

TRABAJO FIN DE GRADO

GRADO EN QUÍMICA

**PROCESOS DE DEGRADACIÓN Y ESTADO DE CONSERVACIÓN DE
EDIFICIOS HISTÓRICOS, TÉCNICAS ANALÍTICAS NO DESTRUCTIVAS EN
SU DIAGNÓSTICO**

MEMORIA PRESENTADA POR JOSU LÓPEZ LÓPEZ

FECHA DE MATRICULACIÓN Y DEFENSA:

DIRECTORA: MARÍA ÁNGELES OLAZABAL

DEPARTAMENTO: QUÍMICA ANALÍTICA

RESUMEN

Tanto el Patrimonio Cultural como el Patrimonio Construido están destinados a sucumbir ante las inclemencias físicas, meteorológicas y temporales existentes en el entorno. De este modo, el sino de las construcciones históricas es sufrir irremediamente las consecuencias de los diferentes procesos de degradación propiciados por el ambiente, los cuales, alteran el estado, tanto estético como físico-químico de los materiales constituyentes. No obstante, no cabe duda del valor cultural, histórico, intelectual, e incluso económico que representan estos bienes para la sociedad actual. Es en este punto, donde el poder de la química analítica juega un papel imprescindible, tratando de diagnosticar los procesos de degradación sufridos y colaborando en el planteamiento de las acciones de conservación y mantenimiento para la preservación de dicho Patrimonio.

Actualmente, la presencia de sales solubles en los materiales de construcción es considerada uno de los agentes de deterioro más dañinos, debido a las afecciones que genera su precipitación, recristalización y sus ciclos de hidratación/deshidratación. Estos procesos ocasionan diversas patologías, no sólo estéticas sino también estructurales como son la pérdida de material cementante, alveolizaciones, disgregaciones e incluso fisuras y grietas.

Durante la realización del presente trabajo se ha tratado de diagnosticar el estado de conservación actual que presenta el Palacio de Guevara (Segura, Guipúzcoa), averiguando las causas y consecuencias de los procesos que afectan a los diferentes materiales constituyentes, mediante la identificación de los productos de degradación presentes. Este palacio urbano bajomedieval se encuentra situado en el corazón de la Villa de Segura a escasos 100 metros del río Oria. La edificación data del siglo XV y a lo largo del tiempo ha sido testigo de la evolución de una de las tres ciudades fundadoras de la actual Guipúzcoa.

Para alcanzar dicho propósito, primeramente se realizó un análisis in-situ no invasivo del edificio, empleando equipos portátiles de Fluorescencia de Rayos X y espectroscopía Raman. Seguidamente, tras seleccionar los puntos adecuados, se procedió a la toma de muestra pertinente con el fin de realizar en el laboratorio un estudio exhaustivo de las mismas.

A vista de los resultados obtenidos, el material de construcción mayoritario fue identificado como piedra arenisca, la cual fue catalogada como subarcosa micácea-

ferruginosa con problemas de pérdida de matriz cementante. Tanto la piedra como los morteros de unión mostraban diferentes eflorescencias (de naturaleza carbonatada, sulfatada y nitrosa), disgregaciones, arenizaciones y por tanto, severas pérdidas de material, producidas principalmente por la entrada de agua de infiltración. La elección de la técnica espectroscópica Raman, resultó exitosa para la identificación de los materiales originales así como de los compuestos de degradación presentes de forma no destructiva, aportando datos cruciales para el establecimiento de los diferentes procesos químicos involucrados en el deterioro del sistema.

ÍNDICE

1. Introducción y objetivos.....	(1)
1.1. Factor ambiental: conservación de edificios.....	(2)
1.1.1. Agua y temperatura.....	(2)
1.1.2. Contaminantes atmosféricos.....	(3)
1.1.2.1. Dióxido de carbono.....	(4)
1.1.2.2. Óxidos de azufre, SO _x	(5)
1.1.2.3. Óxidos de nitrógeno.....	(6)
1.1.2.4. Materia particulada.....	(6)
1.1.2.5. Otros.....	(7)
1.2. Procesos de degradación.....	(8)
1.2.1. Las sales solubles.....	(8)
1.2.1.1. Origen de las sales solubles.....	(8)
1.2.1.1.1. Procedentes de contaminantes atmosféricos, de los materiales y su interacción.....	(9)
1.2.1.1.2. Aguas de infiltración.....	(9)
1.2.1.1.3. Agentes biológicos.....	(10)
1.2.1.2. Deterioro de los materiales de construcción por acción salina.....	(10)
1.2.1.2.1. Ciclos de cristalización/redisolución.....	(11)
1.2.1.2.2. Dilatación y compresión térmica.....	(11)
1.2.1.2.3. Ciclos de hidratación/deshidratación.....	(12)
1.3. Objetivos.....	(12)
2. Desarrollo.....	(13)
2.1. Técnicas analíticas, estudio de sales.....	(13)

2.1.1. Raman en Patrimonio Cultural, análisis de sales.....	(13)
2.1.2. Fundamentos de espectroscopía Raman.....	(14)
2.2. Materiales y métodos.....	(17)
2.2.1. Contextualización medioambiental.....	(17)
2.2.1.1. Palacio Guevara.....	(17)
2.2.1.2. Focos de contaminación.....	(18)
2.2.1.3. Muestreo.....	(20)
2.2.2. Instrumentación y métodos.....	(21)
2.2.2.1. Espectroscopía Raman.....	(21)
2.2.2.2. Fluorescencia de rayos X.....	(22)
2.2.2.3. Difracción de rayos X.....	(23)
2.3. Resultados y discusión.....	(24)
2.3.1. Caracterización de la roca original, XRF y XRD.....	(24)
2.3.2. Estudio espectroscópico Raman.....	(26)
2.3.2.1. Fachada principal.....	(27)
2.3.2.1.1. Afecciones generales.....	(27)
2.3.2.1.2. <i>Black crusts</i>	(32)
2.3.2.1.3. Biodeterioro.....	(33)
2.3.2.2. Zona interior.....	(35)
2.3.2.2.1. Morteros.....	(36)
2.3.2.2.2. Areniscas.....	(36)
3. Conclusiones.....	(43)
4. Bibliografía.....	(45)

1. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

La herencia cultural, histórica y artística que los edificios históricos poseen, genera un bien en la sociedad difícil de cuantificar. El Patrimonio Cultural bien conservado es capaz de mantener vivas poblaciones con recursos limitados, simplemente con el turismo, la calidad de vida y el crecimiento económico que estos generan. Debido a las cuantiosas pérdidas patrimoniales, es necesario realizar estudios de diagnóstico para conocer tanto las características del material, como las patologías que dicho edificio sufre, y poder abordar de ese modo, una estrategia eficaz de mantenimiento y restauración.

En las últimas décadas los estudios químicos sobre dicho campo han crecido de manera exponencial, siendo impulsados en gran medida, por la aceleración que estos han experimentado en su degradación. Este incremento está causado fundamentalmente por el aumento continuado, hasta principios de los 90, de emisiones de contaminantes de origen antropogénico. Habitualmente, el Patrimonio Construido está edificado con materiales pétreos de diferentes clases (arenisca, caliza, granito...), en rasgos generales, la durabilidad de las construcciones viene determinada por dos factores diferentes. En primer lugar tenemos los factores intrínsecos, características y propiedades inherentes al material de construcción, lo que la materia prima tiene *per se*. En este grupo destacan la composición química y mineralógica, la petrología y las propiedades físicas y mecánicas. Todos ellos ayudan a estimar la durabilidad y calidad inherente al propio material [1]. Por otra parte, el segundo conjunto de factores se engloban en el grupo denominado factores extrínsecos. Entre los factores constituyentes más importantes pueden destacarse los ambientales, biológicos y los estructurales/geométricos [2]. Este conjunto de factores condicionan enormemente las vías de degradación que el edificio sufrirá [3].

Por todo esto, conviene ampliar el conocimiento en aquellas variables que más condicionen el estado de conservación de los edificios. Dichas variables, como son los contaminantes, el agua y procesos meteorológicos pueden englobarse en el factor extrínseco ambiental. De esta manera, en las siguientes secciones se procederá a realizar un estudio bibliográfico con dicho fin.

1.1. FACTOR AMBIENTAL: CONSERVACIÓN DE EDIFICIOS

Dentro de este campo se engloban los efectos causados por la temperatura, el agua, la localización o ubicación del sistema construido y la acción del aire y sus componentes. Estas variables pueden actuar individualmente o combinarse de forma incluso sinérgica, magnificando así la alteración del edificio.

1.1.1. Agua y temperatura

El agua ocupa casi el 75 % de la superficie terrestre y está presente en la atmósfera en cantidades variables, haciendo que gran parte de los procesos físicos, químicos y biológicos tengan gran relación con ésta. Su polaridad la hace adecuada para la vida tal y como la conocemos, es capaz de disolver gran cantidad de compuestos, entre los cuales se encuentra un gran abanico de sales inorgánicas, y como se detallará, factor importante en el deterioro del Patrimonio Cultural.

El agua puede llegar al material de construcción por dos vías mayoritariamente:

-Por penetración, procedente de las precipitaciones y/o de la condensación del vapor de agua. Esta última vía de penetración, se encuentra favorecida en las superficies de los materiales de construcción empleados en los edificios históricos. La superficie granular de dichas construcciones favorece la condensación por medio de la disminución de la presión de vapor del agua al generarse gotas con superficies cóncavas [4]. En ambos casos, el agua puede lavar la superficie del material generando una acción estéticamente beneficiosa, pudiendo también ocasionar pérdidas de material y erosiones de la superficie.

-Por ascensión capilar, en el caso de tener humedad en la base o cimientos del sistema. Dicha ascensión vendrá dada en función de la distribución y tamaño de poro, de la velocidad de evaporación y del contenido crítico de agua que contenga el terreno, alcanzando así una mayor o menor altura en las paredes del edificio [5]. Finalmente, dicho agua aflorará hacia el exterior, momento en el cual, al evaporarse, generará la precipitación de los materiales que contiene formando eflorescencias en la superficie o subeflorescencias, en el caso de precipitar en capas intermedias, siendo estas últimas las más dañinas.

Tras su entrada en el interior de los materiales, independientemente de la vía, esta puede desplazarse por fluctuaciones en su densidad, viscosidad y por conducción capilar. Es

decir, actúa como medio de transporte de sales solubles, microorganismos y sustancias contaminantes, pudiendo de esta manera acrecentar la degradación de estos materiales [6]. Por otra parte, en sistemas en los cuales existen variaciones de temperatura diarios en el entorno de los 0°C, el cambio de estado del agua interna puede generar grandes tensiones en el material debido a la expansión volumétrica experimentada [7]. Así mismo, los cambios térmicos con grandes variaciones de temperatura (día/noche) en ausencia o no de agua, pueden ocasionar tensiones internas generadas por procesos de dilatación anisotrópica, favoreciendo así la disgregación o incluso la fisura del material.

1.1.2. Contaminantes atmosféricos

Existen muchas clases de contaminantes atmosféricos, según su origen pueden dividirse en dos grandes grupos: contaminantes naturales y contaminantes antropogénicos. Dentro del primer grupo se clasifican aquellos cuya procedencia es debida a acciones naturales como: emanaciones volcánicas, procesos bacterianos, erosión y procesos marinos. Estos contaminantes, salvo contadas excepciones, permanecen constantes a lo largo del tiempo en la escala temporal del ser humano. Sin embargo, no ocurre lo mismo con los contaminantes de origen antropogénico. Estos contaminantes generados por actividades humanas como la industria, el tráfico rodado o la producción energética, afectan enormemente a los ciclos naturales de diferentes especies (ciclo del carbono o del nitrógeno entre otros). La clasificación según el origen no es completamente útil ya que muchos contaminantes tienen tanto procedencia natural como antropogénica. Es por esto, por lo que los diferentes contaminantes pueden ser clasificados como primarios (los emitidos directamente a la atmosfera

como CO₂, NO_x, partículas, SO_x) y como secundarios (Figura 1), los cuales son formados a partir de contaminantes primarios por medio de

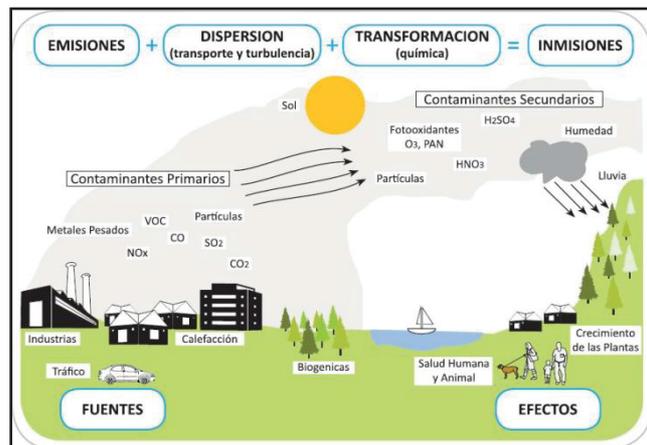


Figura 1. Fuentes de contaminantes atmosféricos antropogénicos, distribución y diferentes efectos.

reacciones químicas, dando entre otros: ácido nítrico y ácido sulfúrico, aldehídos, ozono troposférico, cetonas...

Desde la segunda revolución industrial hasta las dos últimas décadas, las emisiones de gases contaminantes de origen antropogénico han ido en aumento, derivando en un mayor deterioro del Patrimonio Cultural y en una gran cantidad de problemas en medio ambiente y salud [8].

1.1.2.1. Dióxido de carbono

El dióxido de carbono (CO_2) es uno de los contaminantes atmosféricos más conocidos por la población. A pesar de no ser tóxico, no hay duda de los efectos que esta especie causa. Entre los más importantes, cabe destacar la retención de la energía térmica terrestre (efecto invernadero) necesaria para la vida pero en continuo aumento, y la acidificación del agua de lluvia. El nivel de CO_2 atmosférico así como su emisión, al contrario que el SO_2 , continúa ascendiendo desde la revolución industrial (Figura 2), solo observando la disminución en su emisión en tiempos de crisis económica. Como agente dañino para el Patrimonio Cultural, acidifica el agua, acrecentando así la disolución del carbonato cálcico, silicatos y otros compuestos originales de los materiales de construcción de edificios históricos. Debido a esto, incluso en ambientes sumamente remotos sin apenas contaminación (NO_x , SO_2) se observan signos de deterioro de Patrimonio Cultural.

