

TESIS DOCTORAL

**DESCRIPCIÓN Y EVOLUCIÓN
DE LAS FASES DE CARBONATO CÁLCICO
PRESENTES EN LOS ENLUCIDOS DE CAL EN PASTA
PINTADOS AL FRESCO**

DOCTORANDA
Luciana Pocostales Plaza

DEPARTAMENTO
Ciències de l'Antiguitat i l'Edat Mitjana

PROGRAMA
Doctorado Interuniversitario de Arqueología clásica
UAB-URV

DIRECTORES
Dra. Isabel Rodà de Llançà
Dr. José Luíis Prada Pérez

UNIVERSITAT AUTÒNOMA DE BARCELONA
2015

6.2.2. Parámetros seleccionados para el conteo, distribución de tamaños de partícula e intervalo de tiempo estudiado.

El tamaño de una partícula puede ser descrito a través de diferentes parámetros: longitud, altura, anchura, área, volumen, perímetro, diámetros de Feret, entre otros. El *software ImajeJ* empleado en esta investigación cuenta con un programa de medición que permite la obtención de datos relativos a estos valores, entre otros muchos.

El objetivo del conteo no es la descripción exhaustiva de la partícula en sí sino la predominancia de unos tamaños respecto a otros, determinando así las modas preponderantes. Para el conteo se decidió utilizar el parámetro de diámetro máximo de Feret -las esfera de mayor diámetro dentro de una partícula-. Con este sistema de conteo se obtiene un número de partículas distribuidas por tamaños relativos -no particulares-.

Para complementar el estudio se han incluido los valores de área y de perímetro, que nos permiten observar procesos de crecimiento-decrecimiento de tamaños de partículas. Los datos obtenidos sobre área y perímetro si son concretos para cada una de las partículas sometidas al conteo.

Una vez determinados los parámetros a analizar -esto es: diámetro máximo de Feret, área y perímetro- se procede a la clasificación en grupos según los tamaños obtenidos. Los tamaños mínimos han sido impuestos tanto por la resolución de las imágenes sobre las que se realiza el conteo como por las características del propio *software*. No se ha establecido límite de tamaño máximo puesto que las macropartículas son especímenes muy minoritarios. Pueden tener algo de importancia en términos de área, perímetro o volumen en una muestra concreta, pero en ningún caso se consideran significativos dentro del número total de partículas que presenta una muestra.

La clasificación por tamaños para cada parámetro son los siguientes:

PARÁMETRO	AREA	PERÍMETRO	DIAM. MAX FERET
TAMAÑOS MÍNIMOS	-entre 0,014 -0,1 μ	-entre 0,330 -1 μ	-entre 0,1-0,9 μ
TAMAÑOS INTERMEDIOS	-entre 0,2 -1,99 μ	-entre 2 -10 μ	-entre 1-4,99 μ
TAMAÑOS MÁXIMOS	-entre 2-15 μ	-entre 11-35 μ	-entre 5-10 μ

Tabla 6. Rangos de distribución de tamaños en función del parámetro.

El conteo se ha realizado en múltiples intervalos temporales. Éstos han sido determinados por el estudio previo realizado mediante POM. Este estudio ha puesto de manifiesto que las primeras 24 h son fundamentales para comprender la formación y evolución del film superficial del *reenlucido* pintado. Su evolución posterior a medio plazo ha sido también incluida en este estudio hasta los 29 días. El desarrollo de estos intervalos se especifica en los siguientes apartados. Finalmente, se ha incluido un conteo a 160 días para poder evaluar su evolución

a largo plazo. Las tablas correspondientes a este contaje se pueden consultar en el Anexo 4.

6.2.3. Distribución de tamaños de partícula.

6.2.3.1. Periodo inicial: 0-60 minutos.

En la figura 88 se muestran las gráficas obtenidas en el periodo entre 0-60 minutos para d_{MAX} Feret, área y perímetro. El acrónimo C.P significa cal en pasta. Se ha incluido en el contaje para poder analizar la evolución del material en su estado previo antes de la puesta en obra.

Se puede apreciar como la moda ampliamente dominante es siempre la submicrométrica, sea cual sea el parámetro observado. Al inicio del proceso se sitúa entre el 70-80% y mientras que al final del periodo se sitúa entre el 60-70%. Analicemos su evolución.

La gráfica nos muestra entre 5-6 fases de decrecimiento-crecimiento consecutivas para la moda inferior -en negro-. Estas fases se van espaciando en el tiempo. En cuanto a la intensidad de los picos, las fases más agudas corresponderían a los primeros y los últimos minutos. El punto más alto ronda el 90% mientras que los puntos valle nunca bajan del 64% para estos tamaños.

La evolución de la siguiente moda -en rojo- es prácticamente simétrica a la anterior. Cuando no es plenamente simétrica se debe al aumento de los tamaños más grandes -en azul-, asociados a la formación de agregados. Inicialmente el 20% de las partículas presentan este tamaño intermedio, que oscila también en 5-6 fases de crecimiento-decrecimiento. El punto más alto ronda el 35% mientras que los puntos valle nunca bajan del 11%.

Las partículas de tamaño mayor -en azul- sufren 2-3 fases de crecimiento-decrecimiento. Nunca sobrepasan el 10% del total, siendo un intervalo entre el 0-4% su porcentaje medio, con lo que se trata de una moda minoritaria. Como ya se ha dicho, este crecimiento se relaciona con la formación de agregados de partículas de tamaño inferior aunque también puede estar relacionado con el desarrollo incipiente de cristales euhédricos mayores, como por ejemplo los cristales de crecimiento helicoidal, partículas que proceden de la fricción del pincel con el sustrato.

Estas fases de decrecimiento-crecimiento simétricos entre las 2 modas mayoritarias -en negro y rojo- se relacionan con las fases de disolución de la portlandita y la precipitación de carbonato cálcico. Por lo tanto nos dan información de la reacción de carbonatación. Observando la gráfica se puede apreciar periodos de relativa estabilidad en ambos periodos.

Esto podría deberse a las fases durmientes que se suceden durante la reacción de carbonatación según las investigaciones de Cizer, Van Balen, Elsen *et alii* (Cizer, Van Balen, Elsen *et alii*, 2012). Estas fases durmientes en la reacción se deben a la sobresaturación de la solución durante el proceso de disolución de la portlandita.

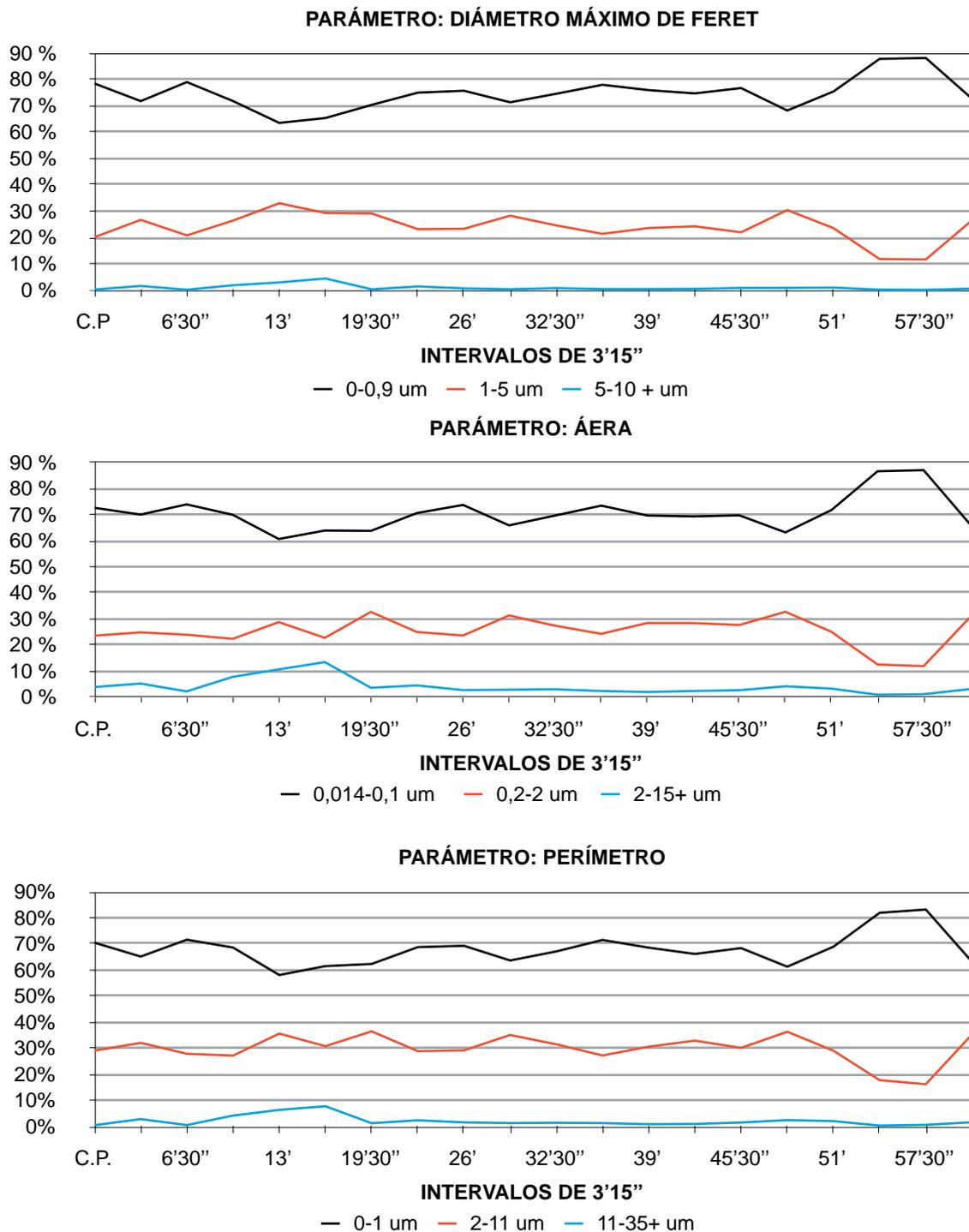


Figura 88. Distribución de tamaño de partículas de 0-60 minutos según parámetros d_{MAX} Feret, área y perímetro.

Un vez la solución sobresaturada precipita -formando carbonato cálcico y liberando agua al medio siguiendo la reacción química descrita a continuación- el grado de saturación de la solución vuelve a decrecer. La reacción de carbonatación se reactiva hasta la siguiente fase de sobresaturación.



La dilatación de estas fases en el tiempo se debe probablemente a que la reactividad -disponibilidad de materiales reactivos- de la solución va disminuyendo paulatinamente conforme se precipitan más cristales en el medio.

Esta reacción estaría pues representada en ese 20% de oscilación simétrica entre las dos modas mayoritarias. Teniendo en cuenta que las partículas en el rango inferior inician el periodo entre el 70-80%, se podría decir que hay un 50-60% de partículas que evolucionan de manera independiente a la reacción de carbonatación de la portlandita, o al menos no dependen directamente de ella. Es probable que las fases de la reacción de carbonatación influyan en el desarrollo cristalino de este 50-60% de partículas, pero su formación no parece consecuencia directa de la carbonatación. Este gran volumen de partículas seguramente está compuesto de cristales submicrométricos de portlandita y gérmenes cristalinos de carbonato cálcico en diferentes fases químico-cristalinas.

6.2.3.2. Periodo de 0-24 horas.

Las gráficas de la figura 89 muestran la evolución de la distribución de los tamaños de partícula durante las primeras 24 horas. Recordemos que las condiciones propicias para la técnica de la pintura al fresco se dan en esta franja temporal -en las condiciones de este experimento: 60-65% HR / 21°C-.

Como podemos observar en las gráficas, la tendencia indica un crecimiento paulatino de la moda inferior -en negro- y descenso de las otras dos modas -en rojo y azul-. Los parámetros de área y perímetro crecen de una forma más acusada para el tamaño inferior, lo que es indicativo del crecimiento de la superficie total cristalina al aumentar la población.

Observando las fases de decrecimiento-crecimiento, se puede apreciar que a partir de la 2ª hora se inicia un proceso de evolución más lento hasta llegar a una estabilización entre las horas 4-6. A continuación se inicia otro periodo de fases de decrecimiento-crecimiento de menor intensidad, a excepción de una fase aguda entre las horas 11-12.

A partir de este momento se suceden fases de decrecimiento-crecimiento de menor intensidad. Cuando se alcanzan las 16 horas desde la aplicación del *reenlucido* estas fases se producen en intervalos de tiempo aún más largos y pierden intensidad de manera notable.

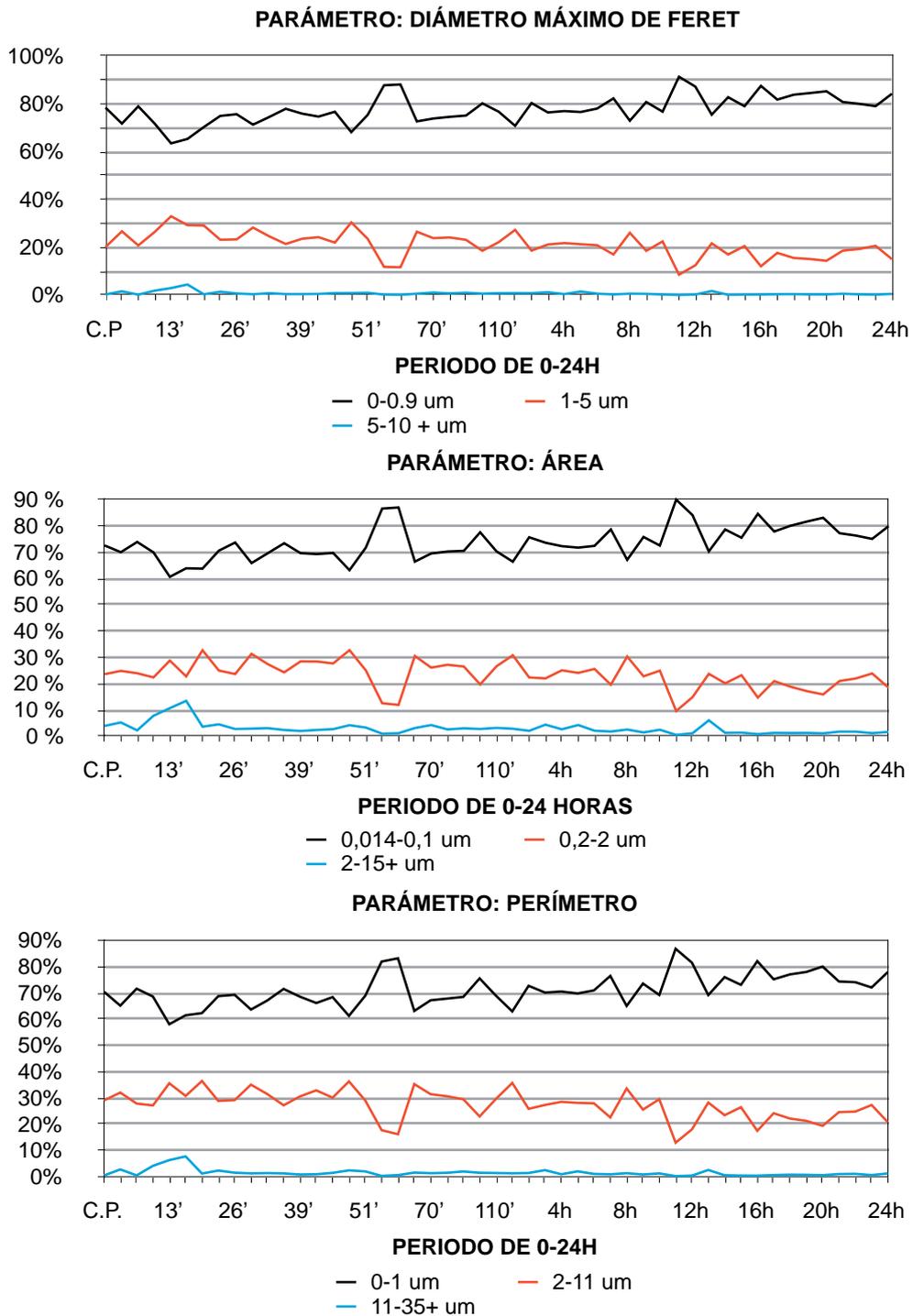


Figura 89. Distribución de tamaño de partículas de 0-24 horas según parámetros d_{MAX} Feret, área y perímetro.

