

# CARACTERIZACIÓN Y ESTUDIOS DE DETERIORO/CONSERVACIÓN DE MATERIALES PÉTREOS EN MONUMENTOS HISTÓRICOS

González Sánchez, M.<sup>1,2\*</sup>; Iñigo Iñigo, A.C.<sup>1,2◊</sup>; García Sánchez, A.<sup>1,2</sup>; García Talegón, J.<sup>1,3<sup>n</sup></sup>; Molina, E.<sup>1,3</sup>; Vicente Tavera, S.<sup>1,4</sup>; Rives, V.<sup>1,5</sup>

<sup>1</sup> Unidad Asociada «Química del Estado Sólido».

<sup>2</sup> IRNASA (CSIC), Cordel de Merinas, 40-52, 37008, Salamanca.

<sup>3</sup> Dpto. Geología. Universidad de Salamanca.

<sup>4</sup> Dpto. Estadística. Universidad de Salamanca.

<sup>5</sup> Dpto. Química Inorgánica. Universidad de Salamanca

\* [a2866@aida.usal.es](mailto:a2866@aida.usal.es)

◊ [adolfo@usal.es](mailto:adolfo@usal.es)

<sup>n</sup> [talegon@usal.es](mailto:talegon@usal.es)

## INTRODUCCIÓN

La Unidad Asociada «Química del Estado Sólido» se constituyó entre el IRNASA (CSIC) y la Universidad de Salamanca en Julio de 1996 y su campo de investigación es la conservación del Patrimonio histórico-artístico construido en piedra, estudiando su alteración y conservación.

El proceso de alteración de un material pétreo depende de sus características intrínsecas (composición, textura, estructura, etc.) y de factores externos (RIVES, V; VICENTE, M.A., 1993). La composición o naturaleza de cada roca (química y mineralógica) determina en gran parte su comportamiento frente a las agresiones de tipo físico o químico. La textura y estructura vienen dadas por el tamaño de grano, la porosidad (el tamaño de poro y su distribución) y el grado de cementación, entre otros factores, y de ellos depende la resistencia de la roca frente a agresiones como las heladas (gelifracción), cristalización de sales, etc.; así como, la velocidad de absorción de líquidos y de secado, etc. (BENAVENTE, D. *et al.*, 2003).

En un edificio de interés histórico-artístico, los factores externos actúan todos al mismo tiempo con mayor o menor intensidad en los procesos de degradación. Los principales son:

- El viento, transporta partículas que actúan de abrasivo.
- Los cambios térmicos, generan un gradiente térmico entre las partes expuestas y no expuestas de los bloques de piedra, dada su baja conductividad térmica (IÑIGO, A.C.; VICENTE-TAVERA, S., 2002), provocando dilataciones localizadas, que en materiales heterogéneos (granitos) dan lugar a tensiones internas, que pueden provocar microfisuraciones.
- El agua, en si misma, actúa como transporte de contaminantes y como medio donde se desarrollan la mayor parte de las reacciones químicas, procesos fisicoquímicos y desarrollo de seres vivos.

- Los agentes biológicos, plantas superiores y microorganismos, inciden en la alteración y degradación de rocas, bien por acción directa de sus raíces o por la acción química de sustancias agresivas segregadas por los mismos o producidas en la descomposición de sus restos (DE LOS RÍOS, A. *et al.*, 2001).
- La acción antrópica genera la contaminación ambiental. En atmósferas de zonas industriales y urbanas, como consecuencia de las combustiones, aparecen dióxido de azufre y dióxido de carbono. El dióxido de azufre se transforma en sulfato de calcio y este puede precipitar en forma hidratada como yeso ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), aumentando su volumen específico del orden del 30 % y si dicha precipitación tiene lugar en los poros y grietas, produce el efecto «cuña» que incide fuertemente en los procesos de alteración y deterioro (**Figura 1**) (ROBERT, M. *et al.*, 1996). El dióxido de carbono acidifica el agua de lluvia, con el consiguiente aumento del poder disolvente de la misma frente a las rocas carbonatadas.
- La cristalización de sales es el fenómeno más generalizado y degradativo en los materiales pétreos (ARNOLD, A., 1996). Entre los iones que pueden precipitar como sales están:
  - a) Cloruros, abundantes en ambientes de influencia marina. De elevada higroscopicidad y gran movilidad, lo que les permite la penetración por los poros de la piedra, precipitando en el interior de los mismos (RIVAS, T. *et al.*, 2002).
  - b) Sulfatos, originados por la contaminación ambiental ( $\text{SO}_2$  ó  $\text{SO}_3$ ) o bien provenientes de sustancias disueltas por las aguas subsuperficiales y/o de escorrentía, o por la disolución de los cementos y monteras empleados en las edificaciones.
  - c) Fosfatos, debidos a los excrementos de aves, que son ricos en fósforo y azufre. Los fosfatos generan un pH básico en medio acuoso, provocando una acción degradante sobre las rocas ácidas, como las rocas silíceas.