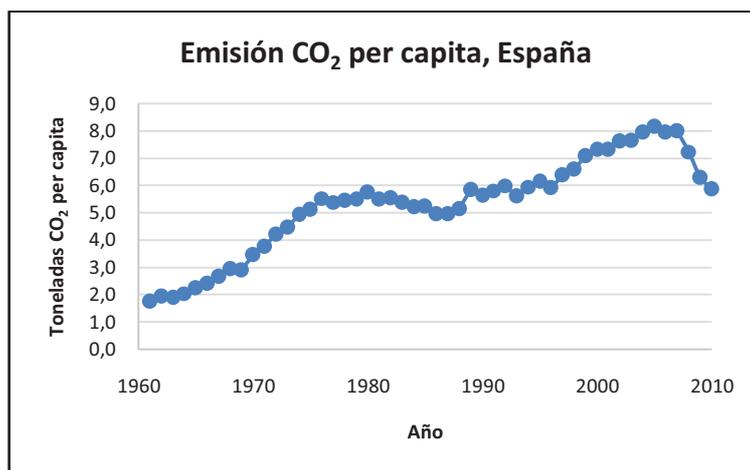


Figura 2. Evolución temporal de la emisión de CO_2 en toneladas per cápita en España. Centro de Análisis de Información sobre Dióxido de Carbono, División de Ciencias Ambientales del Laboratorio Nacional de Oak Ridge (Tennessee, Estados Unidos).

Teniendo en cuenta que un valor medio de CO₂ atmosférico factible puede ser de 300 ppm tendríamos una P_{CO2}=10^{-3.52} Atm. Considerando los datos termodinámicos para el CO₂ [9]: K_H=10^{-1.5}, Pka₁=6.35, Pka₂=10.33, se tendría un agua de lluvia con un pH cercano a 5,66 unidades. Considerando las constantes para el carbonato de calcio: Ksp_{CaCO3(25°C)}=4.6×10⁻⁹, Pka₂(CO₃⁻²)=10.25, se tiene que para el pH dado, la solubilidad sería de 1.68×10⁻² M, un 17 % más con respecto a un pH neutro. Debido a todo esto, es evidente que el dióxido de carbono atmosférico contribuye negativamente a la conservación del Patrimonio Cultural.

1.1.2.2. Óxidos de azufre, SO_x.

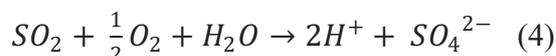
El dióxido de azufre (SO₂) es un contaminante primario de origen tanto natural (emisiones volcánicas y descomposición de materia orgánica) como antropogénico (combustibles fósiles y refinado del petróleo). Con un tiempo de residencia que oscila entre 1 y 8 días [10-12] puede encontrarse en diferentes rangos de concentración en función de la región. En ambientes remotos sin contaminación se estima una concentración próxima al intervalo de (0.13-0.31) µg/m³ mientras que para ambientes urbanos e industrializados las concentraciones habitualmente se encuentran en los 300 µg/m³, pudiendo incluso superar los 2600 µg/m³ [13]. Concretamente en el País Vasco se han dado casos, en los últimos años, que superan el valor umbral de alerta, situado en los 500 µg/m³ (Erandio el 27 de diciembre de 2006 y en Azpeitia el 25 de noviembre de 2008). A pesar de esto, la tendencia actual de este contaminante es a disminuir sus niveles de concentración, hecho que comenzó en los años 90 debido a legislación menos permisiva en contenido en azufre de los combustibles y menor uso del carbón como fuente de energía térmica.

El SO₂ por medio de la influencia térmica y fotoquímica puede oxidarse tanto en estado gaseoso, a través de reacciones radicalarias catalizadas en la superficie de la materia particulada (M), como en fase acuosa, tras disolverse en las gotas de lluvia [14-15].



En estado gaseoso (Ecuación 1, 2 y 3) el ácido sulfúrico formado termina condensando (debido a su baja presión de vapor, inferior a 0,001mmHg; 20°C)[9], generando materia particulada líquida en suspensión, mientras que si la oxidación ocurre en las gotas de lluvia

tendremos un pH ácido con aniones sulfato (SO_4^{2-}) disueltos (Ecuación 4). La oxidación en medio acuoso conlleva la disolución del óxido de azufre (SO_2) formando ácido sulfuroso (H_2SO_3), el cual se oxida por la presencia de oxígeno molecular disuelto en el agua dando como producto ácido sulfúrico (H_2SO_4) [16].



En lo referente a Patrimonio Construido, las patologías asociadas a este contaminante son muy elevadas. La capacidad que posee para reaccionar con diferentes carbonatos presentes en rocas origina pérdidas de material original formando nuevos productos de degradación de composición sulfatada.

1.1.2.3. Óxidos de Nitrógeno

El origen de los óxidos de nitrógeno se encuentra fundamentalmente asociado a los procesos de nitrificación/desnitrificación de los ecosistemas, a la fertilización de los campos de cultivo y a las combustiones a altas temperaturas (tráfico, mayor con motores diesel). Este último caso ocurre frecuentemente en zonas urbanas con tráfico intenso, el nitrógeno (N_2) gracias a las altas temperaturas se oxida a óxido de nitrógeno (II) (NO). El NO se transforma en dióxido de nitrógeno (NO_2) a través del ciclo fotolítico del NO_x o a través de reacciones de oxidación, por medio de radicales o peróxidos reactivos presentes en el aire.

En cualquier caso, los óxidos de nitrógeno a través de reacciones complejas terminan generando ácido nítrico, especie ácida con carácter perjudicial tanto para los materiales de construcción calcáreos, como para los ecosistemas por medio de la variación del pH. Cuando éste penetra en el material, puede tanto aportar sales externas, con iones nitrato presentes, como generar reacciones con los componentes originales, favoreciendo procesos de disolución y formación de sales solubles con contraiones de la propia matriz.

1.1.2.4. Materia particulada.

La atmósfera no está compuesta solo por gases, también contiene materia particulada sedimentable y partículas y aerosoles en suspensión. Este último grupo juega un papel importante en la química de la atmósfera, catalizando reacciones en su superficie, así como potenciando la movilidad de contaminantes atmosféricos. Los SO_x y NO_x anteriormente mencionados, son precursores de materia particulada de sulfatos y nitratos. De esta forma,

también pueden incidir sobre el Patrimonio Cultural a través de deposición seca o húmeda [17]. La materia particulada atmosférica puede clasificarse según su composición, relacionada esta con su procedencia. En la Figura 4 se representan las proporciones aproximadas del tipo de materia partícula según su composición. Dentro de este amplio campo de contaminantes, originados tanto por procesos antropogénicos como naturales, en el ámbito del Patrimonio Cultural debemos destacar al aerosol marino. Esta materia particulada compuesta mayoritariamente por cloruro sódico (NaCl), cloruro de magnesio (MgCl_2) y sulfato sódico (Na_2SO_4) acelera enormemente la degradación de los materiales de construcción expuestos a ambientes costeros [18].

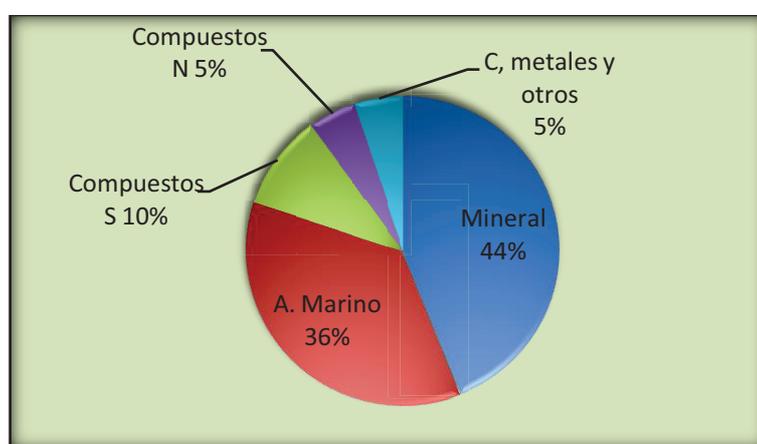


Figura 3. Tipos de materia particulada atmosférica según su composición. S: azufre, N: nitrógeno y C: carbono.

1.1.2.5. Otros

Otros contaminantes atmosféricos antropogénicos como los compuestos orgánicos volátiles (COV), hollín y los metales pesados originados normalmente por el tráfico no tienen una acción estructuralmente dañina sobre el Patrimonio Cultural. La deposición máxima de estos contaminantes se da en costras de yeso superficiales producto de procesos de degradación química. En ocasiones, el análisis de estas pátinas suele estar destinado a la estimación de la cantidad de contaminantes a la cual el edificio ha podido estar expuesto. Si un edificio en proceso de restauración contiene hidrocarburos policíclicos aromáticos (PAH) o metales pesados en sus materiales deben tomarse medidas de protección personal para los operarios. La elevada toxicidad de estos compuestos potenciados por la movilidad que originan las tareas de limpieza y restauración pueden originar un foco de contaminación importante actuando gravemente contra la salud de los trabajadores [19].

1.2. PROCESOS DE DEGRADACIÓN

Los procesos de degradación que sufren los materiales de construcción en Patrimonio Cultural pueden ser clasificados en dos grandes grupos.

En primer lugar, se encuentran los procesos físicos, que por diversas causas generan estrés en el material. Los ciclos de congelación/fusión del agua, la cristalización/disolución y los cambios de fase (hidratación/deshidratación) de sales son las principales causas que los producen [20]. Entre las patologías que generan, tenemos: fisuras, cavidades, alvealizaciones, disgregaciones, desplazamientos y erosiones entre otros.

Por otra parte, se conoce un segundo grupo de procesos que engloba la degradación química que el material original experimenta. Diversos agentes químicos pueden penetrar en el interior del material, reaccionando y disolviendo los componentes de la matriz, generando así una importante pérdida de material cementante y un foco de introducción de nuevas sales. Estos compuestos de degradación son una parte de las sales solubles que pueden cristalizar y redisolverse generando el estrés mencionado en el primer grupo.

1.2.1. Las sales solubles

Como ya se introdujo anteriormente, la presencia de sales solubles en los sistemas condiciona enormemente su estado de conservación [21]. Estas sales, en función de las condiciones, pueden generar ciclos de cristalización/disolución, cambiar su estado de hidratación y expandirse con cambios volumétricos diferentes a la propia roca. Dichos procesos pueden generar estrés en el interior del sistema, ocasionando fisuras y desmoronando la fábrica de los materiales. Actualmente, el deterioro producido por sales solubles se considera uno de los problemas más graves en el estado de conservación del Patrimonio Construido [7, 22-23].

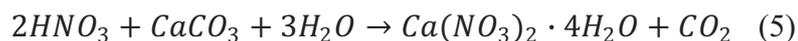
1.2.1.1. Origen de las sales solubles

La presencia de sales en un edificio histórico no es solamente un problema estético, sino que además, puede originar daños considerables en el material. Habitualmente, el origen de las sales en estos sistemas está relacionado con la presencia de contaminantes atmosféricos, con su interacción con los materiales originales, con la lixiviación de los mismos, con los iones procedentes del suelo y con metabolitos de ciertos organismos.

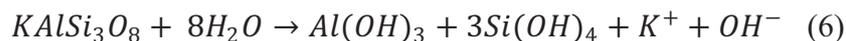
1.2.1.1.1. Procedentes de contaminantes atmosféricos, de los materiales y su interacción.

Los diferentes tipos de contaminantes atmosféricos son capaces de depositarse sobre los materiales en forma de materia particulada o de alterar directamente los materiales de construcción del propio edificio, constituyendo así una fuente continua de aporte de sales solubles al sistema. Las sales solubles procedentes del material original no sólo son producto de su reacción con sustancias contaminantes. También, el propio material de construcción posee sales solubles en su composición, tanto en las rocas originales como en los morteros de unión o recubrimiento, en los cuales suelen encontrarse sales como óxido de sodio (Na_2O), óxido de calcio (CaO) y cloruro sódico (NaCl) [24]. Aunque estas sales se añaden con el objetivo de mejorar propiedades como la densidad, textura y color del mortero, en ocasiones afectan negativamente al estado de conservación de los edificios.

En cuanto a la interacción contaminante/material es bien conocido el efecto del óxido de azufre sobre los carbonatos de calcio presentes en el material de construcción. Como ya se introdujo anteriormente, el SO_2 puede oxidarse generando ácido sulfúrico, este compuesto es capaz de reaccionar con el carbonato de calcio generando yeso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), compuesto perjudicial por sus posibles grados de hidratación. Así mismo, el ácido nítrico originado por la oxidación del NO_2 o bien por la deposición de materia particulada con composición de nitratos y posterior disolución, puede reaccionar también con el carbonato de calcio, generando nitratos de calcio como la nitrocalcita ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) (Ecuación 5).



Los silicatos presentes en diversos materiales pétreos también componen una fuente de sales solubles al ser atacados por aguas moderadamente ácidas. Su interacción con este tipo de aguas produce la liberación de los cationes constituyentes como aluminio, hierro y magnesio y los cationes compensadores de carga como el potasio (Ecuación 6), formando compuestos de degradación como sus correspondientes hidróxidos.



1.2.1.1.2. Aguas de infiltración

Otra de las fuentes de sales solubles son las presentes en el suelo, las cuales, movilizadas por la infiltración de agua subterránea son capaces de entrar en la red de poros internos del material de construcción. Habitualmente se encuentran especies iónicas como: Na^+ , K^+ ,

Ca^{2+} , Mg^{2+} , HCO_3^- , SO_4^{2-} , NO_3^{2-} [3]. Las aguas de infiltración localizadas en entornos poblados son ricas en nitratos, cloruros y sulfatos. Los nitratos tienen origen en la descomposición de la materia orgánica, los sulfatos son originados por oxidaciones bacterianas y los cloruros por el empleo de la sal común en la lucha contra las placas de hielo en las carreteras.