6.2.3.3. Periodo de 24 horas-29 días.

Las gráficas de la figura 90 muestran la evolución de la distribución de tamaños de partícula hasta 29 días. Se han incluido todos los intervalos estudiados para poder observar todas las fases de decrecimiento-crecimiento dentro del periodo temporal. El total de intervalos plasmados en las gráficas es el siguiente:

- 0-1h: 19 intervalos (log 24).
- 1-2h: 6 intervalos (log 24).
- 2-3h: 3 intervalos (log 24).
- 4-24h: 20 intervalos (1 muestreo por hora).
- 2-7 días: 6 intervalos (1 muestreo por día).
- 9-29 días: 11 intervalos (1 muestreo cada 2 días).

Se ha incluido también la línea de tendencia exponencial de las dos modas principales y sus respectivos R_2^{103} .

Se puede observar claramente la tendencia creciente de la moda mayoritaria -en negro-, que es la de tamaño submicrométrico. El porcentaje final para todos los parámetros llega o se aproxima al 90%, lo que significa un aumento de entre el 18-20% respecto al porcentaje inicial.

La siguiente moda -en rojo- evoluciona en sentido contrario, es decir decreciente. El porcentaje final se sitúa entre el 12-18% según el parámetro, lo que significa un decrecimiento de entre 13-16% respecto al porcentaje inicial. La R_2 indica que no hay una relación directa entre ambos fenómenos.

La moda minoritaria -en azul- comienza el proceso con un leve crecimiento inicial. Posteriormente evoluciona hacia un decrecimiento paulatino que se estabiliza al final del periodo en porcentajes que no superan el 1-1,5%.

Si se observa detenidamente la evolución de la distribución de las partículas a partir de las 24 horas -línea punteada en negro-, se aprecia claramente como las fluctuaciones de decrecimiento-crecimiento pierden intensidad y se dilatan en el tiempo. Esta tendencia parece iniciarse antes de las 24h. De hecho, partir de las 16h las fases de decrecimiento-crecimiento se distancian entre sí al mismo tiempo que van perdiendo intensidad, siendo indicativo de la finalización de las rápidas y agudas fluctuaciones observadas en las horas previas.

No hay que olvidar que el conteo de partículas realizado en este experimento no incluye partículas de tamaño nanométrico -fuera de la resolución óptica del POM-. No obstante, durante el estudio de las muestras a POM se ha constatado la presencia de masas de aspecto nebuloso que cubren al conjunto de cristales que sin son perceptibles mediante POM .

¹⁰³ R_2 : coeficiente de determinación estadística. Establece la relación de 2 valores entre sí. Este coeficiente se expresa numéricamente de 0 a 1. Si R_2 es igual a 1 se dice que la relación es perfecta entre ambos valores -su evolución está íntimamente relacionada-. Si R_2 es igual a 0 significa que no tiene relación y evolucionan independientemente.

DISTRIBUCIÓN DE TAMAÑO DE PARTÍCULAS Y LÍNEAS DE TENDENCIA EXPONENCIAL SEGÚN CONTAJE DURANTE 29 DÍAS

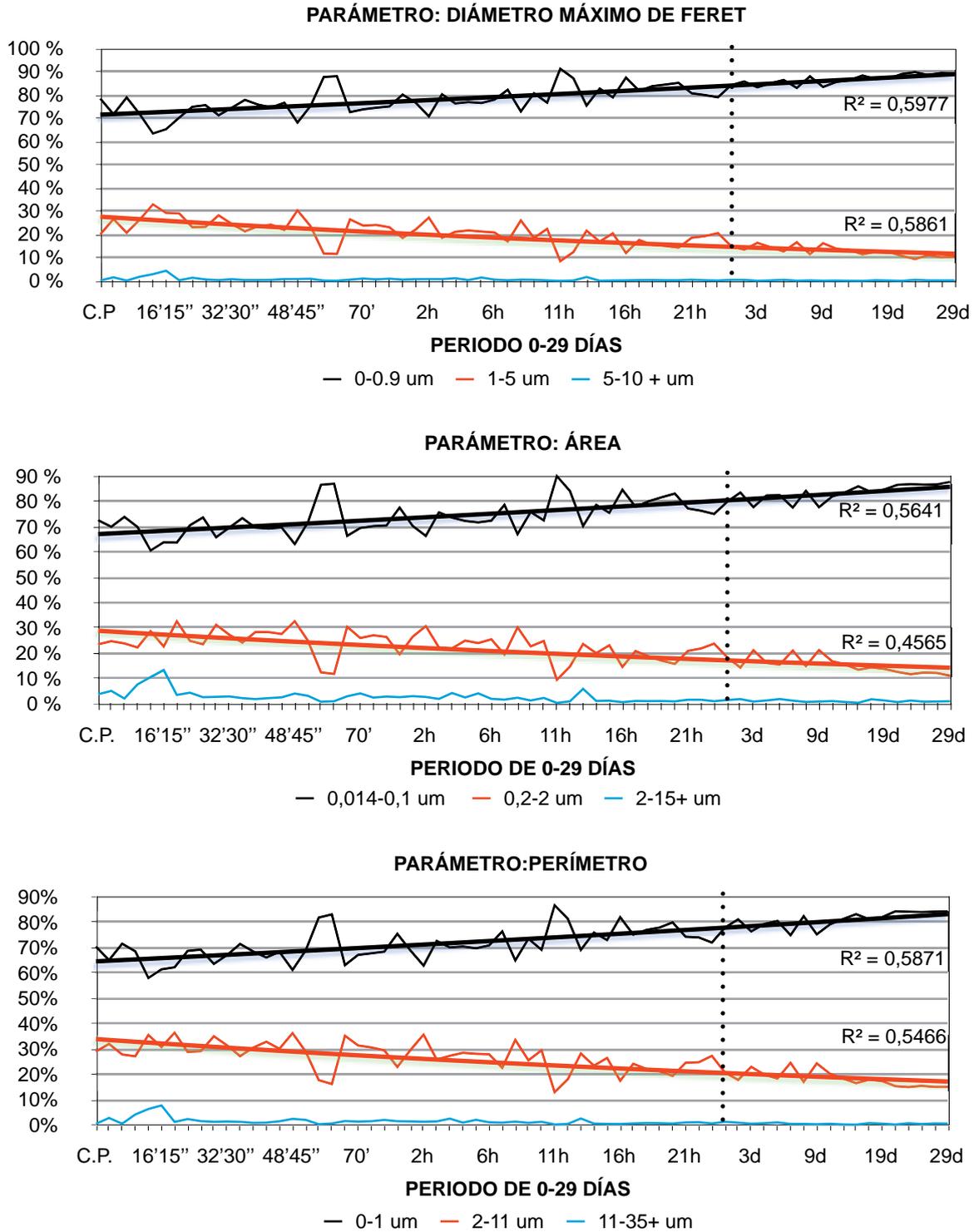


Figura 90. Distribución de tamaño de partículas de 0-29 días según parámetros d_{MAX} Feret, área y perímetro.

Es decir, el contaje no ha podido incluir esas nanopartículas que están presentes. Si sumásemos las partículas de modas submicrométricas y de modas nanométricas, obviamente, las partículas por encima de la micra sería muy minoritarias, por no decir irrelevantes.

6.2.4. Conclusiones sobre los resultados obtenidos mediante el contaje.

Com se ha podido constatar, parece indiscutible que el film superficial de un *reenlucido* de cal en pasta pintado está formado fundamentalmente por partículas por debajo del rango de la micra. Por otra parte, la evolución de la distribución de partículas durante las primeras 24h es especialmente interesante en cuanto a la explicación del periodo de ejecución del fresco.

En la figura 91, se ha superpuesto la gráfica lineal de distribución de tamaños según el parámetro de área a la gráfica en la que se valoraba la evolución técnica del fresco en el periodo de 24h (gráfica de área en escala de grises al fondo, ligeramente difuminada, expuesta anteriormente en el apartado de procedimientos).

EVOLUCIÓN DE LA TÉCNICA PICTÓRICA VS DISTRIBUCIÓN DE TAMAÑOS POR ÁREA

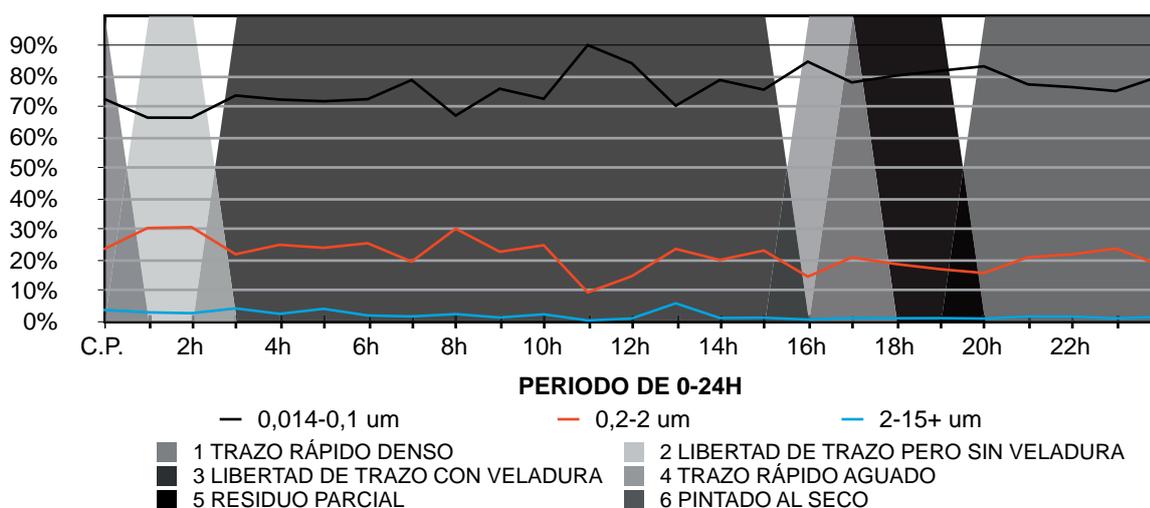


Figura 91. Superposición de gráficas relativas al mismo periodo -0-24h-: la gráfica de área en escala de grises de valoración técnica y la gráfica lineal de distribución de partículas por parámetro de área.

Esta superposición nos permite relacionar ambos conceptos: distribución de los tamaños por área de partícula respecto a la evolución de la técnica pictórica.

La primera hora¹⁰⁴, en la que se suceden una gran cantidad de fases de decrecimiento-crecimiento, no es el momento idóneo para pintar, o al menos no sin riesgo de deformar la capa de *reenlucido*. A partir de la 2ª hora, las posibilidades técnicas van en aumento. Paulatinamente, el soporte es capaz de aceptar un mayor grado de manipulación, lo que supone una mayor libertad

¹⁰⁴ Se han reducido los numerosos intervalos de las primeras horas a las horas simples para poder superponer la gráfica de evolución de la técnica que se expresa en horas simples.

técnico-pictórica. Este periodo coincide con diversas fases de decrecimiento-crecimiento separadas en intervalos que oscilan entre 1-2h.

El punto álgido de estas condiciones idóneas se sitúa entre las 11-14h, coincidiendo con la última fase de decrecimiento-crecimiento de intensidad considerable. A partir de las 16h, se inicia un periodo más estable en cuanto a las fases de decrecimiento-crecimiento. Este periodo más estable también coincide con la pérdida paulatina de las condiciones apropiadas para el fresco. Hacia las 20h se considera que el periodo de fresco está llegando a término. En ese periodo temporal ya no se observan fases de decrecimiento-crecimiento en intensidades comparables a las anteriores. Estas fases no sólo han perdido intensidad y sino que se han espaciado en el tiempo.

Esta sintonía entre la evolución técnica y los periodos de fases de decrecimiento-crecimiento no parecen ser una coincidencia, si no más bien lo contrario. Desarrollemos este aspecto en profundidad.

Se podría decir que desde el momento inicial, el film superficial compuesto por partículas de tamaño submicrométrico y nanométrico está preparado para recibir la pintura, pero el soporte es demasiado blando y por tanto deformable.

Al pintar, una presión moderada del pincel puede provocar la mezcla de partículas del fondo -de tamaño superior a la micra- con el film y a su vez con el pigmento en agua que aporta el pincel. Esta mezcla no es conveniente, puesto que desvirtúa la potencia del pigmento al mezclarlo con la cal, que es blanca.

Durante las sucesivas fases de decrecimiento-crecimiento de partículas, fases que relacionamos con la carbonatación basándonos en las investigaciones de Cizer, Van Balen, Elsen *et alii* (Cizer, Van Balen, Elsen *et alii*, 2012), el soporte se va transformando en una superficie más rígida y resistente. Dicho en de otra manera, la carbonatación del soporte que sustenta el film pictórico produce la transformación de un material inicialmente untuoso y blando (la cal en pasta) para conformar una superficie suficientemente rígida que puede resistir la presión del pincel sin deformarse. Cuando este hecho sucede se puede pintar cómodamente al fresco.