## METODOLOGÍA

La Unidad Asociada ha establecido una metodología a seguir dentro de su campo de investigación, que ha dado numerosos frutos a lo largo de varios años de trabajo, aunque cabe resaltar, que cada estudio es único y en consecuencia, se pueden seguir unas pautas de actuación, pero la solución final va a ser diferente para cada caso.

Lo primero, es seleccionar un monumento «piloto» sobre el que se hará el estudio. Entre otros, se han estudiado las Catedrales de Ávila, Salamanca, Ciudad Rodrigo (Salamanca) y Zamora, las iglesias de San Julián (Salamanca) y El Salvador (Sevilla), y el Puente Romano de Salamanca. Posteriormente, se estudia el edificio, identificando los

distintos materiales pétreos empleados en su construcción, observando e identificando sus patologías, su comportamiento y su evolución. Por último, se recogen datos relativos a los parámetros indicadores de los diferentes micro ambientes presentes en edificio (datos meteorológicos y de contaminación atmosférica, de aguas de escorrentía y subsuperficiales).

En algunas ocasiones es preciso la toma de muestras en el propio monumento, solicitando los oportunos permisos a las autoridades competentes. Su tamaño dependerá de los requerimientos y de la disponibilidad. Lo más frecuente es tomar pequeñas escamas o placas, casi desprendidas, que sirven para estudiar los procesos de deterioro superficial sufridos a lo largo del tiempo (GARCÍA-TALEGÓN, J. *et al.*, 1999). En contadas ocasiones, se toman muestras de mayores proporciones de los monumentos en estado de restauración, que corresponden a bloques que van a ser retirados, para realizar sobre ellos una caracterización completa en el laboratorio.

A continuación, si es posible, se localizan, mediante la cartografía y estudios bibliográficos, las canteras, activas o abandonadas (históricas), de las que se extrajeron los materiales con los que está construido o restaurado el monumento. Cuando hay varias posibilidades y los datos bibliográficos no son concluyentes, se recurre a métodos estadísticos multivariantes, aplicados a los datos de caracterización química, para su identificación más probable. Estos métodos multivariantes se han puesto a punto en nuestro grupo de investigación, realizándose numerosos estudios, entre los cuales cabe destacar el análisis HJ-biplot, empleando el método de inercia (VICENTE TAVERA, S., 1992). Ejemplos de la aplicación de este método, son los trabajos realizado por GARCÍA-TALEGÓN, J. *et al.* (1999) y por IÑIGO, A.C. *et al.*, (2005) (**Figura 2**). En el trabajo de GARCÍA-TALEGÓN, J. *et al.* (1999) se determinó el origen (es decir, la posible cantera) de varias muestras de granito *s.l.* del Conjunto Catedralicio de Ávila, para lo cual se analizaron estadísticamente los resultados de los análisis químicos de elementos mayores y trazas. Así se obtuvieron clusters de asociaciones de muestras del edificio relacionadas con sus posibles canteras de extracción. Este método estadístico empleado es una herramienta muy útil para determinar el origen de la piedra situada en diferentes partes de un monumento.

Una vez identificada la procedencia de las rocas del monumento, se pueden emplear los materiales de estas canteras en intervenciones futuras, asegurando su compatibilidad química y física con el material original del edificio.

Una vez obtenido un volumen suficiente de material pétreo, de las canteras, o del propio monumento, se pasa a su caracterización, para lo cual se emplean una serie de estudios químicos, mineralógicos, petrofísicos, fisicomecánicos, etc., que se describen a continuación.

#### 1. Estudios químicos

Se analizan los elementos mayores y menores mediante emisión de Plasma ICP. Por otro lado, las concentraciones presentes en la roca de aniones de sales solubles empleadas en los envejecimientos artificiales

de cristalización de sales o encontradas en las muestras de los edificios piloto se determinan empleando un equipo de cromatografía iónica con supresión química.