1.2.1.1.3. Agentes biológicos

La presencia de microorganismos en los materiales de construcción es capaz tanto de variar el pH, como de generar diversas sales. En ocasiones, los sulfatos tienen origen en la oxidación de compuestos reducidos de azufre, y los nitratos también pueden venir de la oxidación de nitritos a nitratos por acción microbiológica [25]. A parte de la excreción de diversos compuestos que la fauna microbiológica emite, también debe considerarse el estrés físico que pueden generar al proliferar estas colonias en el interior de los materiales (Figura 4). Uno de los ejemplos claros son las protuberancias filamentosas (hifas) que diversos hongos como los líquenes desarrollan. Hay que destacar que las condiciones para que el factor biológico sea patente suelen ser a menudo muy específicas, por lo que la afección suele encontrarse solo en casos concretos.



Figura 4. Fotografía de uno de los arcos secundarios de la iglesia de San Pedro situada próxima al casco histórico de Vitoria, presencia de musgo y líquenes. a) ampliación del deterioro, b) visión general y c) ampliación de la base.

1.2.1.2. Deterioro de los materiales de construcción por acción salina.

Durante las últimas décadas las investigaciones en lo referente al estudio de los mecanismos de degradación por efecto de sales solubles en Patrimonio Cultural ha aumentado considerablemente. A pesar de esto, el efecto de las sales en los materiales de construcción no está completamente elucidado. Las hipótesis que explican el daño debido a

las sales solubles puede dividirse en tres mecanismos diferentes: ciclos de cristalización/redisolución, expansión térmica y ciclos de hidratación/deshidratación [26].

1.2.1.2.1. Ciclos de cristalización/redisolución

La cristalización de sales en el interior de los materiales es uno de los problemas más graves en la conservación de edificios históricos. Se han realizado muchos estudios para comprobar la resistencia de los materiales de construcción a los ciclos de precipitación de diferentes sales. En todos ellos, se ha llegado a la conclusión de que el daño generado es tanto función del tipo de sal como del propio material [27-29].

Cuando una disolución sobresaturada en contenido salino se aloja en cavidades pequeñas del interior de los materiales las sales presentes pueden precipitar, generando una presión en el interior de los poros. Si esta presión supera la resistencia mecánica del material original comienzan a propagarse fisuras microscópicas, pudiendo derivar en el desmoronamiento de la fábrica de materiales del sistema. Resulta complicado pensar en cómo puede generarse una disolución supersaturada pero, simplemente por cambios en la temperatura y procesos de evaporación puede lograrse [30]. Cálculos en el estudio de la halita (NaCl) muestran que únicamente un 1.05 en el ratio de sobresaturación (concentración/concentración de saturación) es suficiente para generar una presión de 15 MPa [31], y debido a la pequeña zona de actuación, el esfuerzo suele ser suficiente para superar las resistencias mecánicas de muchas rocas.

1.2.1.2.2. Dilatación y compresión térmica

El efecto de la expansión volumétrica debida a cambios de la temperatura está asociada al proceso ya mencionado de cristalización de sales. En materiales en los cuales existen subeflorescencias puede darse el caso de que al variar la temperatura, el cambio volumétrico experimentado por las diferentes sales sea diferente al de los minerales de la roca original. El coeficiente de expansión térmico de la halita es cuatro veces superior al del cuarzo [32] por lo que las variaciones de temperatura podrían originar fuerzas capaces de fisurar el material, acrecentando así la propia presión de cristalización de la sal.

1.2.1.2.3. Ciclos de hidratación/deshidratación

Por otra parte, tras la precipitación de las sales, ocasionando o no el suficiente esfuerzo para deteriorar el material, debemos considerar también los cambios en el número de hidratación de las mismas. El aumento en el grado de hidratación de las sales ocasiona un aumento en el volumen que estas ocupan, originando una nueva presión sobre el sistema. Existen muchas sales que presentan diferentes estados de hidratación, siendo muy comunes las sales de sulfato en el Patrimonio Construido. Los ejemplos más frecuentes son el yeso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) y el sulfato de sodio (Na_2SO_4) (Ecuación 7) entre otros.



1.3. OBJETIVOS

En base a lo citado anteriormente, el objetivo principal del trabajo se centra en valorar el estado de conservación de un edificio histórico vasco, eligiendo aquellas técnicas analíticas capaces de identificar, de una manera respetuosa, los productos originales y de degradación presentes. Así mismo, los resultados obtenidos serán empleados para la proposición de las posibles rutas y mecanismos de degradación presentes.

2. DESARROLLO

2.1. TÉCNICAS ANALÍTICAS, ESTUDIO DE SALES

Las técnicas de análisis en Patrimonio pueden separarse en dos grandes grupos: técnicas de análisis no destructivo y técnicas de análisis destructivo. Las técnicas no destructivas normalmente tienen carácter cualitativo o semi-cuantitativo, mientras que las técnicas invasivas suelen generar resultados cuantitativos.

Uno de los pilares fundamentales en el diagnóstico y estudio de la degradación en el Patrimonio Construido es lograr el mejor mantenimiento y estado de conservación de edificios, monumentos y paisajes. De esta manera, parece fundamental elegir aquellas técnicas analíticas menos invasivas [33]. Como técnicas no destructivas existen dos grupos: técnicas elementales y técnicas moleculares

En cuanto a las técnicas elementales podrían emplearse la espectroscopía de fluorescencia de Rayos X (XRF) espectrometría de energía dispersiva (EDX) y emisión de rayos X inducida por partículas (PIXE) [34].

En cuanto a las técnicas moleculares, la espectroscopía infrarroja, la difracción de rayos X (XRD) y la espectroscopía Raman son las que más se amoldan a la determinación de los diferentes compuestos inorgánicos presentes en los materiales de construcción. La técnica Raman se considera más efectiva en el campo por su portabilidad y selectividad incluso en polimórficos y cambios en el grado de hidratación [35-36].

Por otra parte, para conseguir resultados cuantitativos debería recurrirse a la cromatografía iónica como técnica de análisis, pudiendo aplicarse otras técnicas como la espectroscopía ultravioleta-visible para el análisis de iones concretos [37].

2.1.1. Raman en Patrimonio Cultural, análisis de sales

Actualmente, la técnica que mayor información genera de una manera rápida y no destructiva es la espectroscopía Raman. Como ya se ha introducido anteriormente, esta técnica ofrece grandes ventajas. Permite elucidar entre compuestos polimórficos como es el caso del carbonato de calcio (CaCO_3), cuyas formas aragonito y calcita son perfectamente distinguibles. Así mismo, también es posible distinguir un mismo compuesto diferenciado solo en su grado de hidratación, como es el caso del yeso y sus

diferentes grados de hidratación (Figura 5). Estas propiedades hacen a la técnica espectroscópica Raman muy útil en el estudio de afecciones en Patrimonio Cultural.

El rango de aplicación de la técnica Raman no se limita a este tipo de estudios, también ofrece soluciones en caracterización de nanoestructuras de carbono [38], análisis forense de drogas y fármacos [39], medicina [40] e incluso expediciones planetarias [41-42]. La espectroscopía Raman ha experimentado un progresivo enriquecimiento en la últimas décadas gracias al avance de nuevos láseres y detectores más sensibles y rápidos. Pese a ser una técnica fundamentalmente cualitativa, se están desarrollando nuevas investigaciones con el objetivo de generar métodos de análisis con fines cuantitativos en el campo de las sales en Patrimonio Construido [41].

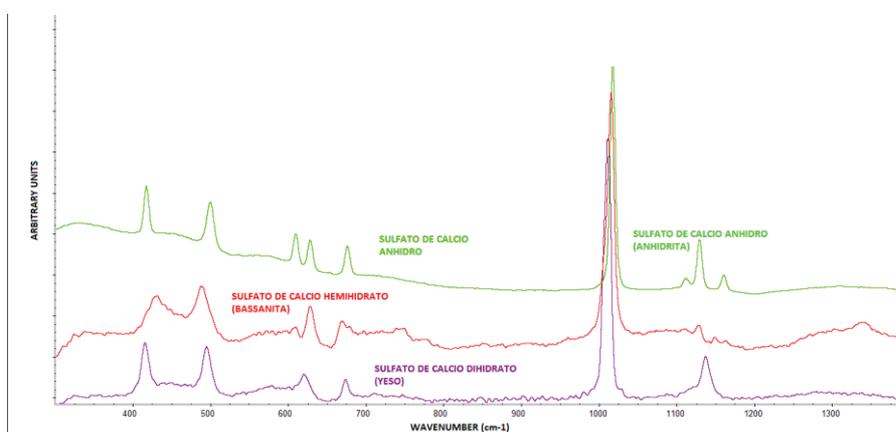


Figura 5. Superposición de espectros Raman de los diferentes sulfatos de calcio según su grado de hidratación. Yeso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), Bassanita ($\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$) y sulfato de calcio anhidro (CaSO_4), patrones Ruff Database.

Con el objetivo de profundizar en la técnica Raman, en el siguiente apartado se procederá a redactar de manera resumida los fundamentos teóricos de dicha espectroscopía vibracional.

2.1.2. Fundamentos de espectroscopia Raman

La espectroscopía Raman es una técnica fotónica que permite la obtención de información estructural de casi cualquier sistema, orgánico e inorgánico. En rasgos generales, la técnica se basa en el estudio de la luz dispersada al hacer incidir sobre un sistema un haz de luz monocromática. La mayor parte de la radiación electromagnética incidente es dispersada en todas direcciones manteniendo la misma longitud de onda. Este fenómeno es conocido con el nombre de dispersión de luz (dispersión Rayleigh), y es el causante de la coloración azulada del cielo y del mar [44]. En cambio, una pequeña parte de esta radiación incidente

interacciona inelásticamente con la materia, produciéndose un intercambio energético entre la radiación y la materia, generando un cambio en la frecuencia de la radiación. Este último fenómeno descrito se conoce con el nombre de efecto Raman y contiene información vibracional y rotacional. Fue descubierto en 1928 por el físico indio Sir Chandrasekhara Venkata Raman tras realizar varios estudios junto con su discípulo Krishnan. Los diferentes fenómenos desde el punto de vista de niveles energéticos vibracionales pueden visualizarse en la Figura 6.

La interacción fotón/materia puede producir varias situaciones:

Si el fotón dispersado tiene la misma frecuencia que el incidente no se produce intercambio energético y decimos que se da un choque elástico entre el fotón y la materia. La molécula es excitada hasta un nivel energético imaginario y recupera su estado inicial, resultando un fotón dispersado con la misma energía, dando origen a la dispersión Rayleigh.

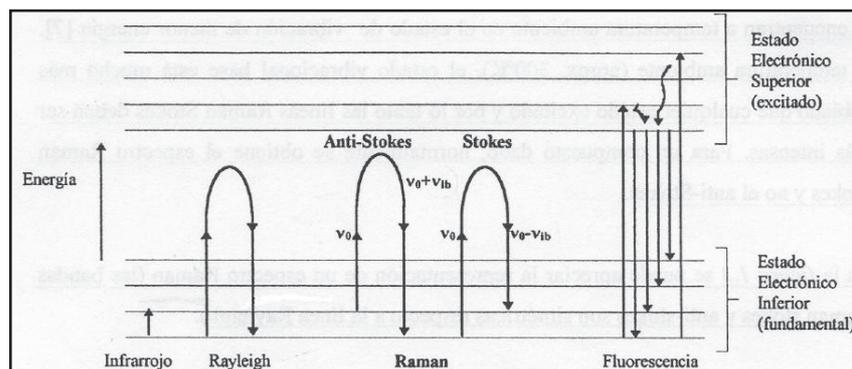


Figura 6. Esquema de la interacción entre la radiación electromagnética y la materia. Rayleigh: no hay cambio energético en la materia. Raman: existe cambio energético en la materia. La fluorescencia consiste en la absorción del fotón, excitación de la materia a un nivel real y emisión por parte de la materia al volver a un estado fundamental.

Si existe una variación energética entre el fotón incidente y el dispersado tendremos dos posibles casos, efecto Raman Stokes y Raman anti-Stokes. En esta situación existe un intercambio energético entre materia y el fotón producido por el llamado choque inelástico. En el caso de Raman Stokes, el fotón dispersado tiene una frecuencia menor, el fotón cede energía a la materia dejando a esta en un estado energético superior al inicial. Cuando el fotón es dispersado con una energía superior a la incidente estamos en el caso de Raman anti-Stokes. Para que este segundo fenómeno se produzca, el sistema tiene que estar en un nivel energético superior. Según la distribución energética de Boltzman, la fracción de

moléculas en estados electrónicos superiores es mínima, por lo que la intensidad del caso anti-Stokes es mucho menor. Las diferencias energéticas entre el fotón incidente y el fotón difundido son conocidas con el nombre de desplazamiento Raman, y realmente esta diferencia es la que aporta la información vibracional, característica para cada molécula. La técnica proporciona la información en forma de espectros en los cuales, habitualmente, se representa la intensidad Raman en función del desplazamiento Raman que estos experimentan.