Paralelamente, el film, compuesto por partículas nanométricas y submicrométricas, va evolucionando sobre la capa anterior. Seguramente ejerce de retardador de la carbonatación puesto que se sitúa entre el soporte y el CO₂.

Durante las horas propicias para el fresco, este film va recibiendo la pintura a la vez que va transformándose en una masa sólida mixta gel-cristalino. Esto se debe a la carbonatación producida por el gas CO₂ presente en el aire, pero también producida por el anión carbonato disuelto en el film -procedente de la cal en pasta- que, juntamente con los iones de Ca y OH propician la precipitación de cristales de carbonato cálcico. Además se encuentran en la propia cal en pasta gérmenes cristalinos previos.

La densificación paulatina de este film es un fenómeno que seguramente influye en el acceso del CO₂ del aire al sustrato. Esto influiría en la pérdida de intensidad

de las fases de decrecimiento-crecimiento del sustrato. Esta pérdida también se debe a la pérdida de reactividad de los compuestos de la mezcla: a medida que la portlandita se va disolviendo, la reactividad inicial disminuye. A su vez, la precipitación de carbonato cálcico derivada de esta disolución impide el acceso del CO_2 a la portlandita, elemento indispensable para la reacción de carbonatación.

6.3. Caracterización de partículas mediante SEM-EDS.

Mediante las observaciones realizadas en POM el análisis del contaje, se ha podido constatar, entre otras cosas, la naturaleza esencialmente submicrométrica y nanométrica de la mayor parte de las partículas constituyentes del film superficial de un *reenlucido* de cal pintado al fresco.

Para poder caracterizar el film de manera más detallada, se ha decidido recurrir a la técnica del SEM-EDS. Esta técnica analítica nos ha permitido la observación en mayor detalle de las características morfológicas del film y sus partículas constituyentes. A su vez, se han podido analizar su composición a nivel cualitativo y semicuantitativo.

Es importante tener en cuenta que el material que se ha estudiado se presenta en estado húmedo. La preparación del montaje de estas muestras requiere de una metodología más compleja. Esta complejidad no sólo se refiere a la necesidad de un instrumental más sofisticado -cámara de metalización¹⁰⁵al vacío- si no que también implica un intervalo de tiempo mayor entre la extracción de la muestra y su observación en SEM-EDS. Por este motivo, los intervalos de tiempo que se describen en este apartado son más amplios que los intervalos de tiempo estudiados mediante POM.

La secuencia temporal incluida en este apartado se inicia en los momentos iniciales de la puesta en obra hasta las 24 horas, intervalo temporal en el que el periodo de fresco se desarrolla en una fase inicial, un tiempo de ejecución óptima y finaliza. Para poder realizar una valoración de estado del film superficial a medio plazo, se ha estudiado una muestra extraída 7 días después de la ejecución del fresco. Posteriormente se ha incluido la observación de una muestra a los 160 días de la ejecución del fresco para poder valorar la evolución de la superficie a largo plazo.

Para facilitar la lectura se dispone la descripción de cada intervalo en un página y en la siguiente las imágenes correspondientes a ese mismo intervalo. La mayoría de los intervalos contienen un localizador estratigráfico (abajo) para clarificar sobre qué plano concreto se realiza la observación.

¹⁰⁵ Las muestras estudiadas fueron metalizadas con oro para poder observar la presencia de carbono.

6.3.1. Intervalo 1: agua de cal.

AIRE

FILM PICTÓRICO

REENLUCIDO



Las imágenes de la figura 92 pertenecen a una muestra de agua de cal. Pese a que el procedimiento de manipulación de muestras preciso para su estudio en SEM-EDS no permite su observación en estado acuoso, se creyó conveniente poder analizar los especímenes cristalinos presentes en la inmediata precipitación de la suspensión coloidal que es el agua de cal.

La imagen A, tomada a 25.590x, nos permite apreciar la diversidad de tipologías presentes en el agua de cal -tras su inmediata precipitación-. Podemos observar la presencia de cristales de portlandita en disposición de castillo de naipes, siendo su moda cercana a la micra (flecha amarilla). Los cristales se presentan poblados en la superficie de la cara plana (001) y con cristales adosados en las caras perimetrales (010,100,-110). Por debajo de estos cristales mayores, se observan nanocristales agrupados formando agregados cristalinos (flecha roja). Destaca la presencia de cristales aciculares tipo *fluffy* -cristales aciculares muy finos-, que se agrupan en formaciones paralelas o se presentan individualmente dispuestos en forma aleatoria. Podría provenir de la desagregación de gavillas.

La imagen B, a 33.170x, muestra cristales lenticulares algunos de ellos dispuestos en formación radial tridimensional, a modo de esferulitos.

La imagen C y su ampliación en detalle D, a 20.560x y 50.270x respectivamente, permite apreciar un cristal de crecimiento en estructura sectorial. De este cristal se han desprendido 2 de los 4 sectores, se aprecia el espacio vacío que han dejado (flecha amarilla). Los otros dos sectores permanecen unidos en el centro (forma de pajarita). En la imagen C se observa con más detalle un aglomerado de nanocristales (flecha roja). La imagen D, permite observar en detalle cristales tipo *fluffy* dispuestos en paralelo.

En la imagen E, a 22.340x, se aprecia un cristal de crecimiento por nucleación heterogénea (flecha amarilla). A partir de un núcleo compuesto por un agregado de nanocristales se han desarrollados sectores de crecimiento en diferentes orientaciones. Se observan cristales de portlandita del micrométricos exhibiendo su forma hexagonal (flecha azul). Estos cristales presentan la cara plana adherida a un agregado nanocristalino. Se pueden apreciar finísimos cristales aciculares diseminados que corresponden a los tamaños de los cristales *fluffy*.

La moda mayoritaria de estos cristales es la moda nanométrica.

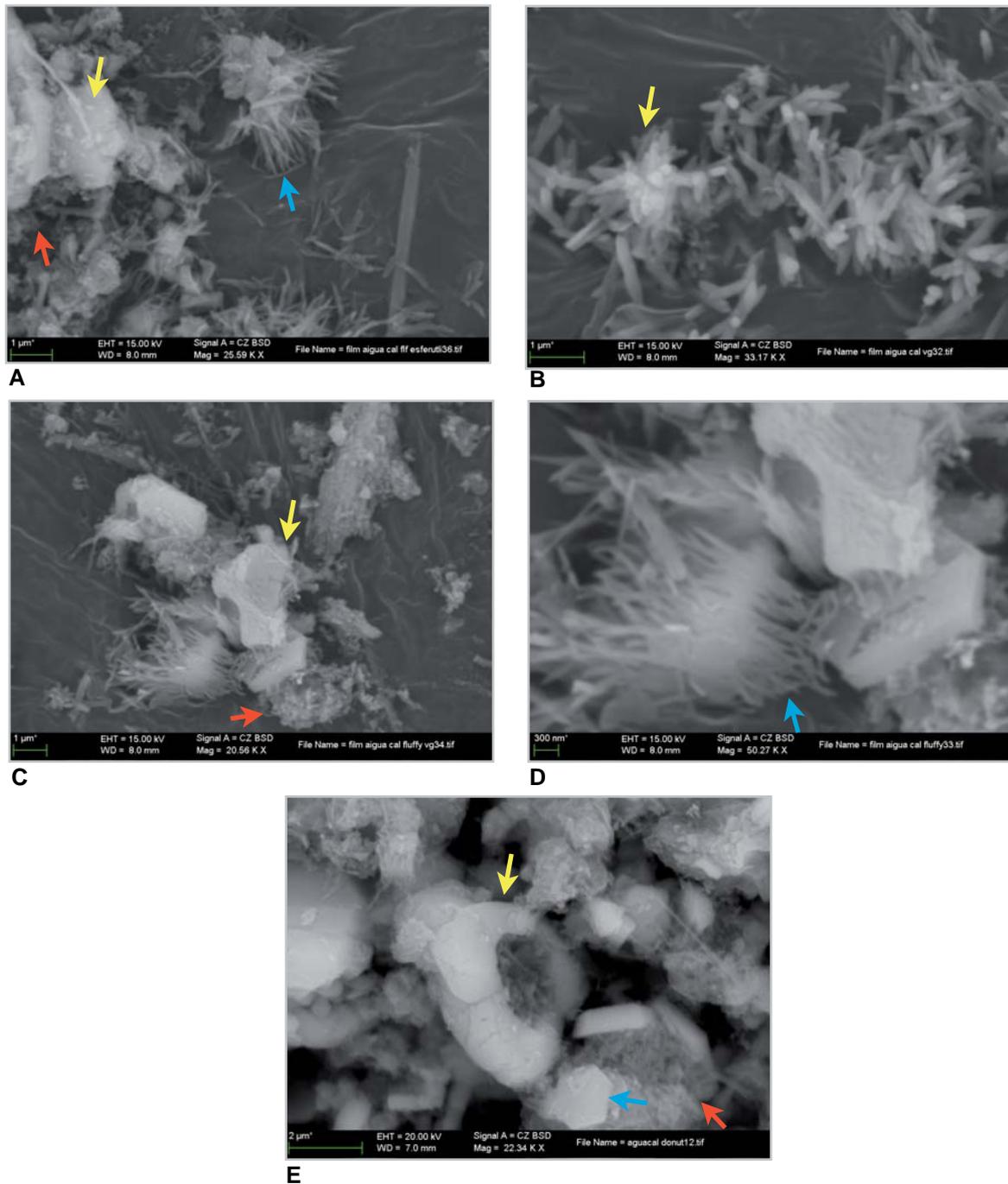


Figura 92. Imagen de electrones retrodispersados (BS). Imágenes del agua de cal. Se observan cristales aciculares tipo *fluffy*, lenticulares, crecimientos en estructura sectorial y crecimiento por nucleación heterogénea.

6.3.2. Intervalo 2: 0 minutos.

AIRE

FILM PICTÓRICO



REENLUCIDO

Durante este intervalo se extrajeron varias muestras consecutivas en el tiempo.

La figura 94 muestra dos imágenes de la superficie del *reenlucido* ya pintado. Las imágenes muestran la parte interior de este film en contacto con la superficie del enlucido. Se han obviado las imágenes con partículas de pigmento para poder analizar con más detenimiento la evolución de las partículas del film.

La imagen A, tomada a 35.480x, muestra la textura del film. Se aprecia una gran masa de cristales nanométricos agregados. Esta masa engloba cristales planares submicrométricos y nanométricos de portlandita, algunos de ellos unidos entre sí en disposición de castillo de naipes (figura 93). También se aprecian algunos cristales aciculares dispersos. Ya no se observan cristales *fluffy*.

La imagen B, tomada a 12.290x, muestra un cristal prismático de portlandita en proceso de disolución y transformación. Se puede apreciar como se disponen sobre las caras laterales del prisma (010,-110,100, flechas amarillas) un grupo importante de cristales nanométricos. Estas caras son las caras reactivas del prisma, donde se desarrolla la exfoliación del prisma para pasar a transformarse en cristales planares.

La cara plana (001, flecha roja), permite ver planos de exfoliación y la incipiente precipitación de nanocristales. Se aprecia un cristal planar de portlandita con cristales nanométricos adheridos en sus caras periféricas (flecha azul) y un cristal acicular aislado. Se aprecia un cristal micrométrico prismático (flecha violeta). La forma de este cristal parece indicar que proviene de la descomposición de los cristales de crecimiento en estructura sectorial (ver intervalo anterior). En la parte izquierda inferior (flecha blanca) se aprecia un grupo de cristales de portlandita en disposición de castillos de naipes.

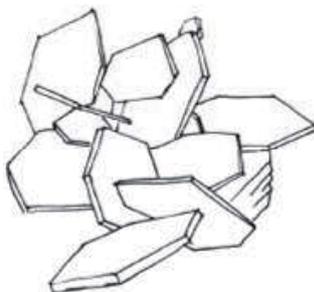
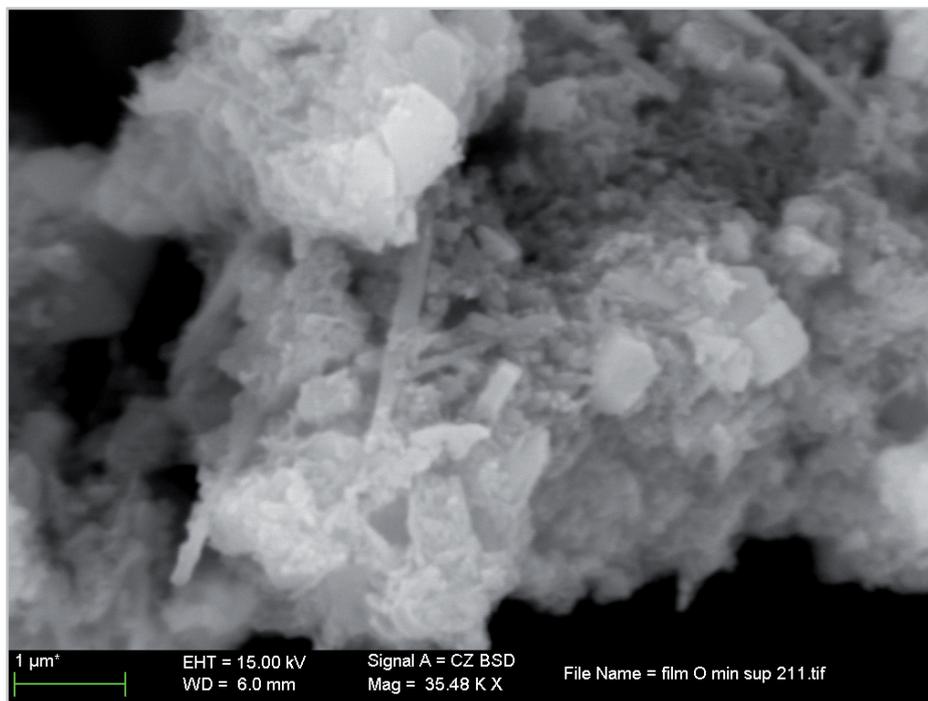
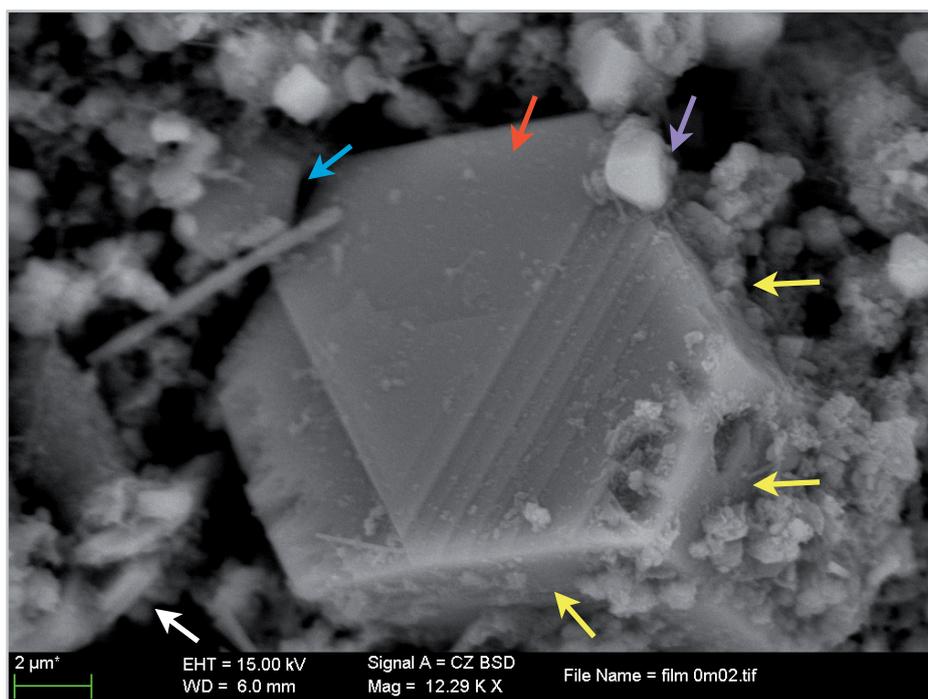


Figura 93. Cristales de portlandita dispuestos en castillo de naipes (Rosell, 2013)¹⁰⁶.