## 2. Estudios mineralógicos

Se utilizan técnicas variadas de análisis mineralógico, como la microscopía óptica, la microscopía electrónica de barrido (SEM) con sistemas de análisis químico de energía dispersiva de rayos-X, la difracción de rayos-X y los análisis térmicos (ATD/TG).

## 3. Propiedades petrofísicas

Para determinar estas propiedades se efectúan ensayos sobre probetas de  $5 \times 5 \times 5 \text{ cm}^3$ , previamente secadas a  $60 \text{ °C}$  hasta pesada constante (se considera «pesada constante» cuando el valor registrado entre dos pesadas consecutivas efectuadas en un intervalo de 24 horas es inferior al 1 ‰). Estas son:

- Densidad real y aparente, Porosidad total accesible en agua, Porosidad libre en agua, y Coeficiente de absorción, determinados según Norma Francesa NF B10-503 (1973).
- Porosidad por porosimetría de mercurio.
- Microporosidad por adsorción de nitrógeno.
- Capacidad de Imbibición, según NORMAL 7/81.
- Permeabilidad al vapor de agua, siguiendo la norma RILEM II.2 (1980), ligeramente modificada, ya que se emplearon probetas prismáticas de  $5 \times 5 \text{ cm}^2$  de superficie y 1 cm de espesor.
- Coeficiente de absorción capilar, según NORMAL 11/85.
- Velocidad de propagación de ultrasonidos, propiedad determinada empleando un Ultrasonic Test BPV de SteinKamp.

## 4. Propiedades fisicomecánicas

Las propiedades fisicomecánicas, que normalmente se ensayan, son la resistencia a la compresión, la resistencia a la flexión y la resistencia a la tracción indirecta o Ensayo Brasileño, y se sigue la normativa vigente UNE.

## 5. Análisis en superficie

Los análisis de superficie se realizan mediante distintas técnicas y permiten obtener gran cantidad de información del estado del material. En todos los casos, los datos son tratados aplicando técnicas estadísticas multivariantes:

- Análisis del color, mediante un colorímetro para sólidos de MINOLTA modelo CR-310, empleando el sistema de color recomendado por la CIE (1976).
- Flujos energéticos. En los últimos años, la Unidad Asociada ha desarrollado un método de medida de flujos energéticos a través de materiales heterogéneos. Se emplean células de flujo energético EKO, modelo MF-130 (**Figura 3**). Este método aproxima los flujos energéticos de las células de medida, a los reales existentes en la superficie de los bloques de piedra, evitando la discontinuidad entre la célula de medida y la piedra con una interfase compuesta de silicona y óxido de zinc (**Figura 4**). Además, permite determinar gradientes de temperatura entre la superficie externa y distintos puntos a distintas profundidades en el interior de los bloques, por la presencia de termistores, modelo UNIDATA. La salida de datos de los sensores instalados está conectada a un sistema automático de recogida de datos STARLOG, de la casa UNIDATA, que los registra cada cuatro horas. La salida de los datos a un equipo informático permite su rápido y fácil manejo, así como su manipulación y tratamiento. Este sistema ha sido patentado con el número de publicación 2119694.

A la vista de las diferencias que muestra la caracterización de un material en estado fresco (tomado de la cantera) y ese mismo material en el monumento, se somete, a parte de los materiales de cantera, a una serie de ensayos de envejecimiento artificial en cámara de simulación, intentando reproducir las condiciones ambientales dominantes en la zona de estudio, con el fin de repetir los procesos y mecanismos que han dado lugar a las principales patologías observadas en el edificio. Estos ensayos se realizan empleando una cámara de simulación, marca ACS, modelo UY600. Los ciclos de envejecimiento más frecuentes en nuestra zona de estudio, con clima mediterráneo de tendencia continental y baja contaminación atmosférica son: Cristalización de sales, frío / calor, hielo / deshielo y ensayos combinados de éstos (**Figura 5**), para los cuales se siguen las recomendaciones de la RILEM V.5 a (1980) y los trabajos de TIANO, P.; PECCHIONI, E. (1990).

Una vez que está identificada la patología, se determina cual es el tipo de actuación más conveniente. Las actuaciones de conservación más habituales son: limpieza, consolidación, protección, y reposición. De esta forma se aplican una serie de tratamientos sobre materiales pétreos de cantera y/o previamente envejecidos, determinando su eficacia, durabilidad e idoneidad con el fin de establecer la metodología de conservación más adecuada para cada material en las condiciones ambientales en que está, o va a ser situado. En todos ellos se busca la mejora de las propiedades hídricas de las rocas, con el fin de disminuir la circulación de fluidos por el interior de su red poral, principal causa de alteración o deterioro, sin cambiar el aspecto

estético de su superficie estética (color) ni otras propiedades de las rocas.

