

Uso de la huella instrumental espectrofotométrica para evaluar muestras aptas en la fabricación de cal

María Gracia Bagur-González (1,2), Giuseppe Cultrone (3), Salvador Morales Ruano (2,3*)

(1) Departamento de Química Analítica. Facultad de Ciencias, Universidad de Granada, 18071, Granada (España)

(2) Instituto Andaluz de Ciencias de la Tierra. Universidad de Granada-Consejo Superior de Investigaciones Científicas, 18100 Armilla-Granada (España)

(3) Departamento de Mineralogía y Petrología. Facultad de Ciencias, Universidad de Granada, 18071, Granada (España)

* corresponding author: smorales@ugr.es

Palabras Clave: cal, espectrofotómetro, huella instrumental. **Key Words:** lime, spectrophotometer, instrumental fingerprint.

INTRODUCCION

De los numerosos afloramientos calizos, con contenidos arcilloso y síliceo variable, que aparecen en Granada (y en general en Andalucía), para este trabajo se han seleccionado muestras de materias primas a priori aptas para la fabricación de cales procedentes de cuatro zonas de la provincia de Granada, partiendo del trabajo de Rodríguez Ávila (1912), en el cual sobre la base del índice hidraulicidad y del contenido en arcillas, identificaba un conjunto de afloramientos que, al menos preliminarmente, reunían las características adecuadas para su utilización como materia prima para la obtención de cales hidráulicas naturales. En concreto, los materiales utilizados proceden de afloramientos de calizas, calizas síliceas, margocalizas o margas de Sierra Elvira, Montefrío y Calicasas (Zonas Externas, Cordilleras Béticas), de edades diferentes (Sierra Elvira, Jurásico; Montefrío, Cretácico Superior-Paleógeno; Calicasas: Neógeno -Instituto Geológico y Minero de España, 1988a, 1988b, 1992-). Los detalles sobre estos materiales han sido descritos en trabajos previos (Morales et al. (2022), Parra-Fernández et al. (2024)).

El espectrofotómetro es un instrumento que se usa comúnmente para la determinación del color de los materiales. Este equipo, que aporta valores diferenciales respecto a otras técnicas de estudio como son el hecho de ser portátil, rápido en la obtención de datos y no destructivo, permite obtener el espectro de reflectancia de las muestras en un intervalo de longitudes de onda comprendido entre 360 y 740 nm. De acuerdo con Cultrone et al. (2005), habitualmente los colores son expresados mediante los sistemas CIELab (que utiliza los valores $L^*a^*b^*$) o CIELCh (que utiliza los parámetros $L^*C^*h^*$). En este trabajo, puesto que apenas se observan diferencias de color entre los materiales estudiados, se propone abordar el problema por una vía diferente, consistente en trabajar con los valores del espectro completo obtenido del espectrofotómetro, que se puede considerar como la huella instrumental de cada muestra analizada, combinado con la aplicación de técnicas quimiométricas que permitan distinguir agrupamientos naturales de muestras.

METODOLOGÍA

Para este trabajo se han utilizado 55 muestras procedentes de los afloramientos de Sierra Elvira, Montefrío y Calicasas. Estas muestras han sido asignadas a un tipo de cal hidráulica natural (NHL-2, NHL-3.5, NHL-5, en los que los números se refieren a su resistencia a la compresión en MPa a los 28 días), de cemento natural o a materiales inadecuados para la producción de este tipo de cales, de acuerdo con Parra-Fernández et al. (2024). Las muestras fueron analizadas mediante un espectrofotómetro Konica Minolta CM-700d. Para el tratamiento quimiométrico de los datos se ha utilizado el paquete informático PLS_Toolbox® en entorno MATLAB®.

RESULTADOS Y DISCUSION

Con los datos obtenidos del espectrofotómetro, tras ensayar con varios algoritmos para el preprocesado de datos espectrales, los mejores resultados se obtuvieron con la aplicación de un suavizado sobre cada huella instrumental usando un filtro de Savitzky-Golay (primera derivada y ajuste polinómico de segundo orden). Esto dio lugar a la generación de una matriz preprocesada de las 55 muestras con 39 valores de longitudes de onda (360-720 nm, cada 10 nm). Dicha matriz se utilizó como base para realizar el estudio quimiométrico. Tras su autoescalado, se aplicaron métodos de reconocimiento de pautas no supervisados para observar el agrupamiento natural de las muestras, con independencia del tipo de muestra en función de las litologías. El Análisis Jerárquico de Clusters (HCA) se realizó