¹⁰⁶ (Rosell 2013: pág. 204).



A



B

Figura 94. Imagen de electrones retrodispersados (BS). Film superficial 0-30 minutos.

La figura 95 muestra el mapa de elementos químicos de la figura 94 imagen A.

A pesar de la topografía irregular de la muestra, se puede apreciar una mayor intensidad-densidad de puntos de la señal del oxígeno (O) que se solapa con la presencia de calcio (Ca) en las áreas donde hay mayor concentración de cristales de portlandita de mayor tamaño tamaño.

En cambio, la mayor intensidad del elemento calcio (Ca) donde el oxígeno (O) tiene una señal relativamente mas débil es el área donde el agregado nanocristalino es más denso. Esto es indicativo de la presencia de carbonato cálcico en sus distintas formas cristalinas

La imagen correspondiente a la distribución de carbono (C) es muy irregular y refleja la topografía irregular de la muestra. A pesar de la topografía, confirma que la parte inferior de la imagen -correspondiente a la superficie del film- está compuesta mayoritariamente por carbonatos de calcio.

La débil señal o densidad de magnesio (Mg) evidencia la escasa presencia de carbonatos de magnesio, probablemente debido a la pureza de la cal en pasta utilizada.

Se puede concluir que, si bien es cierto que los cristales de portlandita se presentan en tamaños mucho mayores que los cristales de carbonato cálcico, el número de éstos es minoritario comparado con la gran cantidad de cristales nanométricos de carbonato cálcico que conforman la superficie del film.

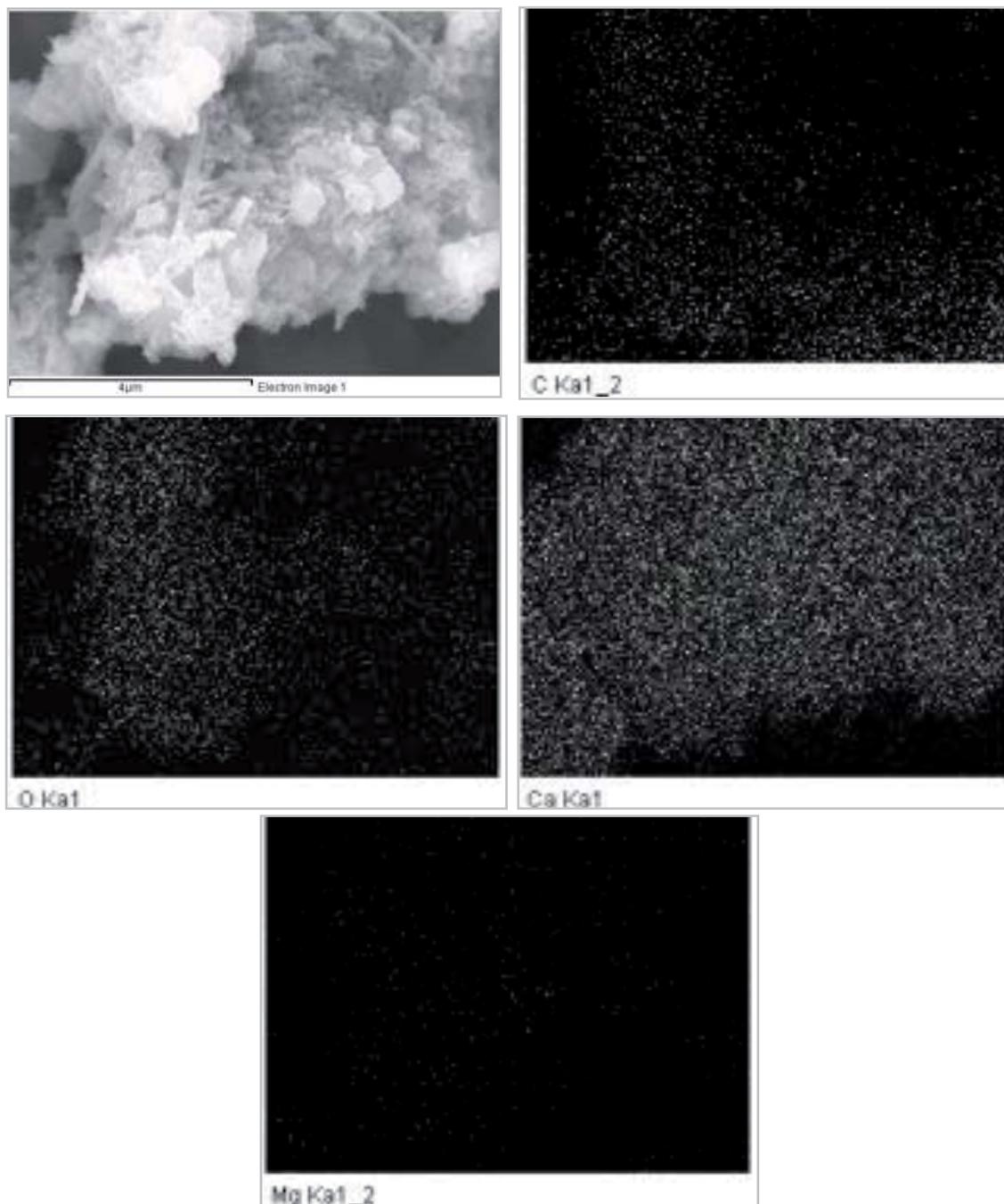


Figura 95. Imagen de rayos X- mapa de elementos- del film superficial del *reenlucido* de cal pintado en la fase inicial del periodo de 0-30 minutos.

6.3.3. Intervalo 3: 5-15 minutos.

AIRE

FILM PICTÓRICO

REENLUCIDO



Durante este intervalo se extrajeron varias muestras consecutivas en el tiempo.

La figura 96 imágenes A y B pertenecen a la zona de contacto entre el film superficial y la parte interior de este film. Es importante aclarar que la parte interior del film no es la capa final de reenlucido, si no la zona de contacto entre el film y este sustrato.

La imagen A, 1.580x, es una imagen en sección oblicua de la muestra. La diferente textura entre la cara interior del film y la superficie exterior es evidente. La cara interior (en gris claro) muestra una gran masa cristalina de textura granular con una microestructura porosa incipiente. Destacan en color blanco intenso los cristales planares (y posiblemente partes de cristales prismáticos) de portlandita englobados en la masa cristalina.

Conforme nos aproximamos hacia el extremo derecho de la imagen, se puede observar la presencia de una línea definida que marca el inicio de la cara externa del film (gris oscuro), en contacto con el aire y sobre el que se ha realizado en pintado. Esta superficie tiene una textura geliforme.

La imagen B, a 24.070x, es una imagen en detalle la zona limítrofe entre ambas texturas (film y superficie del *reenlucido*).

La imagen B muestra la presencia de un film geliforme de aspecto escamoso. Las partículas presentan morfología botroidal o ameboide. Estas partículas están interconectadas o encadenadas entre sí. Este film geliforme engloba cristales mayores de portlandita, que destacan por su color blanco.

Las partículas presentes en estas imágenes son mayoritariamente submicrométricas y nanométricas.

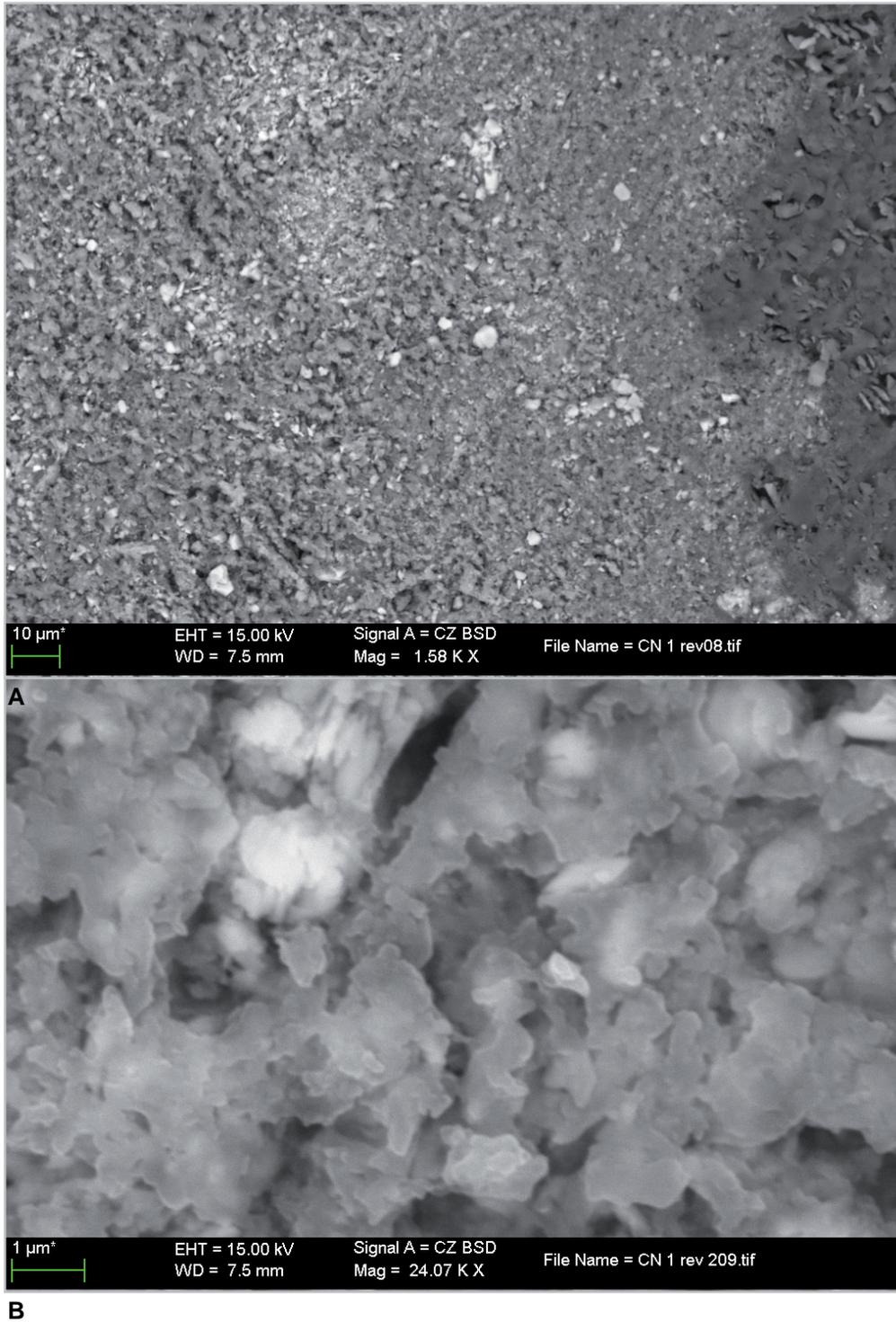


Figura 96. Imagen de electrones retrodispersados (BS). A, textura de la parte interior del film, en contacto con el *reenlucido*. B, textura del film, de aspecto geliforme, englobando cristales de portlandita (en color blanco).

La figura 97 muestra el mapa de elementos químicos del área de contacto entre el film y la superficie del *reenlucido*. La superficie más regular de esta muestra permite un análisis más detallado de los aspectos composicionales.

La mayor intensidad-densidad de puntos de la señal del elemento carbono (C), coincidente con la señal correspondiente al calcio (Ca), es indicativo de la presencia de carbonatos. Estos se concentran especialmente en las áreas de la muestra en las que el film geliforme mayoritario engloba los cristales de portlandita. La morfología de estas partículas carbonatadas podría ser indicativa de la incipiente cristalización -fases protocristalinas- de los carbonatos cálcicos amorfos. La morfología de este film geliforme, su textura y su inmadura fase cristalina podría relacionarse con las masas de aspecto nebuloso observadas mediante el estudio en POM. Mediante el estudio en POM se pudo constatar su presencia a partir de los 10-15 minutos. Es decir, se ratifica su presencia en POM y SEM-EDS para un mismo lapso temporal.

6.3.4. Intervalo 4: 15-30 minutos.

AIRE

FILM PICTÓRICO



REENLUCIDO

La figura 98 muestra una imagen del aspecto del film unos 10 minutos después de la imagen anterior. Fue tomada a 13.080x.

Las partículas blancas corresponden a cristales planares de portlandita de tamaño superior a la micra. A la izquierda de la imagen se observa un cristal prismático de portlandita en proceso de exfoliación.

En gris oscuro se puede apreciar la evolución de la textura y morfología del film geliforme. Las partículas botroidales presentan mejor definición y parecen evolucionar hacia partículas subredondeadas de formas complejas. Muchas de ellas parecen unidas entre sí, lo que seguramente favorece la generación del film continuo.