Existen dos problemas habituales a la hora de trabajar con esta técnica: la luz ambiental y la fluorescencia. La primera, generada por la alta sensibilidad de los detectores, es resuelta realizando las medidas a oscuras o tapando la instrumentación reduciendo así la llegada de luz. Por otra parte, el fenómeno de fluorescencia no es tan simple, en este caso la materia absorbe un fotón alcanzando un nivel energético excitado real (Figura 6). Cuando el sistema regresa al estado energético inicial emite radiación electromagnética que dificulta la identificación de las señales Raman. Emplear láseres pulsados o láseres con longitudes de onda mayores, disminuir su potencia o adquirir el espectro anti-Stokes pueden ayudar en la minimización del fenómeno de fluorescencia [45]. Sin embargo, la fluorescencia suele estar asociada a la matriz de las muestras de trabajo y aun realizando cambios en la adquisición de espectro es insuficiente en la minimización de dicha fluorescencia. En casos en los cuales esto suceda, puede aplicarse la técnica de *photobleaching* [46]. El proceso consiste en irradiar el punto donde desea medirse durante varios minutos con el láser enfocado, a una potencia moderada, con lo que se consigue foto-degradar la fracción de la matriz (normalmente materia orgánica) que origina el exceso de fluorescencia, de tal manera que al realizar la medida posteriormente, la fluorescencia se reduzca. Hay que tener especial cuidado al realizar esta *praxis* en aquellas muestras en las cuales, la fotodescomposición pueda ser excesivamente dañina, como es el caso de las obras de arte pictóricas.

Por todo esto, se ha escogido la técnica espectroscópica Raman como técnica principal para la detección tanto de los productos de degradación como de especies originales. Con el objetivo de poder discernir entre diferentes compuestos y con el fin de tener una mayor información del sistema, el estudio se completó con un estudio elemental semi-cuantitativo por fluorescencia de rayos X (XRF) junto con un estudio subcontratado de difracción de rayos X (XRD)

2.2 MATERIALES Y MÉTODOS

2.2.1. Contextualización medioambiental

2.2.1.1. Palacio Guevara

El palacio Guevara es uno de los mejores ejemplos de palacio urbano presentes en el Patrimonio Cultural de todo Euskal Herria. Fue construido en el siglo XV por orden de Nicolás Guevara en el reinado de los reyes católicos. Este edificio histórico se encuentra situado en el municipio de Segura, en la provincia de Guipúzcoa (País Vasco), a unos 100 m del río Oria (Figura 7).



Figura 7. Localización visual del Palacio Guevara en la Villa de Segura.

El edificio fue elegido para el estudio debido a que representa, las raíces de una Guipúzcoa que poco tiene que ver con sus inicios. La Villa de Segura, tras unos inicios exuberantes a la altura de San Sebastián y Ordizia comenzó a perder el poder político que ganó gracias a la anexión de pueblos cercanos. El declive comenzó en el siglo XVIII, cuando las aldeas de su jurisdicción pidieron de nuevo la independencia y la consiguieron, después de pagar cuantiosos impuestos a una Corona de Castilla abrumada por las deudas y encantada de cobrar por otorgar competencias a los pueblos. En el siglo XIX llegó el éxodo de las ferrerías por la competencia de Altos Hornos, hecho que finiquitó la etapa gloriosa de la Villa. Todo esto condiciona que el edificio no presente una sobre exposición a contaminantes urbanos, lo que resulta interesante a la hora de determinar las causas y mecanismos de su degradación. Se trata de un Bien Cultural Calificado s/Ley 7/90 sobre

Patrimonio Cultural Vasco y consta de régimen de protección dentro del Plan Especial del Casco Histórico de Segura. Así mismo, figura en la lista del DECRETO 265/1984, de 17 de Julio, por el que se declaran los presentes como Monumentos Histórico-Artísticos de carácter nacional.

El edificio cuenta con un cuerpo central de gran altura, lectura clara de la crujía original. Pueden observarse formas arquitectónicas de gran interés como: un arco central de gran dovelaje, dos bóforas de asiento, cornisa de bolas y tres gárgolas. Su interior de dos plantas posee una gran belleza. La planta baja contiene dos arcos, uno de los cuales divide la planta en dos estancias. La planta superior está en perfectas condiciones debido a una restauración reciente.

Tanto por su importancia arquitectónica como visual, la fachada y uno de los arcos interiores mencionados serán objeto de este estudio (Figura 8), tratando de valorar así el estado de conservación global del edificio y los procesos por los cuales el edificio está decayendo.



Figura 8. a) Fotografías de fachada con ampliación en gárgolas y escudos. b) Arco interior de la estancia principal del Palacio Guevara.

2.2.1.2. Focos de contaminación

A pesar de las diversas industrias aguas arriba de la localidad de Segura como forjas de metales no férricos (Logeten S.L. y Soilaser S.A.), procesados de carnes (San José S.L. e industrias Ro Sa S.L.) y empresas papeleras (Usurbe S.L. y Malio S.L.), el agua del primer tramo del río Oria posee una buena calidad, tanto físico-química como biológica [47].

Por otra parte, la calidad atmosférica de la zona también es de elevada calidad como así lo demuestran los estudios anuales realizados por el Gobierno Vasco en los últimos 10 años (Tabla 1 y Figura 9). Esto es debido principalmente a la baja actividad industrial actual de la zona y a la elevada cantidad de días de lluvia que el País Vasco experimenta, lo que ayuda en gran medida a la limpieza atmosférica zonal. El edificio histórico se encuentra a unos 60 km del mar cantábrico, aparentemente la afección de materia particulada de origen marino sobre este edificio se ve sumamente reducida debida a la presencia de la sección occidental de los montes litorales vascos.

La Villa de Segura se encuentra situada (43°00'33"N 2°15'10"O) sobre un terreno perteneciente al cretácico (superior e inferior) compuesto mayoritariamente por limonitas con interlocaciones de areniscas. El suelo sobre el cual se asienta la localidad es potencialmente rico en materia orgánica y minerales arcillosos dada la abundante ganadería y por estar situada en las llanuras aluviales del anteriormente citado río Oria [48-49].

Tabla 1. Calidad del aire de la zona Ibaizabal-Alto Deba, próxima a la Villa de Segura. Los rangos de concentración de contaminantes están situados en la parte final de la tabla, siendo expresados en $\mu\text{g}/\text{m}^3$. El indicador de sostenibilidad: número de días con calidad buena y admisible entre el número total de días. Fuente: Departamento de Medio Ambiente y Política Territorial, Gobierno Vasco [47].

Año\Calidad (días)	Buena	Admisible	Moderada	Mala	Muy mala	Peligrosa	T.días	I.Sostenibilidad(1)(%)
2013	256	105	4	0	0	0	365	98,90%
2012	251	106	4	0	0	0	361	98,90%
2011	221	136	7	0	0	0	364	98,10%
2010	266	98	1	0	0	0	365	99,70%
2009	229	123	13	0	0	0	365	96,40%
2008	172	165	23	5	1	0	366	92,10%
2007	132	180	41	11	1	0	365	85,50%
2006	131	148	69	17	0	0	365	76,40%
2005	149	170	36	9	1	0	365	87,40%

Color	Descripción de la calidad del aire	NO ₂	PM ₁₀	SO ₂	CO	O ₃
Buena		0-105	0-25	0-62.5	0-5000	0-90
Admisible		105.1-210	25.1-50	62.6-125	5001-10000	90.1-160
Moderada		210.1-252	50.1-65	125.5-146	10001-14000	160.1-180
Mala		252.1-330	65.1-82.5	146.1-187.5	14001-18000	180.1-270
Muy mala		330.1-699	82.6-138	187.6-250	18001-24000	270.1-360
Peligrosa		>700	>138	>250	>24000	>360



Figura 9. Evolución del índice de la calidad del aire en la zona de Ibaizabal-Alto Deba en la última década, Gobierno Vasco [47].

2.2.1.3. Muestreo

La investigación realizada sobre el Palacio Guevara se llevó a cabo en dos fases perfectamente diferenciadas. En la primera, se realizó una inspección visual, un análisis in-situ (Raman y Fluorescencia de Rayos X) y una toma de muestra en base a los análisis realizados. Un año más tarde, tras mi incorporación al campo de estudio, se realizaron los análisis de laboratorio pertinentes sobre las muestras tomadas. Así mismo, se llevo a cabo un segundo estudio del edificio, realizando también una inspección visual, análisis in-situ y posterior toma de muestra. Este segundo estudio fue realizado con la intención de aumentar mis conocimientos sobre el edificio y en cómo proceder a la hora de realizar una campaña de muestreo. Ambas campañas (26/05/2012 y 10/04/2014) fueron realizadas en las estación primaveral, después de una semana de sequía, tras un periodo de grandes precipitaciones.

El estudio de campo se realizó en ambas ocasiones de la siguiente manera. Primeramente, se realizó un estudio visual con objeto de identificar el material original (roca tipo arenisca) y las patologías sufridas por el material pétreo. Tras identificar las diversas patologías se procedió a realizar un estudio in-situ de zonas sin degradar así como de todas las afecciones observadas. En función de los resultados in-situ, se continuó con la toma de muestra. En el caso del Palacio Guevara se recogieron un total de 58 muestras a diferentes alturas incluyendo areniscas y morteros, mediante el uso de un escalpelo. Las muestras se almacenaron en bolsas zip y se etiquetaron convenientemente hasta su posterior análisis en laboratorio.

2.2.2. Instrumentación y métodos

Tanto en el estudio in-situ del edificio como el análisis de las muestras en el laboratorio fueron realizados por medio de técnicas no destructivas para tratar de minimizar el impacto del estudio sobre el edificio.

2.2.2.1. Espectroscopía Raman

El estudio molecular de las diferentes muestras fue realizado por medio de la espectroscopía Raman. El estudio in-situ y parte del trabajo de laboratorio fue llevado a cabo empleando un espectrofotómetro Raman ultraportátil InnoRam BWTEKINC (Newark, USA) (Figura 10).

El equipo trabaja con una fuente de radiación laser de excitación a 785 nm, cuya potencia puede variarse en decenas con el objetivo de minimizar la descomposición térmica de la muestra en función de su naturaleza. Las medidas in-situ fueron realizadas empleando manualmente una sonda de fibra óptica. Sin embargo, al cabezal óptico de la sonda pueden acoplársele diferentes objetivos. Se emplearon objetivos de 4x y 20x aumentos, pudiendo enfocar el láser en un diámetro variable entre 10 μm y 100 μm . Se disponía de un tercer objetivo de 50x aumentos, no fue empleado por el ruido de fondo que generan las vibraciones, acrecentado en el empleo de aumentos tan elevados.

Se dispone de un segundo equipo ultraportátil de características ligeramente superiores pero con la capacidad de emplear los mismos accesorios descritos. La diferencia crucial entre ambos reside en la longitud de onda de la fuente de excitación, 532 nm. Este segundo equipo se empleó en el análisis de aquellas muestras afectadas por biodeterioro, cuya coloración es habitualmente verde y son más receptivas a la excitación con dicho laser en el sentido de reducir la fluorescencia. Para el mantenimiento habitual, los equipos se calibran diariamente empleando un chip de silicio, cuya banda característica se encuentra en los 520,5 cm^{-1} . Los espectros se recogieron en el rango espectral desde los 3300 cm^{-1} hasta los 200 cm^{-1} con una resolución de 3,5 cm^{-1} , empleando tiempos de integración entre 1 y 8 segundos y acumulaciones de entre 5 y 35 con el fin de optimizar y mejorar la relación señal/ruido.

Por otra parte, gran parte de las muestras llevadas al laboratorio fueron analizadas empleando un espectrofotómetro portátil con excitación laser de 785 nm y detector *Charge Coupled Device* (CCD) refrigerado por efecto Peltier [Renishaw RA 100 (Figura 11)]. Su

óptica interna de mejor calidad, junto con el empleo de una mesa anti vibratoria, permiten obtener espectros de mejor índole.

La adquisición de espectros se llevó a cabo con el software B&Ttek 3.26 (Newark, USA) para los dos InnoRam y con el software Wire 3.0 (Renishaw, UK) para el Renishaw RA 100. En ambos casos el tratamiento de datos fue realizado empleando el programa informático Omnic v7.2 (Nicolet, USA).



Figura 10. Espectrofotómetro Raman ultraportátil InnoRam BWTEKINC.

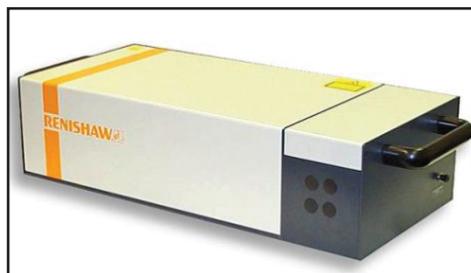


Figura 11. Espectrofotómetro Renishaw RA 100, empleado en las medidas de laboratorio.

La interpretación de los espectros obtenidos fue realizada por comparación directa de espectros de estándares puros, catalogados en las bases de datos de espectroscopía Raman dispersivo, FT-Raman e-VISART, e-VISARCH y online Ruff Database [50-52].

2.2.2.2. Fluorescencia de rayos X

Como complemento al análisis molecular se llevaron a cabo análisis elementales tanto in-situ como en el laboratorio de las diferentes muestras tomadas. Se utilizó un equipo portátil X-MET5100 de la marca comercial Oxford instrument (Figura 12), el cual está basado en la dispersión de la energía de los Rayos X. El equipo posee un tubo de rayos X con ánodo de rodio que proporciona una potencia de 40 KeV.



Figura 12. Equipo portátil X-MET5100, empleado para el estudio semi-cuantitativo elemental de las muestras.

El software integrado en el propio equipo permite la elección de diferentes métodos de análisis con el fin de optimizar la señal de la muestra según su naturaleza. Para el análisis se

eligió el método FP, el cual consiste en una calibración no normalizada, general para diferentes tipos de materiales, obteniéndose resultados semi-cuantitativos.

2.2.2.3. Difracción de rayos X

Dada la variabilidad que presentaron los análisis in-situ y que el equipo de microfluorescencia de rayos X de laboratorio se encontraba en mantenimiento, se decidió recurrir a un análisis externo con objeto de aumentar el conocimiento de la roca original del edificio. Con todo esto, se realizaron análisis de Difracción de Rayos X de 3 muestras con mínima degradación observada. Dichos análisis fueron realizados mediante el Servicio de Rayos X, Unidad de Rocas y Minerales, Leioa, UPV/EHU, quienes emplearon un difractorómetro PANalyticalXpert PRO.