Hay varios métodos de limpieza entre los que se encuentran: limpieza mecánica, agua atomizada, chorro de arena, agentes químicos, láser, desalación / cataplasmas de arcillas etc. De todos ellos los menos agresivos para sustratos pétreos son el láser y las cataplasmas de arcillas. Para el control de la desalación, empleando cataplasmas de arcillas, la Unidad Asociada ha patentado un método de extracción de las sales de las cataplasmas y de la roca original (número de publicación 2174741). La eficacia de los métodos de limpieza se analiza determinando las pérdidas de peso, las variaciones de las propiedades físicas, la morfología al microscopio electrónico de barrido, etc. (GARCÍA-TALEGÓN, J., 1995; IÑIGO, A.C., 1995; ESCUDERO-RAMÍREZ, C. *et al.*, 2002).

Dentro de los productos de consolidación los hay: orgánicos, inorgánicos y de naturaleza silico-orgánica. Los principales productos son derivados polisiloxánicos. Todos ellos deben mejorar las características de cohesión y adhesión entre los constituyentes de un material pétreo. De aquí, que su eficacia se controle midiendo la variación ponderal (aumento de peso), la resistencia mecánica a la compresión y la tracción, las propiedades petrofísicas, la velocidad de ultrasonidos, etc.

Los productos de protección son fundamentalmente hidrorrepelentes o hidrofugantes, siendo los polisiloxanos los más utilizados. Para controlar su eficacia, fundamentalmente se determina el ángulo de contacto, que da el grado de hidrorrepelencia, además de la variación ponderal (aumento de peso), las propiedades físicas, etc.

Por último, los materiales empleados en reposiciones deben ser de las mismas características o lo más similares posibles a las existentes en el monumento, sin ser incompatibles por su naturaleza, textura y estructura.

## **CONCLUSIONES**

El campo de investigación de la Unidad Asociada «Química del Estado Sólido» es el de la conservación del Patrimonio histórico-artístico construido en piedra y en todas sus actuaciones, la finalidad es poder dar propuestas racionales de intervención a los responsables de las administraciones públicas, empresas y técnicos en la materia, para contribuir a una mejor conservación del rico y variado patrimonio histórico existente en nuestro país.

En ella, se ha establecido una metodología a seguir que ha sido perfeccionada con el tiempo, con aparatos de mayor sensibilidad, precisión y versatilidad, dando numerosos frutos, entre los que podemos destacar dos patentes («Procedimiento de medida de flujos energéticos a través de materiales heterogéneos» y «Procedimiento de disolución de sales en rocas ornamentales mediante ultrasonidos») y un método de localización de canteras por aplicación de técnicas multivariantes, como el HJ-biplot, sobre los datos de análisis químicos de muestras de cantera y monumentos.

## AGRADECIMIENTOS

Junta de Castilla y León, proyecto CSI08/03  
Ministerio de Educación y Ciencia, proyectos MAT2004-04498 y  
CGL2004-07066-C02-02/BTE.

## BIBLIOGRAFÍA

ARNOLD, A., «Altération et conservation d'œuvres culturelles en matériaux poreux affectés par des sels», *7es journées d'études de la SFIC sur le dessalement des matériaux poreux*, SFIC (ed.), Poitiers, 1996, p. 3-20.

BENAVENTE, D., GARCÍA DEL CURA, M.A., ORDÓÑEZ, S., «Salt influence on evaporation from porous building rocks», *Construction and building materials*, 2003, 17, p. 113-117.

CIE (COMMISSION INTERNATIONALE DE L'ECLAIRAGE), «Recommendations on uniform colour spaces, colour difference equations, psychometrics colour terms», *Colorimetry*, París, 1976, 15, 2.

DE LOS RÍOS, A.; WIERZCHOS, J.; SOUZA-EGIPSY, V.; ASCASO, C., «Aplicación de diversas técnicas de microscopía en el estudio del biodeterioro de piedra monumental», *Science and Technology for the safeguard of Cultural Heritage in Mediterranean Basin*, Alcalá de Henares, 2001, p. 372.

ESCUDERO-RAMÍREZ, C.; BARRERA DEL BARRIO, M.; PÉREZ-DE ANDRÉS, C., «Studies and preservation techniques in monuments: the use of laser as a cleaning device», *Protection of the Cultural Heritage of the Mediterranean Cities*, GALAN E. Y ZEZZA F. ed., Sevilla, 2002, p. 299-305.