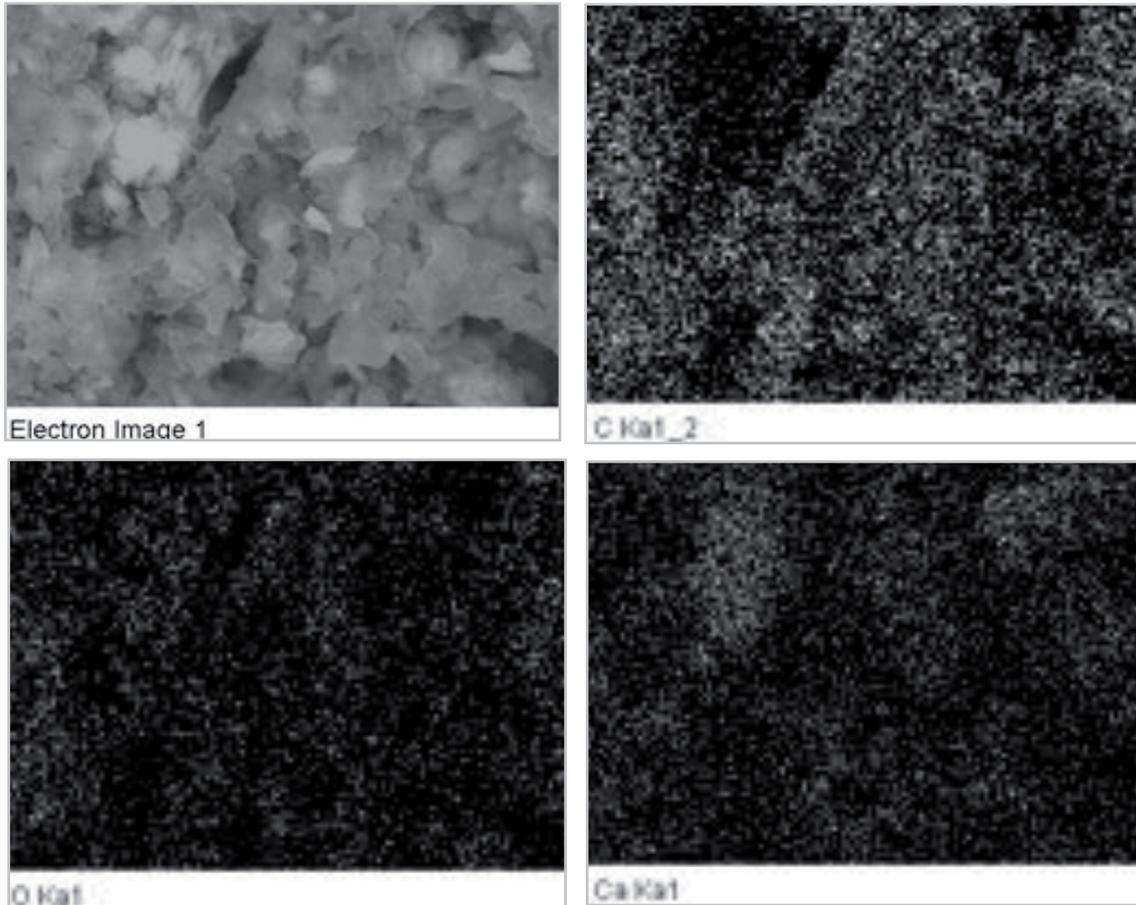


Figura 97. Imagen de rayos X- mapa de elementos-. Área de contacto entre el film y la superficie del *reenlucido*.

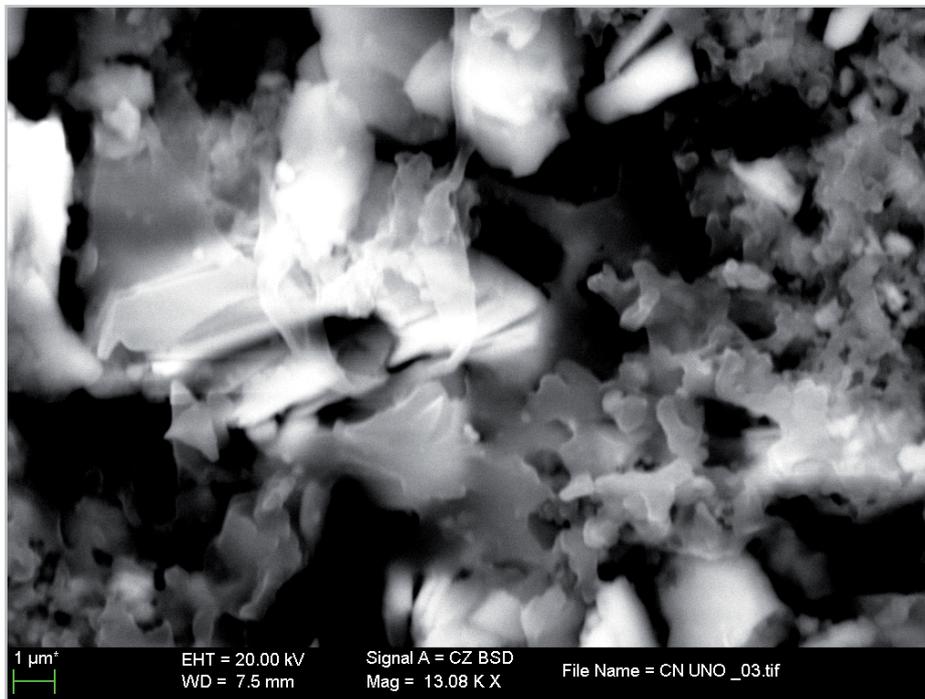


Figura 98. Imagen de electrones retrodispersados (BS) Cristal prismático de portlandita en disolución rodeado de partículas botroidales.

6.3.5. Intervalo 5: 30-60 minutos.

AIRE

FILM PICTÓRICO

REENLUCIDO



La imagen superior de la figura 99, a 8.160x, corresponde a la superficie del film. La textura presenta un aspecto geliforme. Las partículas presentan morfología botroidal y ameboide. Algunas parecen evolucionar a texturas algo más poligonizadas con forma de estrella de tres puntas (flecha negra).

Estas partículas se presentan unidas entre sí conformando una superficie continua, a excepción de algunas zonas abiertas y poros puntuales.

Las imágenes inferiores muestran el mapa de elementos químicos de la superficie del film. Los elementos carbono (C) y calcio (Ca) destacan en cuanto a intensidad respecto al elemento oxígeno (O), siendo indicativo de la presencia de carbonatos. Las partículas que destacan en blanco son cristales de portlandita en diferentes fases de evolución y transformación por disolución y carbonatación. Estas imágenes destacan por mostrar el aspecto del gel superficial y su densificación, que es muy rápida. Se observa su composición carbonatada, indicativa del desarrollo de otros procesos paralelos a la carbonatación de la portlandita.

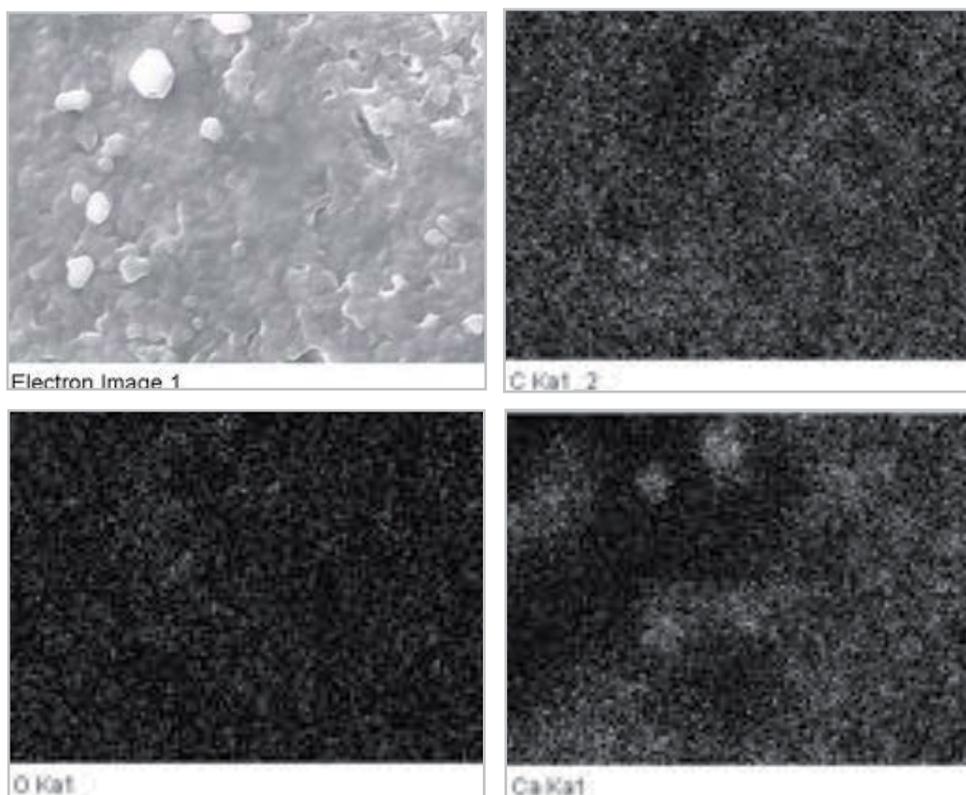
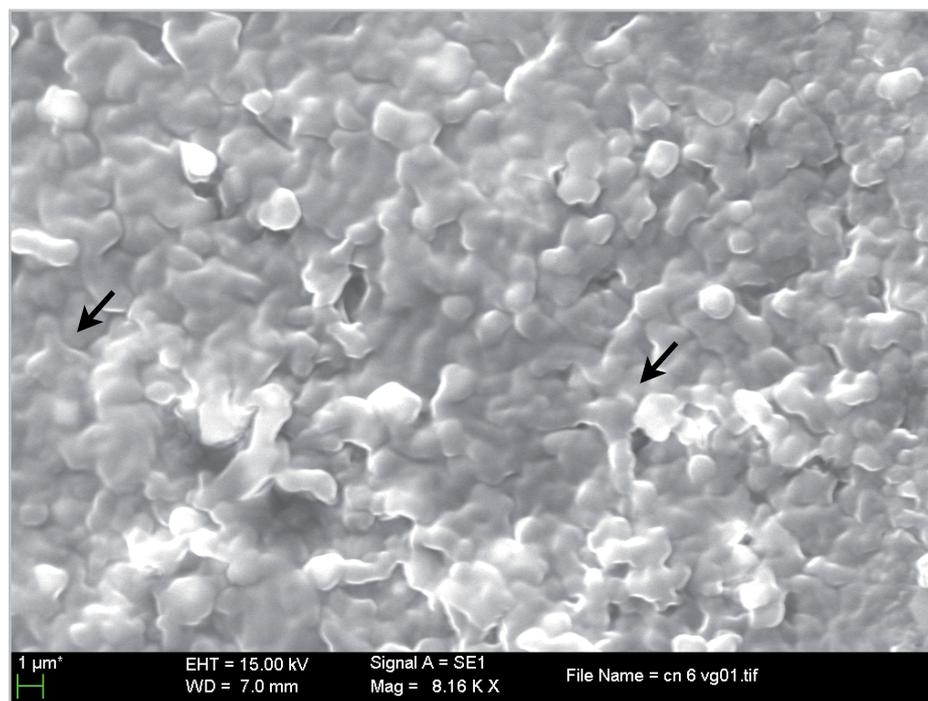


Figura 99. Imagen de rayos X- mapa de elementos-. Textura del film en su plano externo, entre 30-60 minutos tras la ejecución de la pintura al fresco.

AIRE

FILM PICTÓRICO



REENLUCIDO

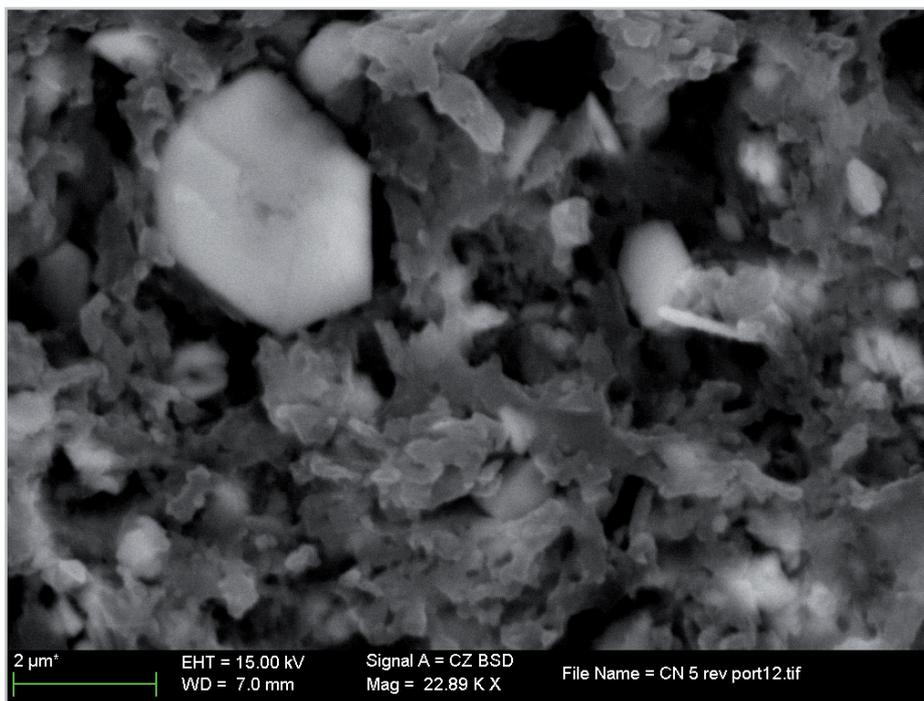
La figura 100 A y B, tomadas a 22.890x y 30.000 respectivamente, son imágenes del film geliforme.

La imagen A, permite apreciar la unión entre las partículas de morfología botroidal, que llegan a conformar cadenas. Su tamaño individual es difícil de precisar por la tendencia a unirse entre ellos.