2.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los resultados obtenidos en el estudio del Palacio Guevara se exponen divididos en dos bloques. En primer lugar se presentan los resultados del estudio por medio de la técnica XRF junto con información del análisis XRD, con el fin de caracterizar la roca original del edificio. Por otra parte, se presentan los resultados obtenidos tras el estudio molecular vía espectroscopía Raman, con el fin de identificar tanto compuestos originales como de degradación y así plantear los posibles procesos de degradación sufridos. A su vez, el estudio elemental XRF también se empleó como apoyo en la elucidación entre compuestos con espectros similares en el estudio molecular Raman.

2.3.1. Caracterización de la roca original, XRF y XRD.

Con el fin de obtener la composición elemental del material original de construcción, se procedió a realizar análisis por medio de la técnica XRF de muestras pertenecientes a las zonas que presentaban un mínimo deterioro. Los resultados semi-cuantitativos aportados por el equipo portátil se muestran en la Figura 13. Para la realización de dicha Figura, los elementos con señales por debajo del límite de cuantificación (estroncio y fósforo entre otros) se engloban en la categoría *otros*. Por otra parte, en la categoría *ligeros* se incluyen elementos que por su baja masa no son detectados por el equipo empleado (sodio, magnesio, carbono...), ya que proporcionan rayos X fluorescentes de baja energía, susceptibles de ser absorbidos por el aire.

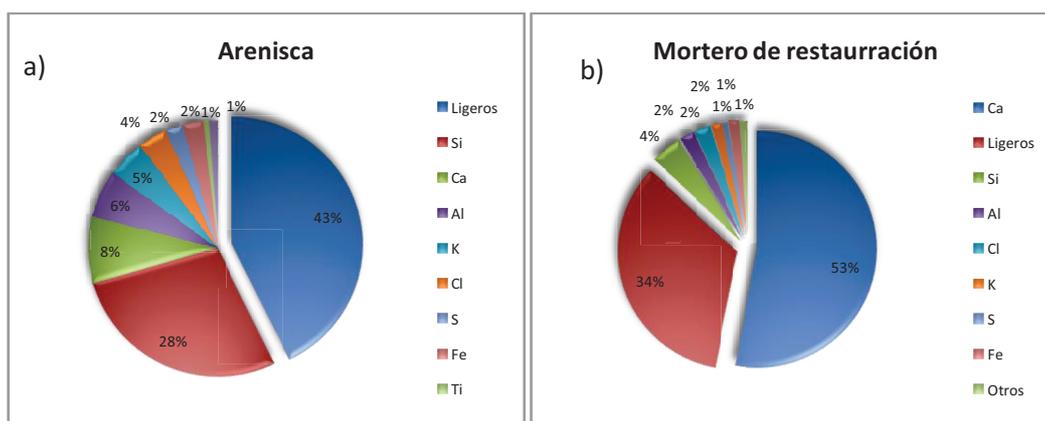


Figura 13. Representación gráfica del estudio elemental realizado sobre areniscas [a] con el mínimo deterioro encontrado y sobre mortero de restauración [b]. En las categorías "ligeros" se agrupan los elementos ligeros no detectables por el equipo, mientras que en la categoría "otros" se agrupan aquellos con señales inferiores al límite de cuantificación.

Los resultados XRF indican la presencia mayoritaria de silicio en las muestras, atribuida tanto a la presencia de cuarzo como a diferentes silicatos. La presencia de calcio, aluminio y potasio puede estar ligada a la presencia de silicatos de tipo feldespático en las muestras. Finalmente, cabe destacar, la presencia de cloro y hierro. El primero de ellos es posiblemente debido a sales solubles o bien a deposición de materia particulada, el segundo es explicado como elemento original debido al origen sedimentario de la roca [51].

Tanto visualmente como por este análisis, se observan indicios de que la rehabilitación fue más bien una necesidad que una restauración propiamente dicha. Aparentemente, se eligió colocar un material de textura fina para poder penetrar en los resquicios, sin prestar atención a su compatibilidad, sólo con el fin de sellar y nivelar las oquedades (Figura 14). El mortero está constituido por cemento, posiblemente Portland, dada su textura y su contenido en calcio, potasio y silicio (Figura 13b) [54]. Sin embargo, para corroborar la clase de cemento empleado sería necesario un estudio espectroscópico más profundo o bien un análisis cuantitativo por cromatografía iónica.



Figura 14. Fotografía de un sillar perteneciente al arco central de la primera estancia. Se observa la mala restauración realizada.

Por otra parte, los resultados del estudio de Difracción de Rayos X indican la presencia mayoritaria de cuarzo (88-90 %) en la roca original así como filosilicatos del grupo de la caolinita y de la illita. En la Figura 15 se muestra uno de los difractogramas remitidos por el laboratorio en el cual se identifican el cuarzo y las dos familias de silicatos mencionadas. La Caolinita ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$) es un silicato de aluminio hidratado formado por la descomposición de feldespato y otros silicatos de aluminio por acción del agua y el CO_2 . Por otra parte, la illita ($(\text{K},\text{H}_3\text{O})(\text{Al},\text{Mg},\text{Fe})_2(\text{Si},\text{Al})_4\text{O}_{10}[(\text{OH})_2,(\text{H}_2\text{O})]$) pertenece al grupo de las micas, siendo una arcilla no expansiva. Se trata de un producto de la alteración o meteorización de la moscovita y del feldespato, en ambiente de meteorización hídrica y térmica.

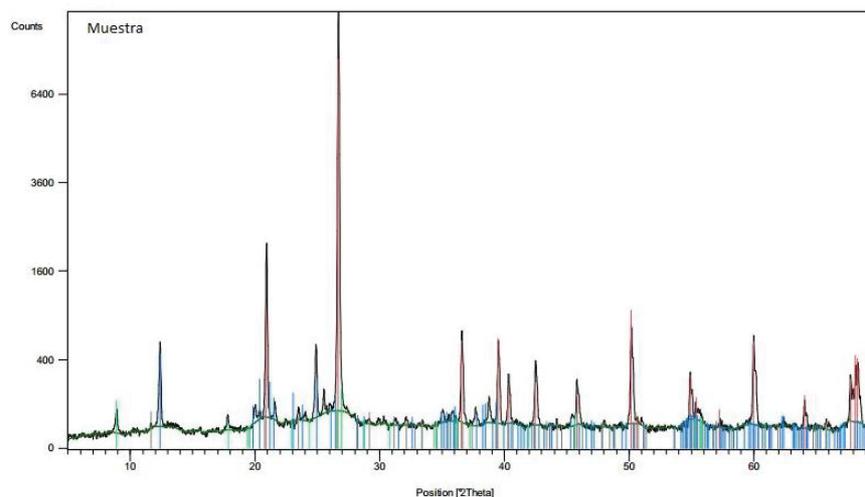


Figura 15. Difractograma de rayos X, intensidad vs ángulo 2θ de una de las muestras enviadas al laboratorio. Rojo: Cuarzo (90%), azul: filosilicatos grupo caolinita y verde: filosilicatos grupo illita (mica).

En base al estudio de la zona, ya que alrededor de la Villa se encuentran famosas minas de hierro (sistema de canteras de Aizpea) [53] así como canteras de areniscas ferruginosas (minas de Vergara) [53], prestando especial atención a la inspección visual del edificio, cuya roca está diferenciada en colores por regiones: grises, pardos y betas rojizas; y dado los resultados XRF y XRD, puede afirmarse que la roca empleada en la construcción es una arenisca rica en cuarzo (75-90 %), con presencia de filosilicatos y compuestos ferruginosos. Probablemente pueda tratarse de una arenisca catalogada como subarcosa, perteneciente al grupo de las sublitoarenitas con cemento mezcla, micáceo y ferruginoso.

2.3.2. Estudio espectroscópico Raman

Con el fin de detectar y determinar la estructura molecular de los componentes presentes en las muestras, se realizó el estudio espectroscópico Raman. Los resultados obtenidos se dividen según la localización de las muestras (fachada y primera estancia) debido a que en este caso, según su ubicación, sufren unas u otras alteraciones. Así mismo, se emplearon los resultados obtenidos para proponer posibles rutas y reacciones de degradación. Para predecir la formación de los compuestos de degradación así como de las condiciones necesarias, se empleó el Software Medusa 2.0 ®, programa informático de cálculo de equilibrios en disolución a través de una base de datos de constantes termodinámicas propia del programa. Así mismo, para poder realizar los cálculos con cierto criterio, se

aproximó un valor de potencial del medio a través de la medición directa del potencial de aguas de infiltración utilizando un potenciómetro comercial común.

2.3.2.1. Fachada principal

Los muros exteriores del edificio se encuentran afectados por varias patologías. Una primera inspección visual indica la presencia de ciertas zonas con sales de eflorescencia distribuidas heterogéneamente en la fachada del edificio. Por otra parte, alrededor de la entrada principal y de los recovecos de los escudos de armas (Figura 8), se encuentran numerosas costras negras. Finalmente, aparecen organismos vivos como helechos, musgo y líquenes, tanto en la zona baja de la fachada como en las proximidades de la tubería canalizadora de agua y en las gárgolas situadas en la zona superior (Figura 8).

2.3.2.1.1. Afecciones generales

A pesar de que la afección por sales en los sillares del muro no parece excesivamente agresiva, observamos diferentes eflorescencias distribuidas heterogéneamente por toda la fachada (Figura 16).



Figura 16. Fotografías de las diferentes eflorescencias analizadas en la fachada del edificio, situadas tanto en morteros como sillares. En a) observamos una arenización en la zona central del sillar y eflorescencias blanquecinas en sillar y mortero. En b) observamos eflorescencias blancas por toda la roca.

Así mismo se divisan diferentes betas rojizas en la sillería de arenisca (Figura 17), cuyo origen puede ser debido a la naturaleza ferruginosa de la roca, tal y como indicaron los análisis XRD y XRF.

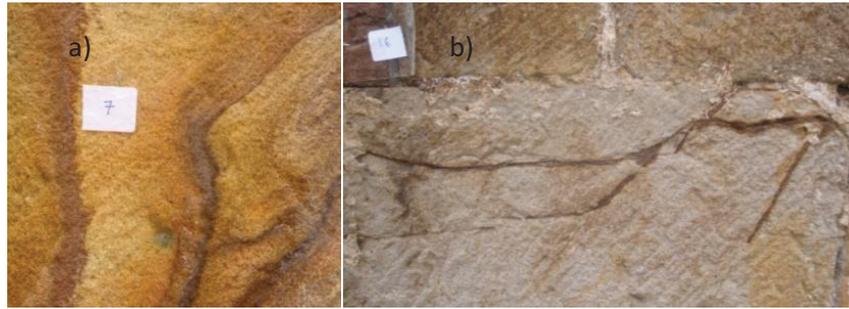


Figura 17. Imágenes de las diferentes tonalidades y betas que presenta la arenisca de la fachada. En a) se muestra una beta dispersa de coloración rojiza identificada como óxido de hierro. En b) se observa una beta de óxido de hierro, sin dispersión de este óxido a lo largo del material.

En primer lugar, los **análisis in-situ** sobre las areniscas de la fachada revelaron la presencia de varios compuestos originales: cuarzo (SiO_2) (muy abundante), identificado por su pico principal a 465 cm^{-1} , correspondiente a una de las vibraciones Si-O de su tetraedro característico y rutilo (TiO_2), identificado por las bandas a 446 cm^{-1} y 611 cm^{-1} . Además, diferentes compuestos de degradación fueron identificados: como sales de naturaleza nítrica (NO_3^-), identificadas por los picos a 715 cm^{-1} y 1051 cm^{-1} y sales sulfatadas como el yeso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) identificado por varios subpicos y su pico principal, situado en 1008 cm^{-1} (Figura 18) correspondiente al modo de vibración de tensión simétrica del SO_4 en su estructura tetraédrica.

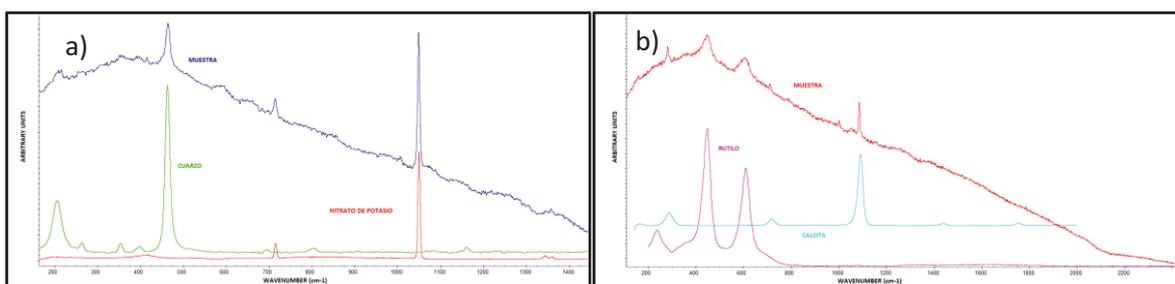


Figura 18. Espectros Raman obtenidos in-situ comparados con sus patrones con objeto de facilitar la identificación visual. En la izquierda se muestra el espectro correspondiente al cuarzo y a sales de nitrato (NO_3^-), y en b) se muestran los espectros correspondientes al Rutilo (TiO_2) y la calcita (CaCO_3).

Los **análisis de laboratorio** corroboraron los análisis in-situ, identificando nuevamente los mismos compuestos originales. Además, gracias a dichos análisis, se identificó hematite (Fe_2O_3), con picos característicos a 221 cm^{-1} , 289 cm^{-1} , 405 cm^{-1} y 608 cm^{-1} , (Figura 19) y carbón, el cual fue identificado por sus dos características bandas anchas situadas en 1325 cm^{-1} y 1600 cm^{-1} . Así mismo, estos análisis de laboratorio indican la posible presencia de minerales silicatados del grupo de la caolinita. La señal Raman detectada a 915 cm^{-1} corresponde con la vibración característica del grupo hidroxilo, tanto de la caolinita como de la dickita ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$) [56]. Esta información apoya los resultados obtenidos por medio de los análisis XRD y corrobora la catalogación de la piedra.