utilizando como distancia de medida la de Mahalanobis y como criterio de aglomeración el método de Ward. Utilizando como criterio interno de aglomeración dos tercios de la distancia máxima obtenida en la aglomeración ($D_{\text{máxima}}$), se observaron tres agrupamientos. De ellos, un grupo contiene mayoritariamente las muestras que, de acuerdo con Parra-Fernández (2024), pertenecerían a alguno de los tipos de NHL definidos en dicho trabajo. Los otros dos grupos contienen muestras con bajo contenido en CaO, muestras con bajo índice de cementación y algún cemento natural, por lo que no son susceptibles de ser utilizadas para la fabricación de cales. El análisis de componentes principales (PCA) indicó que cuatro componentes explican el 96,59% de la varianza acumulada del modelo. Atendiendo a los *scores* recibidos para las dos primeras componentes (que explican un porcentaje de varianza total igual a 77,20%) se observa la aparición de tres grupos, de características generales similares a los *clusters* obtenidos en el HCA. Considerando a continuación sólo las muestras del grupo apto para la fabricación de cales hidráulicas naturales, se procedió a realizar un nuevo reconocimiento de pautas no supervisadas, utilizando los mismos criterios para la distancia y aglomeración descritos anteriormente. Mediante el HCA se observó la aparición de dos agrupamientos. En este caso, un grupo contiene mayoritariamente las muestras que, de acuerdo con Parra-Fernández et al. (2024), pertenecerían a los tipos NHL-3.5 y NHL-5, mientras que el otro grupo contiene principalmente muestras caracterizadas como NHL-2 o aglomerante natural con elevada hidraulicidad. El análisis de PCA indicó que cuatro componentes explican el 96,18% de la varianza acumulada del modelo. Atendiendo a los *scores* recibidos para las dos primeras componentes (que explican un porcentaje de varianza total igual a 73,75%) se observa la aparición de dos agrupamientos, de nuevo, de características generales similares a los *clusters* obtenidos en el HCA.

CONCLUSIÓN

Con el procedimiento expuesto anteriormente, se pone de manifiesto que, mediante el uso combinado de un analizador portátil (como es el espectrofotómetro) y la aplicación de técnicas quimiométricas a las huellas instrumentales, permite distinguir en primer lugar entre muestras aptas y no aptas para la fabricación de cales hidráulicas naturales y, a continuación, dentro de las muestras aptas, entre muestras con NHL-2 y NHL-3.5, y muestras con NHL-5, convirtiendo este procedimiento en una herramienta muy útil como método de *screening*.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo se ha realizado con muestras tomadas para el proyecto de investigación PID2020-119838RA-100 de la Agencia Estatal de Investigación y del Ministerio de Ciencia, Innovación e Universidad. Anna Arizzi y Clara Parra Fernández participaron también en la toma de muestras y aportaron sus sugerencias para este trabajo.

REFERENCIAS

- Cultrone, G., Cazalla, O., Rodríguez, C., de la Torre, M.J., Sebastián, E. (2005) Técnicas no destructivas aplicadas a la conservación del patrimonio arquitectónico. Colorimetría. Boletín del Instituto Andaluz de Patrimonio Histórico, **53**, 6-10
- Instituto Geológico y Minero de España (1988a): Mapa geológico de España. Escala 1:50.000. Hoja 1009/19-41. Granada. DL: M-30.451 <https://info.igme.es/cartografiadigital/geologica/Magna50Hoja.aspx?Id=1009> [consulta: 29 octubre 2024].
- Instituto Geológico y Minero de España (1988b): Mapa geológico de España. Escala 1:50.000. Hoja 1008/18-41. Montefrío. DL: M-30.452 <https://info.igme.es/cartografiadigital/geologica/Magna50Hoja.aspx?Id=1008> [consulta: 29 octubre 2024].
- Instituto Geológico y Minero de España (1992): Mapa geológico de España. Escala 1:50.000. Hoja 990/18-40. Alcalá la Rea. DL: M-10.720-1992. <https://info.igme.es/cartografiadigital/geologica/Magna50Hoja.aspx?Id=990> [consulta: 29 octubre 2024].
- Morales Ruano, S., Arizzi, A., Cultrone, G., Parra-Fernández, C., Bagur González, M.G. (2022) Geoquímica de niveles carbonatados de la provincia de Granada utilizables para la fabricación de cal hidráulica natural: datos preliminares. Macla: Revista de la Sociedad Española de Mineralogía, **26**, 132-133
- Parra-Fernández, C., Arizzi, A., Secco, M., Cultrone, G. (2024): The manufacture of natural hydraulic limes: Influence of raw materials' composition, calcination and slaking in the crystal-chemical properties of binders. Cement and Concrete Research, **185**, 107631. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2024.107631>
- Rodríguez Ávila, M. (1912): Investigaciones analíticas sobre cales hidráulicas de la provincia de Granada. Congreso de la Asociación Española para el Progreso de la Ciencia. Sección 3º Ciencias Físico Químicas, 19-32.