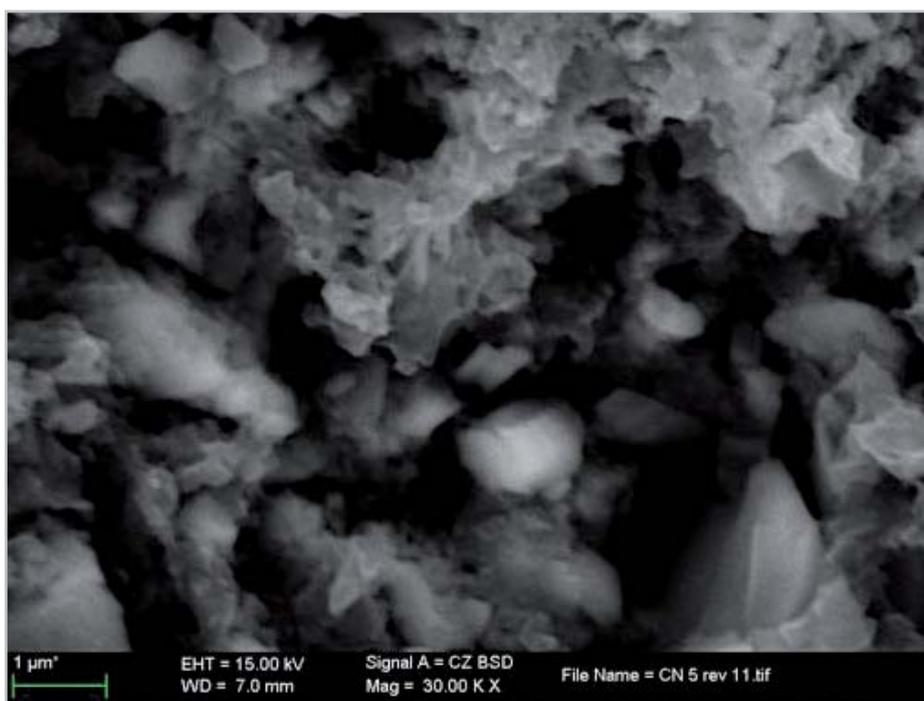
Dentro de este film se aprecia un cristal mayor de portlandita exhibiendo su característica forma hexagonal. Se observan otros cristales de portlandita menores, algunos de ellos completamente envueltos en el film (área inferior derecha).

La imagen B, tomada en el límite de los 60 minutos, es especialmente interesante puesto que muestra en detalle el proceso de densificación de la masa geliforme que conforma el film. Las partículas botroidales individuales parecen conectarse inicialmente formando cadenas o pequeños agregados. Al evolucionar se unen mediante la generación de crecimientos columnares con morfología arborescente que funcionan a modo de interconectores entre las cadenas y los agregados de partículas botroidales y partículas aisladas de la misma morfología. En este proceso de densificación y crecimiento en superficie del film, el resto de tipologías cristalinas (incluyendo los partículas cristalinas que componen a los pigmentos) quedan englobadas dentro de este "film-gel".

Durante estos primeros 60 minutos, la transformación morfológica de las partículas constitutivas del film es muy importante, al igual que su crecimiento, en términos de superficie y densidad. No obstante, los cristales de portlandita observados no presentan el grado suficiente de transformación y disolución que justifique la formación de esa masa geliforme.



A



B

Figura 100. Imagen de electrones retrodispersados (BS). Densificación del film geliforme a 60 minutos de la ejecución de la pintura.

AIRE

FILM PICTÓRICO	★
REENLUCIDO	

La imagen de la figura 101 muestra la imagen, a 20.210x, de un cristal prismático de portlandita en fase de disolución y transformación. La exfoliación del prisma en cristales planares y la fragmentación y deformación de la base del prisma son transformaciones relacionadas con la reacción de carbonatación, en una fase más avanzada que en los intervalos anteriores. La cara hexagonal del prisma (001) permite ver la disolución y transformación del propio cristal planar aún unido al gran cristal prismático. Se puede apreciar la presencia de nanocristales en las caras laterales del prisma y también sobre la cara plana.

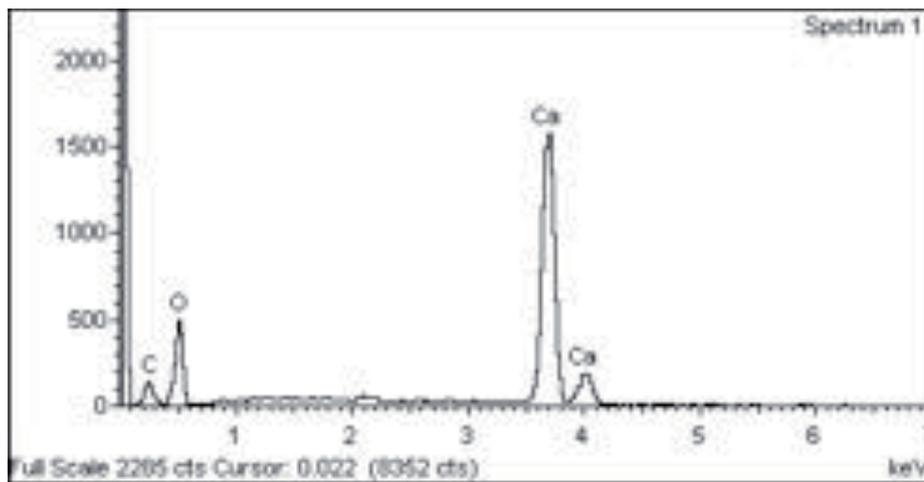
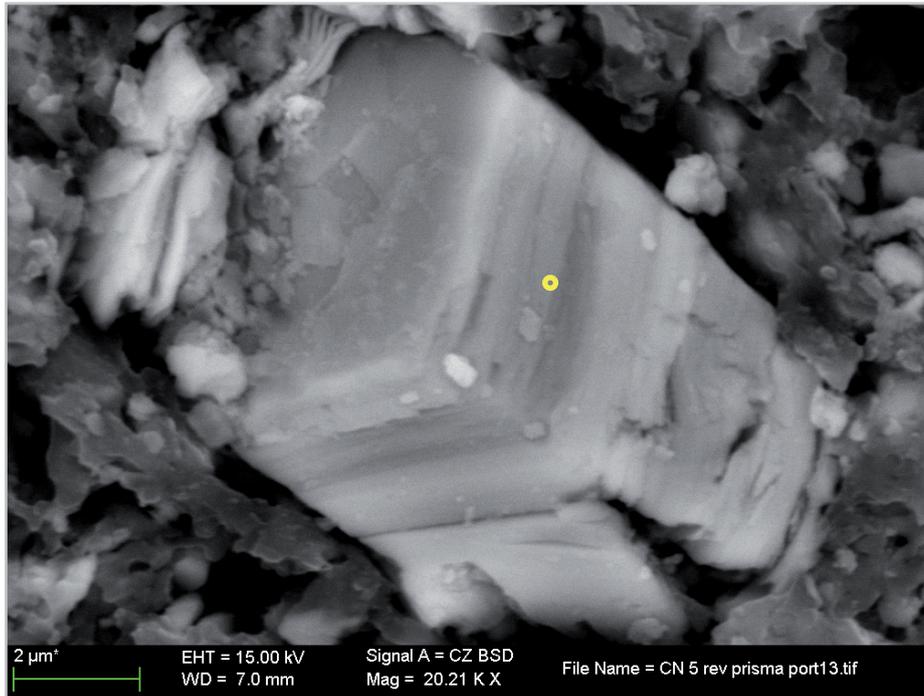
En la parte superior de la imagen y a la izquierda, se aprecian otros cristales de portlandita -en blanco-. Se observa un prisma menor en una fase de disolución y transformación más avanzada en la que la exfoliación está casi completada y se pueden apreciar los cristales laminares superpuestos a modo de acordeón. Rodeando al cristal prismático, se observan partículas de morfología botroidal (gris oscuro) que parecen unirse entre sí y englobar al resto de partículas presentes en la muestra.

Sobre esta muestra se ha realizado un análisis unipuntual sobre el cristal de portlandita, del que se ha obtenido su correspondiente espectro y los valores en peso atómico (tabla adjunta al espectro). La caracterización del cristal prismático mediante su análisis morfológico es sencilla, teniendo en cuenta que el material que conforma la muestra es conocido. No obstante, el análisis de su peso atómico son permite valorar la fase incipiente de carbonatación del cristal de portlandita, cuya fórmula $\text{Ca}(\text{OH})_2$ no incluye el elemento carbono (C), pero presente en el análisis semicuantitativo.

En la siguiente tabla se muestra la relación entre el calcio (Ca) y el oxígeno (O) para cada uno de los compuestos. La relación que se observa sobre el cristal de portlandita está próxima a la relación de su formulación. La presencia de carbono (C) es indicativa del incipiente proceso de carbonatación que no justifica el gran número y el volumen de las partículas de carbonato cálcico de textura geliforme presentes en la muestra. La morfología de estas partículas -xenomorfa- tampoco es coincidente con la morfología de las partículas derivadas de la disolución de la portlandita, que deberían ser subeuhedrales o euhedrales.

PESO MOLECULAR (gr)	Ca (40)	O (16)	H (1)	C (12)	RELACIÓN Ca/O
$\text{Ca}(\text{OH})_2$ /hidróxido de calcio/portlandita	40	32	2		1,25
CaCO_3 /carbonato cálcico/calcita y polimorfos	40	48		12	0,83

Tabla 7. Peso molecular de los compuestos hidróxido de calcio y carbonato cálcico. Relación entre Ca/O para cada uno de ellos.



ELEMENTO	%PESO ATOMICO	Relación Ca/O
C	4,99	1,033383
O	46,73	
Ca	48,29	

Figura 101. Imagen de electrones retrodispersados(BS). Cristal prismático de portlandita en proceso de disolución. Mediante análisis EDS multipunto se obtiene el espectro y el análisis SEM-EDS semicuantitativo expresado en peso atómico según muestra la tabla adjunta.

6.3.6. Intervalo 6: 2 horas.

AIRE

FILM PICTÓRICO



REENLUCIDO

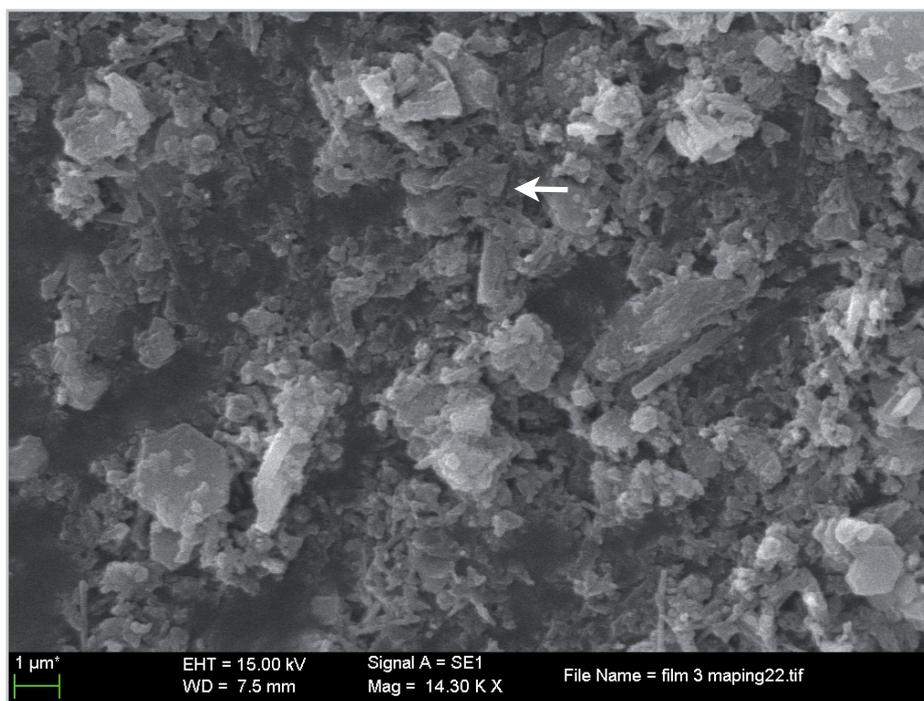


La figura 102 imagen A, imagen de electrones secundarios (SE) tomada a 14.300x en (localizador blanco), muestra el aspecto del film invertido (reverso), mostrando la zona en contacto con el *reenlucido*.

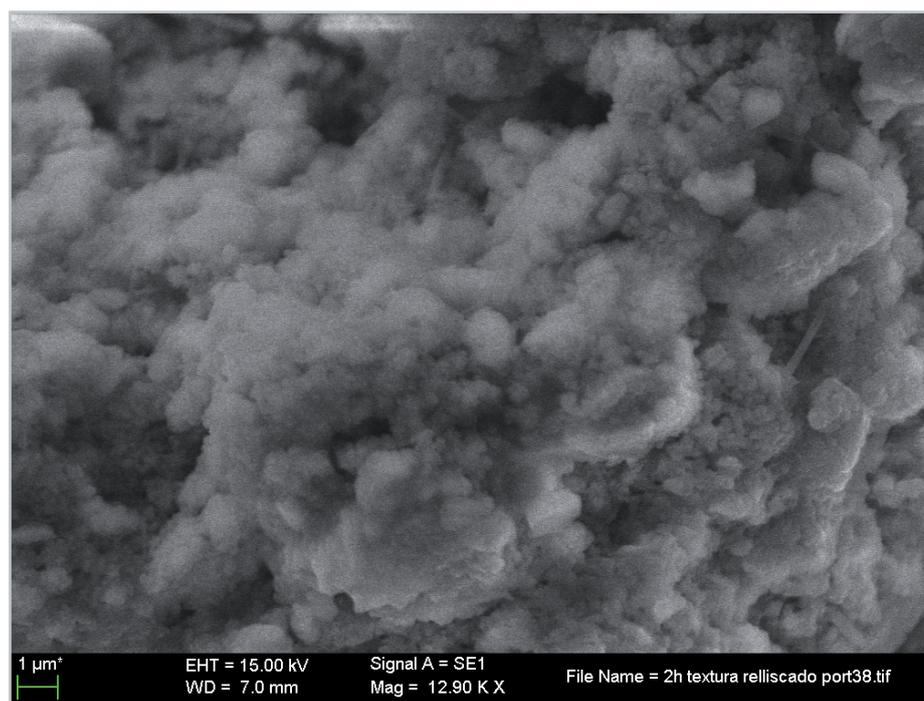
Se observan un gran número de cristales aciculares dispersos, cristales de portlandita hexagonales de mayor tamaño (1-2 micras) en proceso de transformación y disolución, agregados de cristales de portlandita menores en disposición de castillo de naipes y nanocristales de morfología subeuhédrica y euhédrica.

En segundo plano, se aprecia alguna partícula de morfología anhedral y de aspecto escamoso, que podría ser una partícula botroidal del film superficial evolucionada (flecha blanca).

La imagen B, imagen de electrones secundarios (SE) tomada a 12.900x (localizador negro), muestra el aspecto superficial del *reenlucido*. Se puede apreciar la diferencia textural de esta superficie respecto a la superficie del film. Se observan cristales planares de portlandita recubiertos por nanocristales de morfología subeuhedral. Estos cristales se agrupan formando agregados cristalinos. Diseminado por la muestra se puede apreciar algún cristal acicular.



A



B

Figura 102 . Imágenes de electrones secundarios (SE). A Imagen de la parte interior del film. B imagen de la superficie del reenlucido. Ambas tomadas a las 2 horas de la ejecución de la pintura al fresco. La diferencia en la textura cristalina es significativa.

6.3.7. Intervalo 7: 3 horas.



La figura 104 imagen A, a 2.660x (localizador blanco) y la B, a 10.570x (localizador línea negra), pertenecen a la superficie del film.

