inyección de mercurio**
- ♦ **Absorción de gases**