Finalmente se elucida la presencia de calcita tanto en forma de eflorescencias y como componente original del material al identificar los picos de vibración de tensión simétrica del CO_3 a 1085 cm^{-1} y por su pico secundario correspondiente a la flexión simétrica del CO_3 a 714 cm^{-1} .

La determinación de calcita en forma de eflorescencia como compuesto de degradación se explica en base a la posible infiltración de agua de lluvia sobre la fachada del edificio. Cuando el agua de lluvia llega al interior de la red capilar de los materiales de construcción, logra disolver el carbonato de calcio original del sistema. Una vez disuelto, este puede participar en otros equilibrios, con diversos iones en disolución. Finalmente, según las condiciones puede precipitar en el exterior en forma de eflorescencias o en el sistema de poros del material como subeflorescencias.

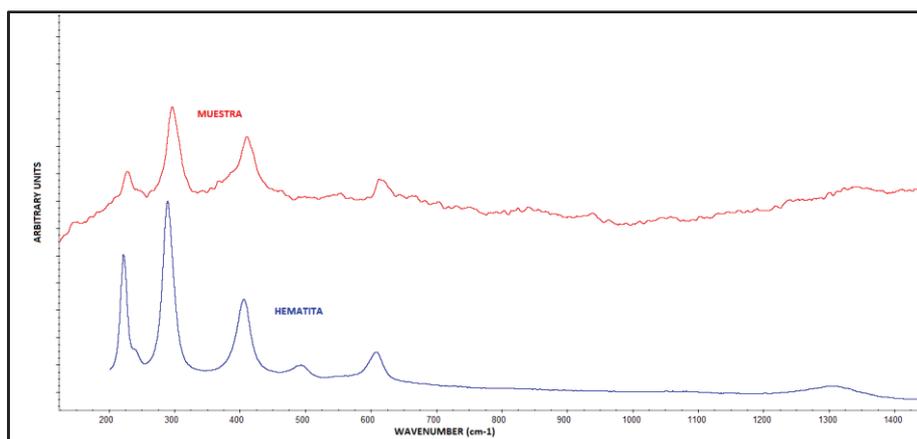


Figura 19. Espectro Raman obtenido en el laboratorio a partir de una muestra de la fachada. Se muestra el patrón de hematita (Fe_2O_3) para poder facilitar la comparación visual.

Para comprender el sistema se realiza un diagrama de distribución de especies en disolución para el carbonato de calcio (Figura 20). Puede verse como a pH inferiores a 5 unidades la fracción de calcio disuelto empieza a ser mayoritaria, al potencial y temperatura dados. Se observa también, que cuando el pH aumenta, el CaCO_3 comienza a precipitar. La precipitación de este compuesto puede darse bien por cambios de pH como ya se ha mencionado, o bien, por evaporación del agua, formándose eflorescencias y subeflorescencias.

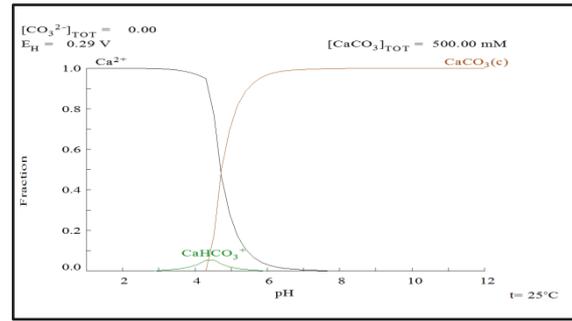


Figura 20. Distribución de especies de calcio en disolución para el sistema de carbonato de calcio en función del pH al potencial del medio.

Las pátinas de carbonato de calcio y su efecto en el material presentan una controversia, ya que, aunque el daño estético que produce es indiscutible, puede ejercer también una acción beneficiosa. Cuando el carbonato de calcio se dispone a modo de eflorescencia homogénea sobre el material lo protege de agresiones ambientales externas ya que, la acidez que deben presentar los agentes agresores debe ser mayor.

A parte de los compuestos de degradación citados anteriormente, se identificaron mezclas de Goethite ($\text{FeO}(\text{OH})$) por los picos detectados a 298 cm^{-1} , 397 cm^{-1} y 547 cm^{-1} y Limonite ($\text{FeO}(\text{OH}) \cdot n\text{H}_2\text{O}$) por los picos 298 cm^{-1} , 391 cm^{-1} y 552 cm^{-1} (Figura 21). Los nitratos fueron identificados como nitrato de potasio, niter, (KNO_3) gracias a los picos 715 cm^{-1} , 1051 cm^{-1} y al doblete característico en 1344 cm^{-1} y 1360 cm^{-1} .

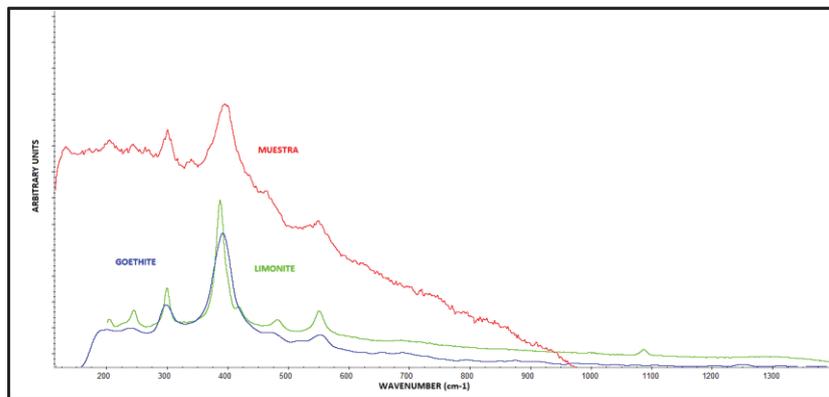


Figura 21. Espectro Raman de la Goethita y Limonita, obtenido en el laboratorio de un muestra, y comparación con los espectros patrón.

La presencia de diferentes óxidos de hierro puede considerarse común dado el origen ferruginoso de las areniscas constituyentes. El hierro en la naturaleza se encuentra en su forma más estable dadas las condiciones, es decir, como hematite (Fe_2O_3). A través de reacciones, en medio acuoso, puede darse el cambio a Goethita ($\alpha\text{-FeO(OH)}$) (Figura 22). También, en función del potencial del medio y del pH, el óxido de hierro puede llegar a liberar cationes de Fe(II) (Figura 23), los cuales se hidratan generando un hexaaquocación de hierro (II) $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$. A través de diferentes vías (Figura 22 b) el hierro termina generando goethita. Normalmente la primera especie en formarse tras la liberación de Fe(II) es la lepidocrocita ($\gamma\text{-FeO(OH)}$) pero al ser esta termodinámicamente menos estable que la goethita ($\alpha\text{-FeO(OH)}$), pronto se transforma en esta última [57].

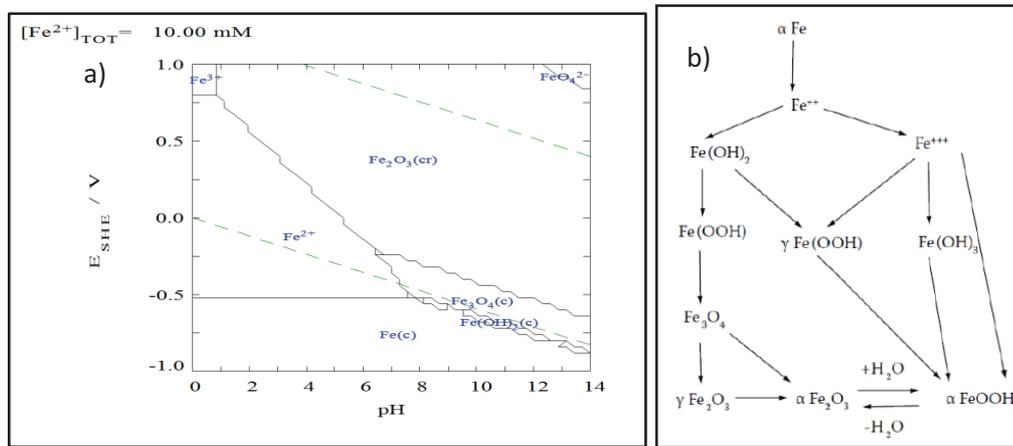


Figura 22. a) Diagrama Pourbex de especies de hierro en función del pH y potencial, b) posibles vías de cambios de fase y especiación del hierro.

La disolución de óxidos de hierro y su reubicación en las microquedades puede causar disgregación y fragmentaciones locales debido al estrés producido en la precipitación, potenciando el desmoronamiento de la fábrica de materiales. Los posibles cambios de especie y grado de hidratación, así como las diferencias en los coeficientes de dilatación térmica entre estos óxidos, (Fe_2O_3 $55 \cdot 10^{-7} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$) y

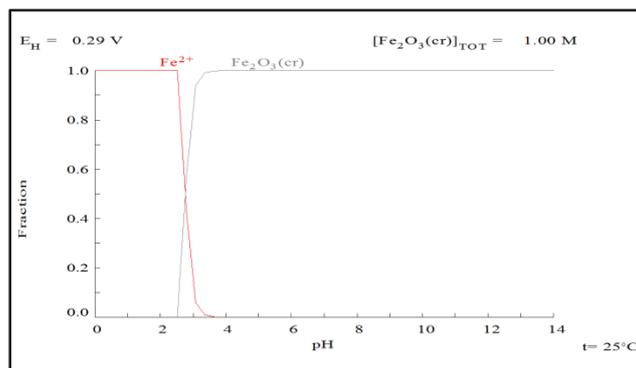


Figura 23. Diagrama de distribución de especies de Fe a partir de la disolución de hematite en función del pH.

diferentes minerales originales (cuarzo, SiO_2 $40 \cdot 10^{-8} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$) potencian el daño que estos pueden generar.

2.3.2.1.2. *Black crusts*

Otra de las afecciones estéticamente más desfavorables encontradas son las costras negras, también conocidas como *black crusts*. Estas láminas superficiales de color oscuro cubren buena parte del portón de la fachada principal, así como varias zonas de los escudos de armas (Figura 8). Debido a la gran importancia histórica de los escudos, se procedió a estudiar las zonas físicamente accesibles (Figura 24 a) y b)). Para esto, se realizaron varias medidas in-situ del arco del portón principal, observándose la presencia de carbón (bandas situadas en 1325 cm^{-1} y 1600 cm^{-1}) y carbonato de calcio (pico principal a 1085 cm^{-1}) (Figura 24 c).

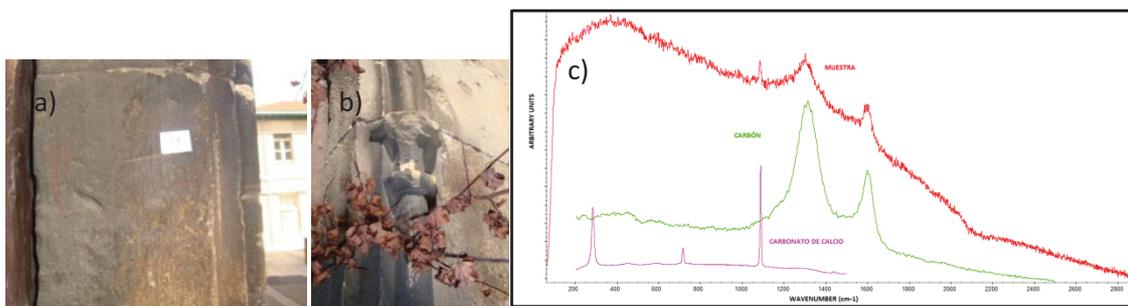


Figura 24. a) y b) Detalle de las costras negras situadas en el arco del portón principal. c) Espectro Raman in-situ de una costra negra. Presencia de yeso y carbonato de calcio.

Una vez en el laboratorio, se procedió a realizar las medidas Raman oportunas así como varias medidas con XRF para averiguar su composición y comprobar la posible deposición de metales pesados, debido a la proximidad de tráfico rodado. Los análisis Raman (Figura 25 a) muestran la presencia mayoritaria de yeso y carbón. Los análisis XRF no muestran indicios de metales pesados, a pesar de estar colindante a una carretera urbana y cercana a una carretera provincial (GI 2637) transitada. Esto puede ser explicado gracias a la presencia de una zona arbolada entre esta carretera provincial y el edificio, lo que genera una barrera natural para la deposición de estos metales pesados [58].

El origen de las costras negras está basado en la reacción del dióxido de azufre con el calcio presente en el material de construcción [59]. En el diagrama (Figura 25 b) de

distribución de especies de calcio (disuelto a partir de carbonato cálcico) en función de dióxido de azufre atmosférico, se observa que con una relación de concentraciones 1 a 25 para el SO₂ y calcio (5 mM vs 100 mM) al pH de 4 unidades y 290 mV de potencial, es suficiente para comenzar la formación de yeso.

Una vez formado el yeso en superficie, una gran cantidad de compuestos, como metales pesados, carbón elemental (combustiones incompletas (PM) normalmente) y algunos hidrocarburos policíclicos aromáticos (PAH) son capaces de depositarse en él [19]. La presencia de PAH's y metales pesados puede comprobarse de manera exhaustiva por medio de técnicas como cromatografía de gases acoplada a un detector de masas (GC/MS) y espectroscopía de absorción atómica (AAS).