La imagen A nos permite ver la textura geliforme y continua del film. Las partículas diseminadas por encima del film y el portamuestras se han desprendido de la parte interna del film superficial que está en contacto con el *reenlucido*.

La imagen B muestra un fragmento del film dispuesto en sección oblicua. Esta posición permite observar la superficie del film (a la derecha de la línea punteada en negro, en gris oscuro) y zona de contacto interior con el *reenlucido* (a la izquierda de la línea punteada en negro). La observación del film permite apreciar un aumento importante en la densidad de éste. La primera evidencia de la presencia del film no se aprecia hasta el intervalo de 15 minutos. A las 3 horas, no sólo se ha densificado sino que tiene tal rigidez que permite su manipulación sin perder cohesión. Si esto no fuese así la posición de esta muestra no sería viable. La superficie del film presenta textura geliforme y aspecto continuo y ondulado. Destaca el hecho que se puede observar una incipiente red microporosa.

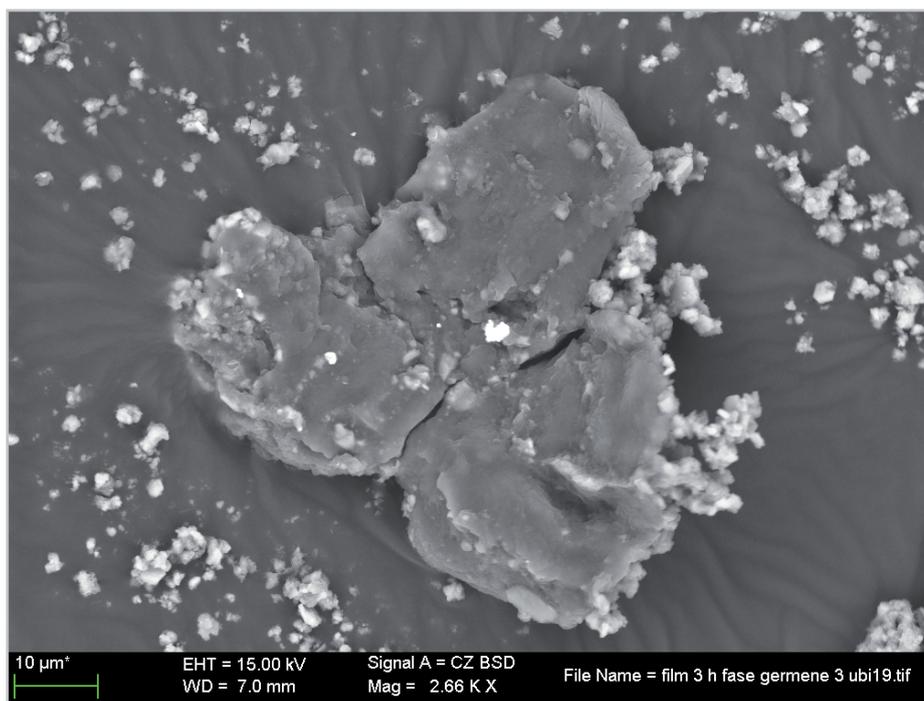
Por debajo del film, se observan una gran cantidad de cristales euahedrales y subeuahedrales, distinguiéndose además algunos cristales aciculares. Todos ellos parecen estar rodeados de nanocristales, que ocuparían el espacio intracristalino. La partícula cristalina (flecha negra) que accidentalmente se ha dispuesto sobre el film superficial, responde a la descripción óptica de un cristal de crecimiento en estructura en sectores a partir de un proceso de nucleación heterogénea. Se ha observado un cristal similar -en fase menos evolucionada- en el intervalo 1/agua de cal/ imagen E.

Se remarca el hecho que a partir de este intervalo se inicia la fase dentro del periodo de fresco en que las posibilidades técnico-pictóricas empiezan a ser buenas (figura 103).

GRAFICA INSPECCIÓN VISUAL SOBRE EVOLUCIÓN TÉCNICA DEL PINTADO EN EL PERIODO DE 24 H



Figura 103. Cuadro de inspección visual sobre la evolución técnico-pictórica en el periodo de 24 horas y su correspondiente gráfica.



A



B

Figura 104. Imágenes de electrones retrodispersados (BS). Textura del film a 3 horas de la ejecución de la pintura al fresco.

La figura 105 es el mapa de elementos químicos de la figura 104 imagen (B). La posición vertical de la muestra no favorece la detección de elementos que están presentes en menor intensidad.

Es especialmente interesante la disposición del elemento magnesio (Mg). Si se observa con detenimiento, este se sitúa en la parte inferior en contacto con el reenlucido. Su presencia localizada únicamente en este área se debe a que gran parte de los cristales presentes sobre el *reenlucido* ya vienen en el saco, son heredados. Es decir, no son precipitados o nucleaciones cristalinas generadas una vez puesto en obra el material. Son cristales que ya están en la cal en pasta antes de su uso.

No obstante, los cristales precipitados o generados por nucleación en el seno del gel no tiene magnesio en composición, son carbonatos cálcicos puros.

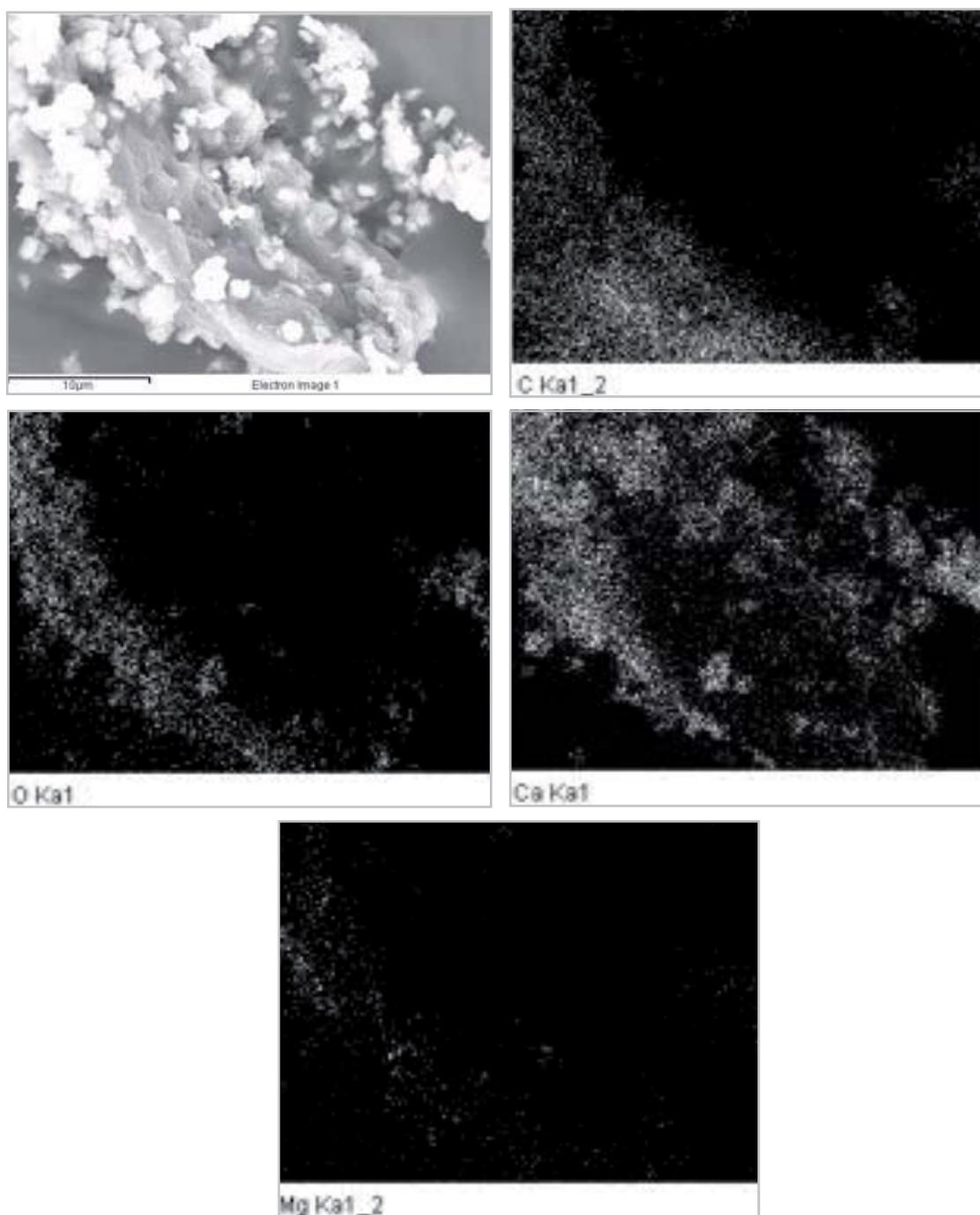


Figura 105. Imagen de rayos X- mapa de elementos-. Film-gel a las 3 horas de ejecución de la pintura al fresco. La presencia de Mg por debajo del film indica que el carbonato cálcico que conforma el film no proviene de partículas previas, si no que es un precipitación.

6.3.8. Intervalo 8: 11h horas.



La figura 106 muestra dos imágenes tomada en electrones retrodispersados (BS).

La imagen A, a 4.000x (localizador línea negra) permite observar el corte estratigráfico desde la superficie exterior hasta varias micras dentro del *reenlucido*.

La parte superior (el film) presenta morfología geliforme más gruesa y nodulosa que recubre todo el conjunto cristalino dispuesto por debajo, englobando los cristales casi por completo. Esta capa de gel superficial se adapta a la forma del agregado microcristalino subyacente como una fina epidermis. Se observa que este film presenta una red porosa más o menos homogénea.

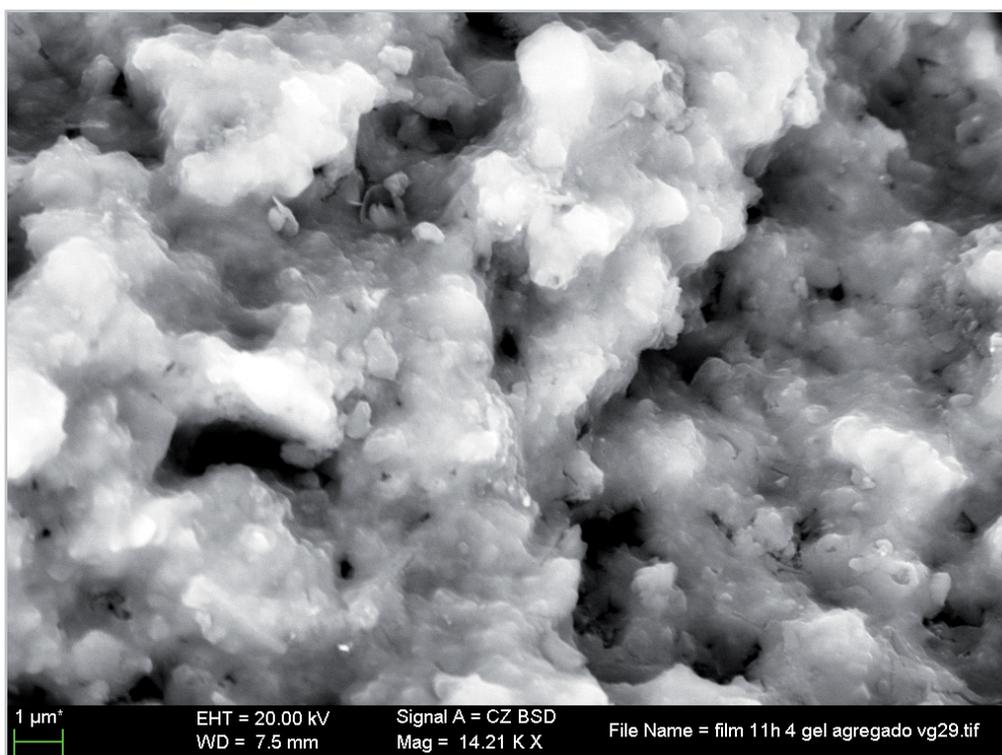
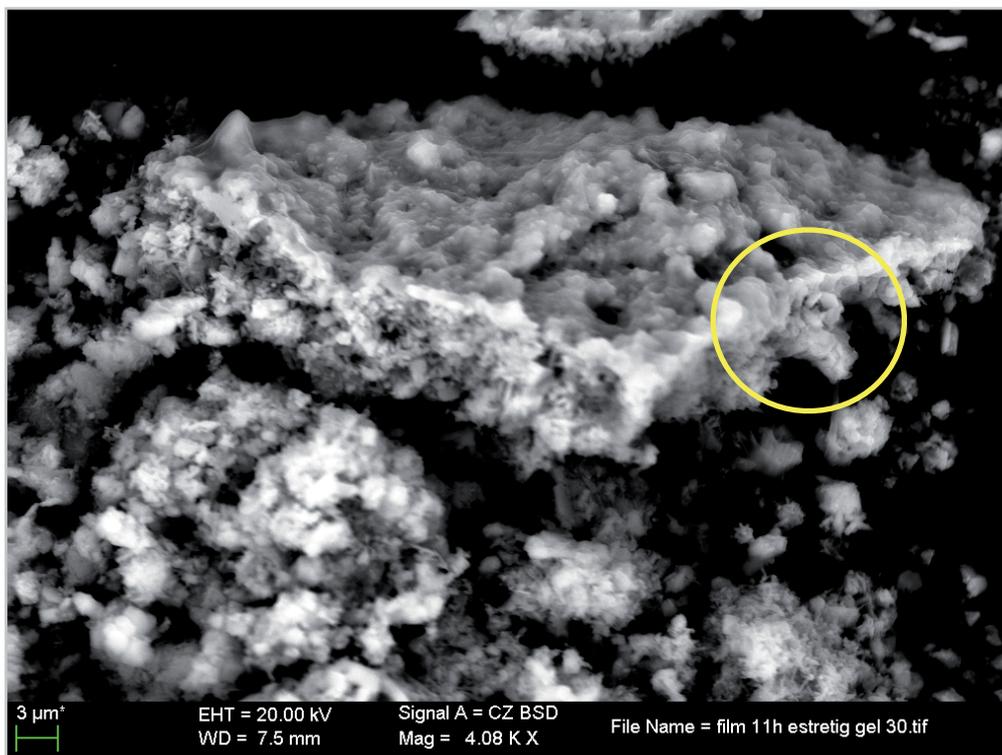
Por debajo de la capa de gel se puede apreciar la gran cantidad de cristales euhédricos de varias tipologías. Estos se disponen de manera que la red porosa es mucho más abierta y heterogénea que la red porosa del gel en superficie.