GARCÍA-TALEGÓN, J., *Paleoalteraciones y alteraciones actuales de rocas sílices: Implicaciones en el paisaje y su comportamiento como materiales de construcción*. Salamanca, 1995 [Tesis Doctoral inédita].

GARCÍA-TALEGÓN, J.; VICENTE, M.A.; MOLINA, E., «Deterioro de monumentos graníticos por cristalización de sales en ambiente urbano con baja contaminación», *Materiales de Construcción*, 1999, 253, p. 17-27.

GARCÍA-TALEGÓN, J.; VICENTE, M.A.; MOLINA, E.; VICENTE-TAVERA, S., «Determination of the origin and evolution of building stones as a function of their chemical composition using the inertia criterion based on a HJ-biplot», *Chemical Geology*, 1999, 153, p. 37-51.

IÑIGO, A.C., *Respuesta de rocas graníticas a procesos de envejecimiento acelerado y al tratamiento con productos básicos de conservación*, 1995 [Tesis Doctoral inédita].

IÑIGO, A.C.; RIVES, V.; TAPIA, M.; VICENTE-VILLADRÓN, J.L., «Monitored system for determining energy flows in granites under a continental climate», *Degradation and conservation of granitic rocks in monuments*, Vicente, M.A.; Delgado-Rodrigues, J.; Acevedo, J. (ed.), 1996, p. 153-159.

IÑIGO, A.C.; VICENTE-TAVERA, S., «Surface-inside (10 cm) thermal gradients in granitic rocks. Effect of environmental conditions», *Buil. Environ.*, 2002, 37, p. 101-108.

IÑIGO, A.C.; LÓPEZ-MORO, F.J.; VICENTE-TAVERA, S.; RIVES, V., «Monitoring of origin and evolution of building stones through their major components», *J. Mater. Civil Eng.*, 2005 [en prensa].

NF B10-503, «Mesures de la porosité, de la masse volumique réelle et de la masse volumique apparente», Paris, 1973.

NORMAL 7, «Assorbimento d'acqua per immersione totale. Capacità di Imbibizione», *CNR-ICR*, Roma, 1981.

NORMAL 11, «Assorbimento d'acqua per capillarità. Coefficiente di Assorbimento Capillare», *CNR-ICR*, Roma, 1985.

RILEM II.2, «Coefficient de conductivité de vapeur d'eau», 1980.

RILEM V.5 a, «Cristallisation par immersion totale (pour pierre non traitée)», 1980.

RIVAS, T.; PRIETO, B.; BIRGINIE, J.M.; AUGER, F., «Granite decay by a marine salt-spray accelerated ageing test», *Protection and Conservation of the Cultural Heritage of Mediterranean Cities*, GALAN, E.; ZEZZA, F. (ed.), Sevilla, 2002, p. 227-233.

Rives, V. (ed.); Vicente, M.A. (ed.), «Formas de alteración de la arenisca de Villamayor en distintos microambientes de edificios salmantinos», *Alteración de granitos y rocas afines*, Madrid, 1993, p. 75-82.

ROBERT, M.; BERNABÉ, E.; BROMBLET, PH.; HAUNET, A.M.; VERGES-BELMAIN, V.; PENVEN, M.J., «Identification of two alteration microsystems chemical and physical, causing granite and kersantite degradation in Brittany (France)», *Degradation and conservation of granitic rocks in monuments*, Vicente, M.A. et al. (ed.), Santiago de Compostela, 1996, p. 67-71.

TIANO, P. (ed.); PECCHIONI, E., «Invecchiamento artificiale di materiali lapidei», *Proc. Giornata di Studio “Camera climatiche od ambientali nella ricerca applicata”*, Firenze, 1990, p. 37-42.

VICENTE TAVERA, S., *Las técnicas de representación de datos multidimensionales en el estudio del Índice de Producción Industrial en la C.E.E.* Salamanca, 1992 [Tesis Doctoral inédita].

### **CURRÍCULO VITAE**

La Unidad Asociada «Química del Estado Sólido», constituida en Julio de 1996 entre el IRNASA (CSIC) y la Universidad de Salamanca. Su principal objetivo es la profundización en el conocimiento de la naturaleza, comportamiento, formas de empleo y conservación racional de los materiales pétreos empleados en construcción, ornamentación y restauración de los bienes culturales, que constituyen nuestro patrimonio histórico.