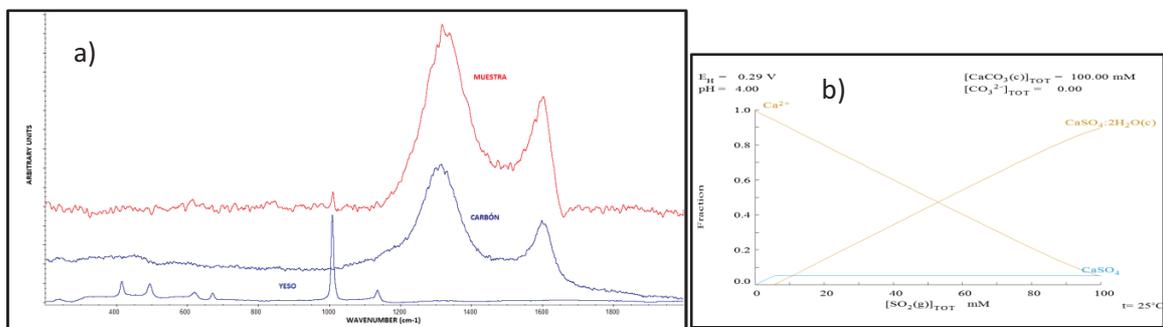


Figura 25. a) Espectro Raman obtenido de muestra de Black Crust y comparación con patrones de yeso y carbón vitrificado. b) Formación de Yeso en función de la cantidad de dióxido de azufre del medio a través del carbonato de calcio original (pH=4 y E=290 mV).

En caso de confirmarse la presencia de estos agentes, las posibles tareas de rehabilitación y acondicionamiento el edificio deberían realizarse con medidas de protección específicas para los trabajadores.

2.3.2.1.3. Biodeterioro

Otra patología visualmente dañina encontrada es la presencia de flora y microfauna alojada en la fachada del palacio. Se observan musgo y helechos (Figura 26), los cuales producen una presión interna en el material ejercida por sus raíces y sus desechos. La única zona que presentó esta patología fue la más oscura y húmeda de la fachada, junto a una bajante de agua, medio ideal para su crecimiento. El estudio Raman in-situ mediante el laser de 785 nm (el equipo de 532 nm se incorporó al grupo después de los muestreos) no fue productivo ya que no se obtuvo ningún espectro útil debido a la elevada fluorescencia que

emitían las muestras. Por este motivo, el muestreo de esta zona se realizó en base a la inspección visual.

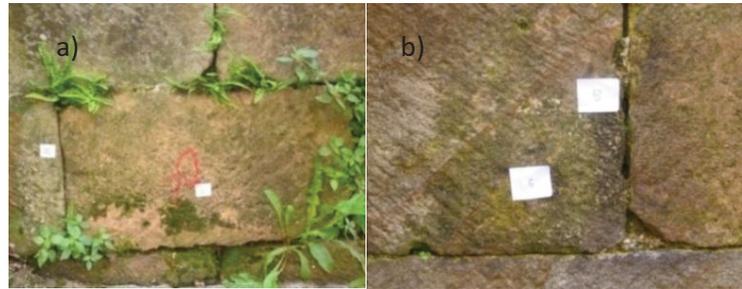


Figura 26. Fotografías de la flora presente en las juntas de los sillares de la fachada.

Las muestras fueron analizadas empleando equipos Raman con dos láseres diferentes, un laser rojo de 785 nm y otro verde de 532 nm. El Raman verde, a pesar de tener un laser con una radiación más energética (lo cual teóricamente derivaría en una mayor fluorescencia) se empleó con la premisa de que las muestras excitadas en su mismo rango de coloración podrían producir señales más intensas de los compuestos de interés por reflexión parcial de la radiación incidente, minimizando de este modo el efecto de apantallamiento de picos ocasionado por la fluorescencia.

Los análisis de laboratorio revelan la presencia de cuarzo y carotenoides (Figura 27) en casi todas las muestras medidas.

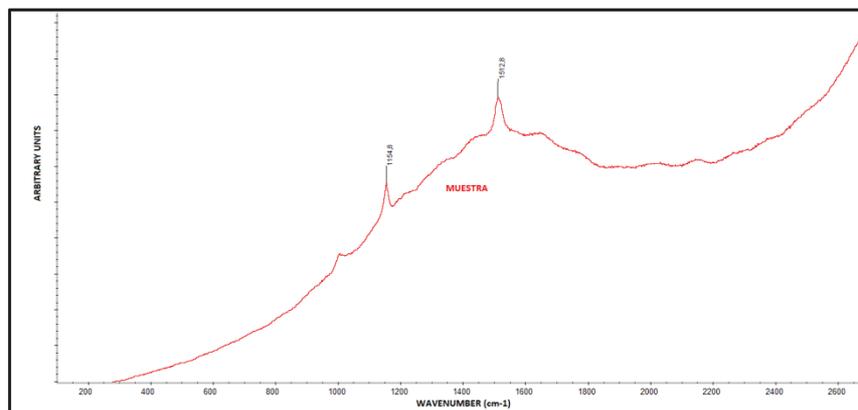


Figura 27. Espectro Raman medido con equipo con fuente de 532 nm. Se observan los picos de 1155 cm^{-1} y 1514 cm^{-1} característicos de carotenoides.

Su presencia es completamente normal y no aporta gran información, ya que la mayoría de los organismos fotosintéticos como plantas y algas, y varias clases de hongos y bacterias lo poseen. Debido a la fluorescencia presentada, se aconseja un estudio más profundo de las

mismas mediante otras técnicas con el propósito de esclarecer el efecto de su presencia en el edificio. Últimas investigaciones en el campo del biodeterioro [60] ayudan a identificar espectroscópicamente los biomarcadores para cada tipo de organismo y estudiar así el efecto de su presencia en el material, en ocasiones beneficioso y en otras degradativo. Unos de los casos más estudiados es el efecto de los líquenes y las hiedras. El primero de los organismos metaboliza el carbonato de calcio de la piedra, ocasionando sin duda una pérdida de material por este hecho y por la disgregación producida por sus hifas. Sin embargo, el líquen segrega ácido oxálico, capaz de reaccionar con el calcio presente en el sistema generando oxalato de calcio. Si este compuesto se genera en cantidades suficientes en la superficie de la roca, puede llegar a formar una capa protectora, al igual que lo hacen las patinas de carbonato de calcio anteriormente comentadas. El caso de las hiedras es diferente, a parte del indiscutible daño físico que producen sus raíces en el material se estudia su efecto beneficioso en las fachadas, ya que las apantallan de la deposición de agentes contaminantes atmosféricos.

Dada la presencia de biodeterioro en el edificio se aconseja el estudio exhaustivo mediante otras técnicas analíticas (Cromatografía iónica y comparación de porosimetrías de mercurio en roca dañada y no degradada...) que permitan aclarar los cambios generados en los materiales por los organismos encontrados.

2.3.2.2. Zona interior

El edificio cuenta con un interior amplio separado en dos estancias por un muro de sillería con un arco como medio de paso. Los pisos superiores se sustentan en varias vigas y sobre este muro divisorio, por lo que es de suma importancia la función estructural que desempeña. El resto de paredes están cubiertas con varias capas de yeso y recientemente pintadas de blanco, por lo que su importancia en el estudio del estado del edificio no es relevante en este momento. Una primera inspección visual mostró humedad en la base del muro y una gran cantidad de sales en la base del arco,

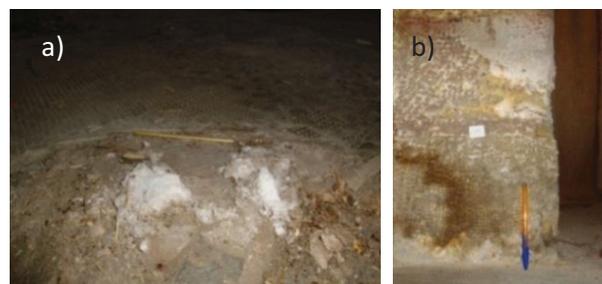


Figura 28. a) Eflorescencia observada en la superficie del suelo, b) diferentes eflorescencias en la base del arco principal

incluso, en zonas del suelo cercanas, aparecen eflorescencias salinas (Figura 28).

2.3.2.2.1. Morteros

El mortero original del edificio es casi inexistente, sin embargo, existe mortero de una restauración previa. con una mínima degradación observada. Para el estudio del mismo se realizaron análisis de muestras, identificándose la presencia mayoritaria de carbonato de calcio (714 cm^{-1} y 1085 cm^{-1}), de yeso por su pico principal a 1008 cm^{-1} y de silicatos por su conjunto de picos en la región de 1100 cm^{-1} y 1400 cm^{-1} [61]. Estos resultados parecen corroborar que el mortero empleado está compuesto parcialmente por carbonato de calcio y arena. Además, el contenido en yeso detectado parece indicar que es un compuesto original, dado que se identificó homogéneamente en toda la superficie de las muestras. Estos datos, junto con los obtenidos por XRF permiten catalogar el mortero existente como mortero de cemento Portland. Su aplicación puede llegar a ser contraproducente ya que no es aconsejable la introducción de más aditivos que puedan lixiviarse y reaccionar con el material original de la sillería. Además, se aconseja usar un mortero de sacrificio con objeto de que este se deteriore en lugar de la piedra. Es decir, es conveniente utilizar un mortero más permeable al agua que la propia roca original, de esta manera, los procesos de degradación se dan en mayor medida sobre este y no sobre la roca original.

2.3.2.2.2. Areniscas

Los **análisis in-situ** sobre las areniscas del muro revelan la presencia abundante de nitrato (KNO_3) por los picos ya mencionados (714 cm^{-1} 1051 cm^{-1} y doblete a 1344 cm^{-1} y 1360 cm^{-1} (Figura 29 a), yeso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) por su pico característico a 1008 cm^{-1} , cuarzo por su pico principal a 416 cm^{-1} y en menor medida, carbonato de calcio (CaCO_3) (714 cm^{-1} y 1085 cm^{-1}).

Por otra parte, los **análisis en el laboratorio** corroboran la presencia de estos componentes en las muestras. Así mismo, evidencian la naturaleza silicatada y férrica de la arenisca, identificando hematita (221 cm^{-1} 289 cm^{-1} 405 cm^{-1} y 608 cm^{-1}), y mezclas de silicatos región de $1100\text{-}1400\text{ cm}^{-1}$ (Figura 29 b) [61]. Se observa también rutilo (bandas a 446 cm^{-1} y 611 cm^{-1}) y carbón (bandas situadas en 1325 cm^{-1} y 1600 cm^{-1}) como componentes originales de la roca.

Como compuestos de degradación se evidencian los anteriormente mencionados, nitrato y yeso (en grandes cantidades), pero existen también indicios de epsomita ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)

(por su pico principal característico a 983 cm^{-1} debido a la tensión simétrica ν^1 del grupo SO_4), natrón (NaNO_3) o carbonato de sodio decahidratado ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) (picos a 1068 cm^{-1} y 1069 cm^{-1} respectivamente, indistinguibles por la resolución del equipo), sulfato de hierro nonahidratado (1025 cm^{-1}) [62], y posible carbonato de hierro (1090 cm^{-1}).

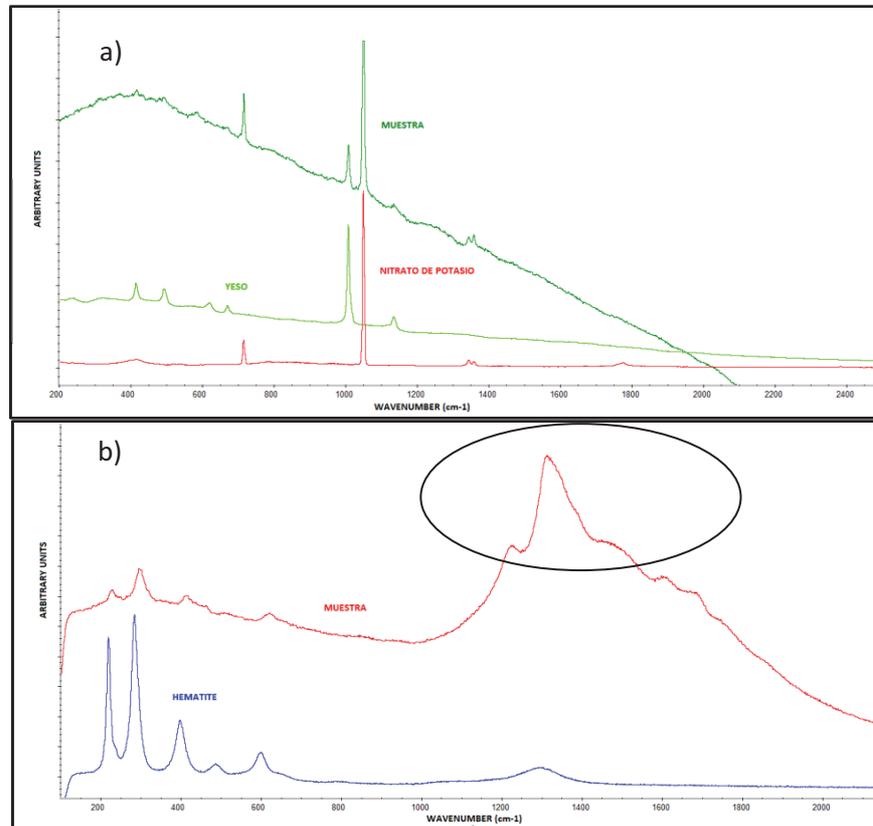
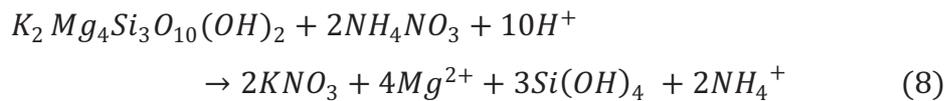


Figura 29. a) Espectro in-situ del arco interior donde se observa la presencia de yeso y niter (doblete a 1344 cm^{-1} y 1360 cm^{-1}) b) Espectro obtenido en el laboratorio, evidencias de hematite y mezclas complejas de silicatos sin identificar, señal elíptica.

La presencia de estos compuestos de degradación esta generada en base a la existencia de aguas de infiltración y el cemento portland colocado en el arco.

Las aguas de infiltración son capaces de arrastrar las sales y compuestos solubles presentes en los suelos cercanos. El Palacio de Guevara tiene un gran problema asociado a estas aguas de infiltración ya que se han determinado gran cantidad de muestras con presencia de nitrato. Habitualmente la entrada del anión nitrato en los sistemas a partir de aguas de infiltración viene dada por la presencia de nitrato amónico (NH_4NO_3). Esta especie tiene su origen en la descomposición natural de compuestos orgánicos con nitrógeno en su formula molecular, derivados de plantas, microorganismos y fertilizantes [56].