Se remarca el hecho que a partir de este intervalo se inicia la fase dentro del periodo de fresco en la que se considera que la superficie presenta las mejores prestaciones para la ejecución de la técnica pictórica al fresco, que se inicia a las 11 horas y finaliza a las 16-20 horas.

El área dentro del círculo amarillo será analizada en detenimiento en la siguiente figura.

La imagen B, a 14.210x, es un detalle de la superficie del film. En ella se puede apreciar la transformación progresiva del gel superficial. Éste se va poligonizando y adquiriendo una morfología rugosa y granuda. Se observa la presencia de una red microporosa de tamaños en torno a la micra. También se puede apreciar un conjunto de nanoporos.

Figura 106. Imágenes tomada en electrones retrodispersados (BS) Textura del film-gel superficial a las 11h de su ejecución.



La figura 108 muestra dos imágenes tomadas en electrones retrodispersados (BS).

La imagen A, x 17.870, corresponde a la zona dentro del círculo amarillo comentada en la figura anterior.

Esta imagen permite observar en detalle el límite entre el plano exterior e interior del film. El gel superficial es continuo y presenta un aspecto denso y rugoso. Por debajo se observan agregados de cristales euhédricos, algunos son laminares, otros son prismáticos tabulares. Se observa además agregados de cristales que se dispone en forma de columna¹⁰⁷, indicando un crecimiento hacia abajo, suspendido bajo la capa de gel. Estas estructuras en forma de columna colgante de la superficie recuerdan a fenómenos observados en la naturaleza. Esta tipología de crecimientos -en forma de columnas colgantes- se ha observado que se desarrollan tras la formación y el evolución de láminas superficiales de carbonatos en ambientes lacustres de tipo kárstico. Esta tipología de crecimiento se ha denominado “calcita flotante”¹⁰⁸ (Pomar, Ginés, Ginés et alii, 1976).

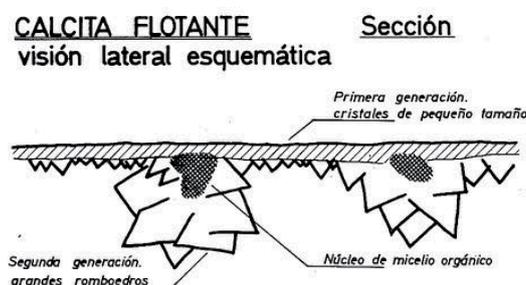
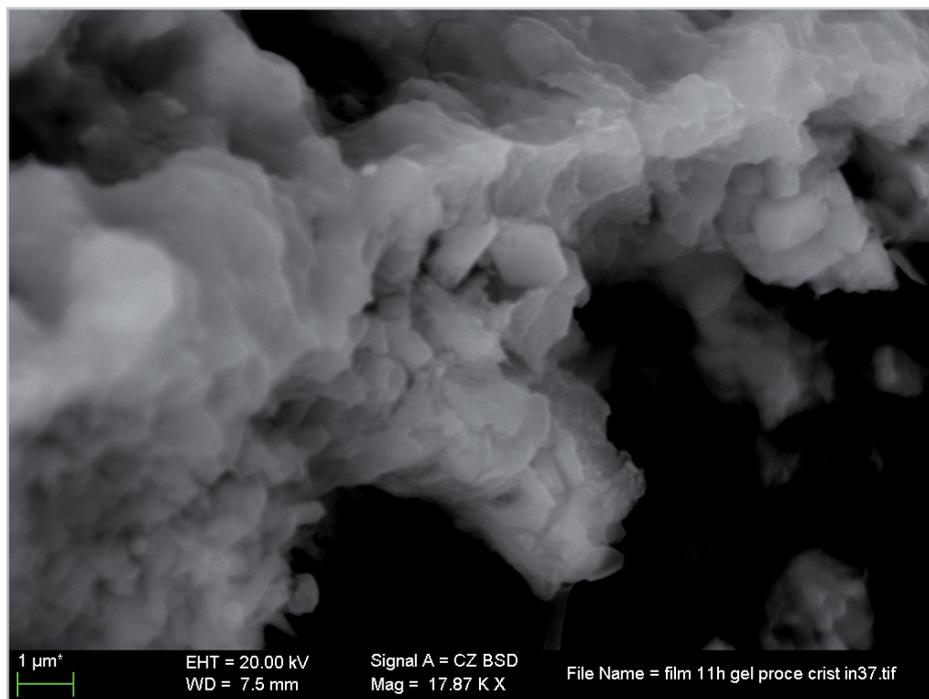


Figura 107. Croquis de formación de la calcita calcita flotante -escala 100 micras- (Pomar, Ginés, Ginés et alii, 1975).

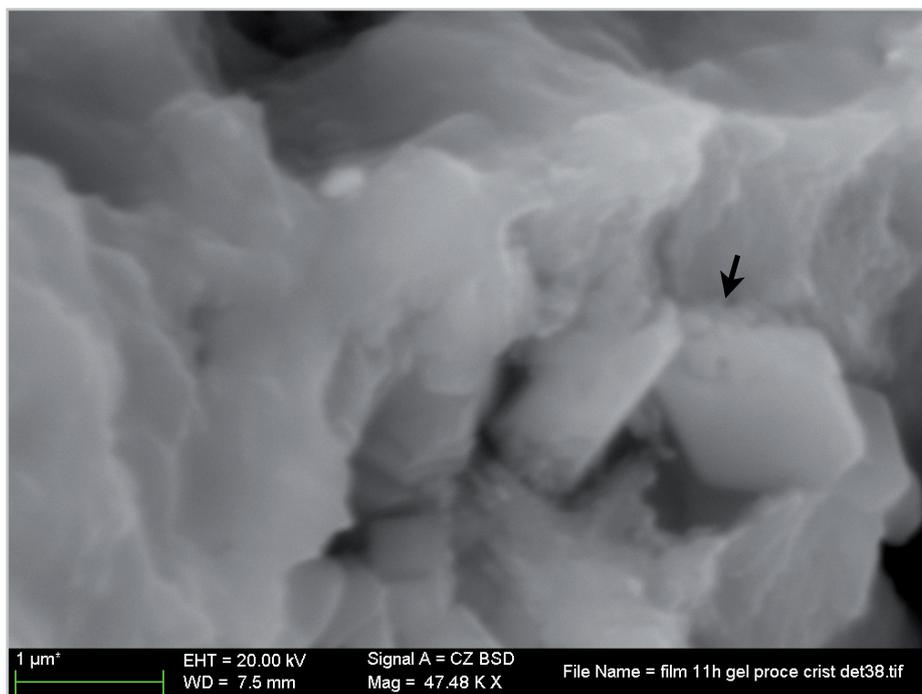
La imagen B, a 47.000x, muestra en detalle la base de estos agregados columnares. Los cristales que componen el agregado columnar presentan diferentes formas y hábitos cristalinos. Algunos tienen una disposición en castillo de naipes (flecha negra). En el agregado columnar del fondo los cristales son de tipo romboédrico y tienen una orientación radial entorno a un eje de crecimiento o agregación perpendicular a la superficie.

¹⁰⁷ Recursos en red. Pomar, Ginés, Gines et alii 1976, pág. 5. Consultado el 20/09/2015.

¹⁰⁸ La calcita flotante está formada por finas laminillas de color blanco, suspendidas en la superficie del agua por tensión superficial.



A



B

Figura 108. Imágenes en electrones retrodispersados (BS). Detalle de la superficie externa del film-gel de aspecto geliforme y su parte interior.

La figura 110 muestra dos imágenes tomadas en electrones retrodispersados (BS).

La imagen A, tomada a 45.540x, muestra la superficie interna del gel, en contacto con el *reenlucido*.

En este punto de la investigación y teniendo en cuenta los resultados obtenidos mediante POM, resulta evidente que la masa de aspecto nebuloso que parecía recubrir el conjunto de cristales se corresponde con este film de aspecto geliforme que se va densificando en el transcurso de las horas. Las imágenes obtenidas a SEM-EDS muestran que en la interfase entre el gel y el enlucido tiene lugar una evolución cristalina diferente.

En la zona central se observan cristales de calcita de hábito escalenoédrico, en la parte inferior izquierda se ve algún cristal hexagonal de portlandita. Sobre estos cristales primarios, se produce la formación de una generación de cristales secundarios, algunos crecen sobre la superficie de los primarios. Pero los más significativos son los cristales aciculares que ocupan los espacios intracristalinos, con tendencia a formar agregados radiales en abanico y/o estrellados. Estos seguramente proviene de la desagregación de los apilamientos de esferulitos laminares observados en POM (figura 109 imagen a).

La imagen B, tomada a 11.070x, muestra un cristal de crecimiento en estructura sectorial (cristal damero) en proceso de evolución. Este cristal es coincidente con los cristales observados en los intervalos 8-12 horas estudiados en POM (figura 109 imagen b y c).

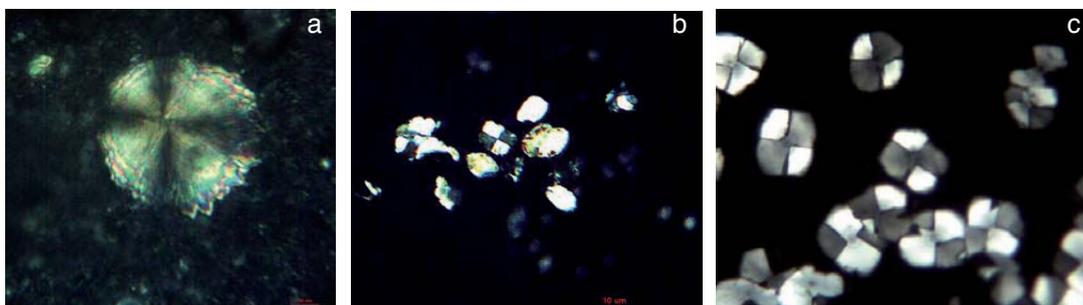
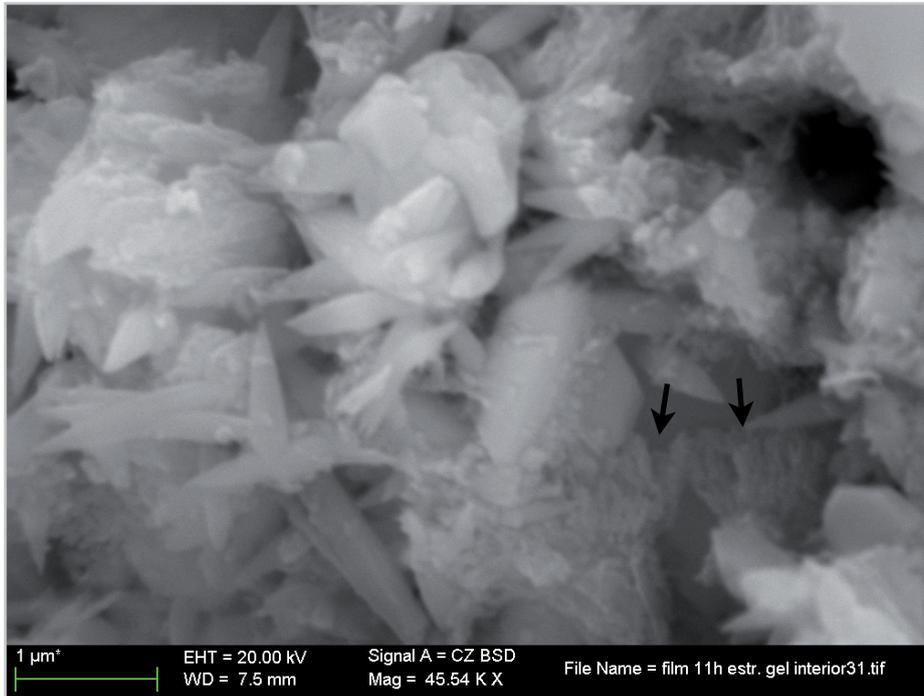
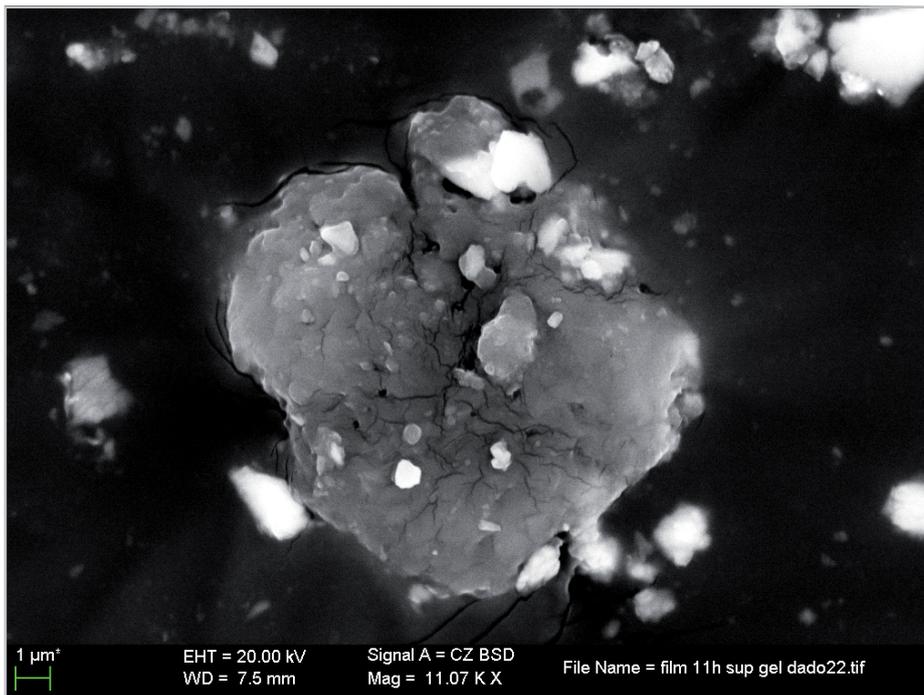


Figura 109, a (x400 XP) muestra un apilamiento de esferulitos planares en proceso de desagregación incipiente (11 horas tras la ejecución de la pintura). Las imágenes b y c (ambas en XP y a x100 y x400 respectivamente) muestran el desarrollo de los cristales de crecimiento en estructura sectorial, mostrando b el aspecto de esta tipología cristalina a las 11 h tras la ejecución del enlucido y c la imagen de su evolución entre 1-15 días tras la ejecución.



A



B

Figura 110. Imágenes de electrones retrodispersados (BS). Film-gel tras 11 horas de la ejecución de la pintura al fresco. A, muestra la presencia de cristales escalenoédricos y cristales aciculares intersticiales. Se observan fragmentos de cristales esferulíticos radiales adheridos a la masa cristalina. La imagen B, muestra el desarrollo de un cristal de crecimiento en estructura sectorial (cristal damero).