En cuanto a la explicación de la elevada cantidad de nitrógeno observada, podemos proponer el origen del potasio tanto en las propias sales de los suelos, como en la degradación de los silicatos presentes en la roca madre, con la hidrólisis tanto parcial como total de los mismos. En base a esto, puede proponerse la siguiente reacción para la degradación de los silicatos y formación del KNO_3 por aguas ácidas locales (Ecuación 8), con entrada de nitrato amónico como fuente de nitrato. Así mismo, la reacción propuesta podría explicar la presencia de los compuestos de degradación con magnesio en su naturaleza.



El diagrama de distribución de especies (Figura 30) en disolución para el sistema de la illita (identificación por XRD) con nitrato en disolución muestra la necesidad de un medio

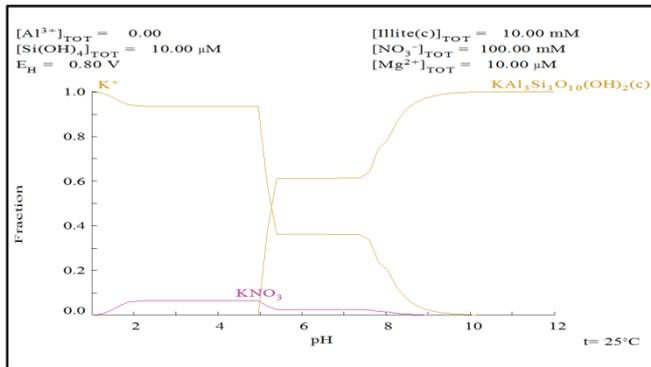


Figura 30. Diagrama de distribución de especies de potasio en función del pH para el sistema illita/nitrato

ligeramente ácido y un potencial de reducción elevado para la formación del KNO_3 .

Por otra lado, aparte de las sales de naturaleza sulfatada y de los cationes calcio, los morteros de restauración presentes son una fuente de NaOH y yeso [24]. Según las condiciones del medio, estos pueden disolverse gracias al agua de infiltración y presentar una

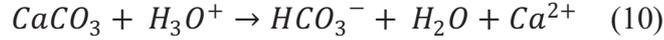
nueva fuente de sales solubles. Se ha determinado vía Raman la presencia de $NaNO_3$ o $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ (indistinguibles por la resolución del equipo, dado que solo se observó el pico principal) (Figura 31) como de $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ y $FeSO_4 \cdot 9H_2O$, cuyos iones (Na^+ y SO_4^{2-}) probablemente tengan origen en este cemento.

En primer lugar, la elucidación entre $NaNO_3$ y $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ no es del todo necesaria ya que el carbonato de sodio formado, terminará dando natrón en algún momento, debido a la gran cantidad de nitratos que entran gracias al agua de infiltración. Con todo esto pueden planearse los mecanismos de degradación sufridos.

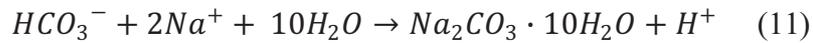
En primer lugar, el óxido de sodio se disuelve en el medio acuoso presente (Ecuación 9).



Debido al posible medio ácido presente, el carbonato de calcio (identificado vía Raman) puede llegar a disolverse (Ecuación 10).



En función de las condiciones de la disolución o por evaporación de la misma, hidrogeno carbonato y sodio pueden reaccionar dando un precipitado de carbonato de sodio, hidratado o no (Ecuación 11).



Debido a las aguas de infiltración, el carbonato de sodio formado, finalmente reaccionará con el nitrato amónico de entrada generando natrón, el cual también puede formarse por acción directa con el Na_2O disuelto (Ecuación 12).

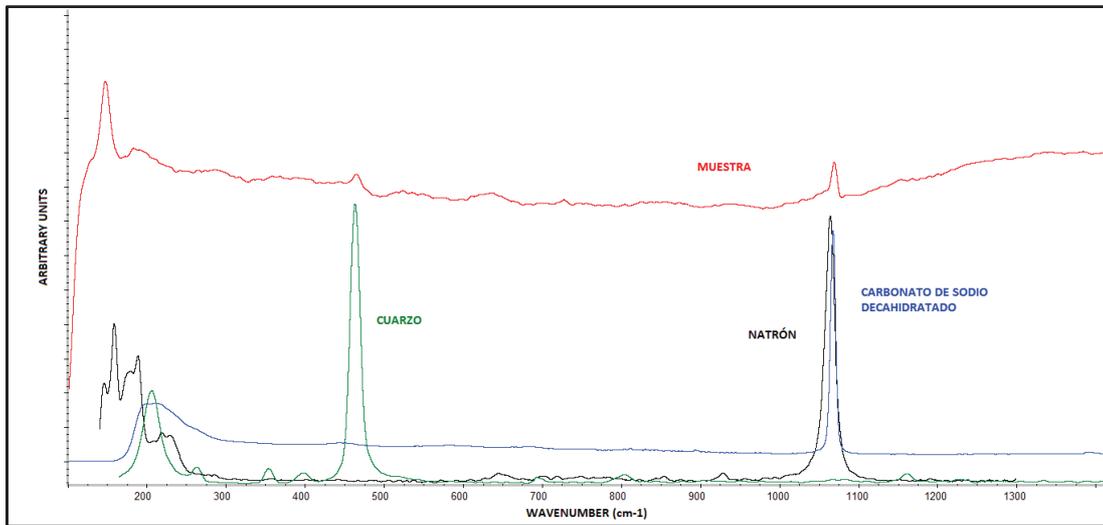
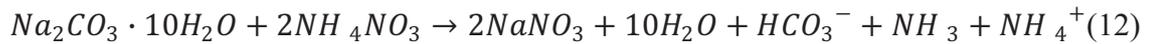


Figura 31. Espectro Raman realizado en el laboratorio, se observa la posible presencia indistinguible bien de carbonato de sodio decahidratado o natrón.

Así mismo, el yeso presente en el cemento en función del pH, potencial, temperatura y fuerzas iónica puede llegar a disolverse siendo una fuente importante de sulfato. El magnesio de las sales solubles del suelo o con origen en la disolución de silicatos presentes puede reaccionar con este, dando sulfato de magnesio a pH inferiores a 7 unidades (Figura

32 a), el cual fue identificado en una de sus fases hidratadas, la epsomita ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) (Figura 32 b).

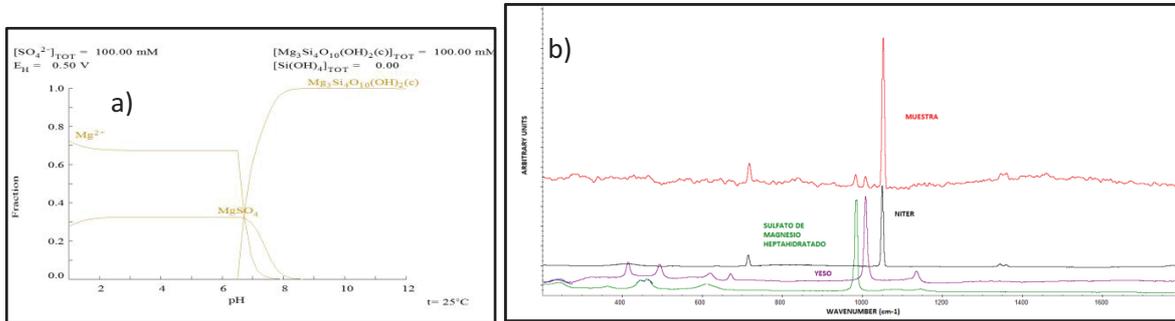


Figura 32. a) Distribución de especies de Mg en el equilibrio en disolución del carbonato de calcio con sulfato en función del pH. b) Espectro realizado en el laboratorio comparado con los patrones de sulfato de magnesio hepta-hidratado, yeso y nitrato de potasio.

Así mismo, en base a un pico Raman situado a 1025 cm^{-1} se identificó coquimbita ($\text{FeSO}_4 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) [62] como producto de degradación y la siderita (FeCO_3) por la señal Raman a 1090 cm^{-1} de la tensión simétrica ν^1 del CO_3 (Figura 33).

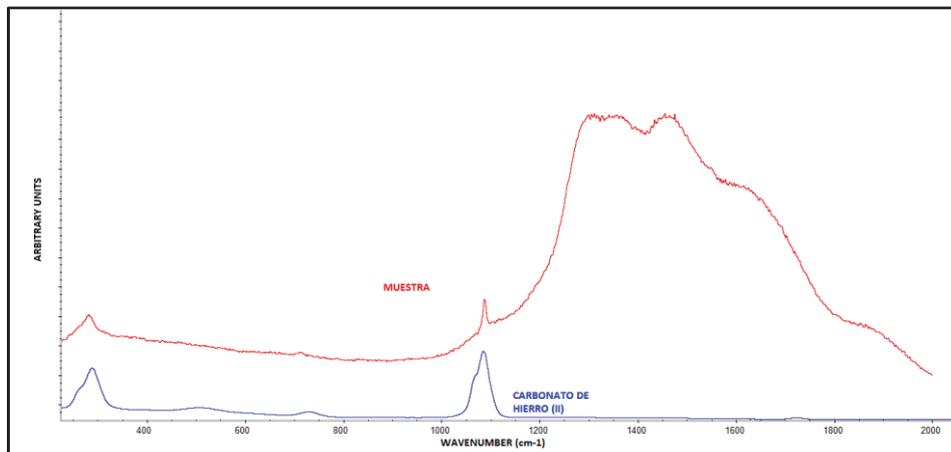


Figura 33. Identificación espectroscópica del carbonato de hierro (II) por su pico a 1090 cm^{-1} , comparación directa con el espectro patrón.

El carbonato de hierro y el sulfato de hierro identificados tienen probablemente su origen en la solubilización del hierro presente en la matriz y posterior reacción con los aniones sulfato y carbonato con procedencia en el mortero de restauración y del suelo mayoritariamente. El sulfato de hierro bien puede deberse a la reacción entre el hierro

disuelto con el sulfato (Figura 34 a) o bien a su reacción directa con el dióxido de azufre atmosférico (Figura 34 b).

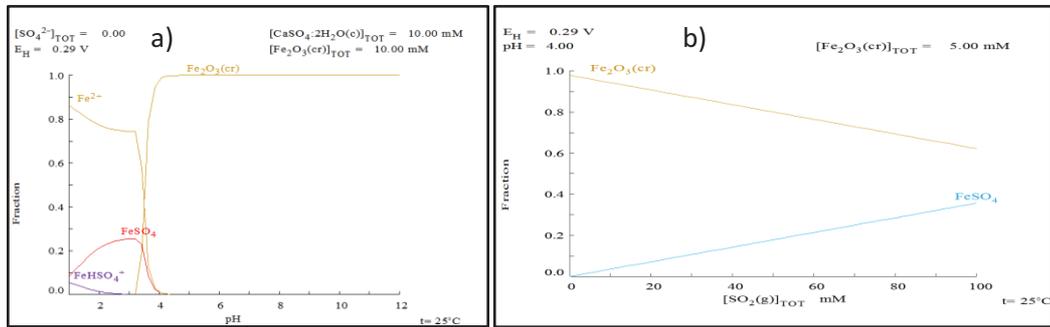


Figura 34. a) Fracción molar de Fe(II) en disolución en el sistema Fe_2O_3 y yeso en función del pH. b) Fracción molar de Fe(II) en función de la concentración de SO_2 .

La identificación espectroscópica del carbonato de hierro (II) muestra la necesidad de unas condiciones fisicoquímicas concretas para su formación (Figura 35). A un pH moderado con un intervalo entre 5 y 9 unidades aproximadamente su precipitación puede darse siempre y cuando el potencial del medio se encuentre entre 200 mV y (-300) mV. Las medidas de potencial de aguas de infiltración anteriormente mencionadas indican un potencial de 290 mV, potencial al cual esta reacción no puede darse. A pesar de ser un valor de referencia sin validez como valor real de potencial, puede demostrar las variabilidad de las condiciones internas del sistema de poros del material, explicando así la formación de ciertos complejos que *a priori* no deberían darse desde el punto de vista termodinámico teórico.

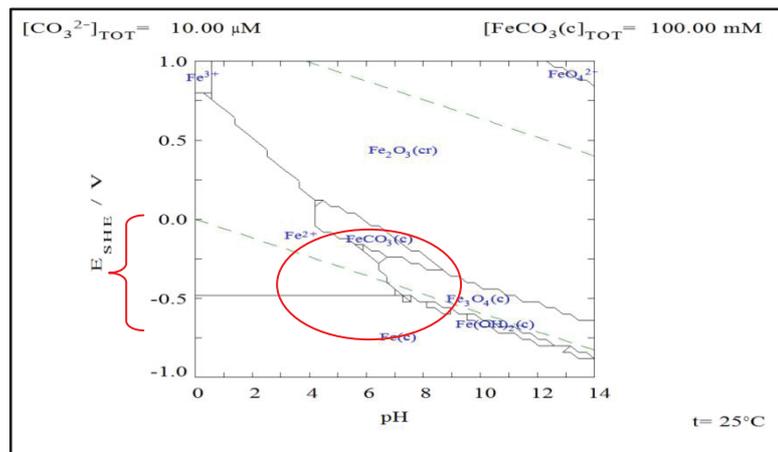
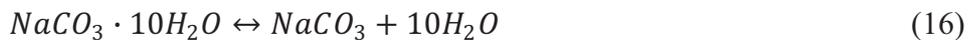
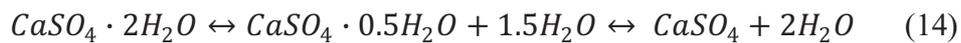


Figura 35. Diagrama de predominancias de especies de Fe por medio de áreas según el potencial y el pH de la disolución para el sistema de Fe_2O_3 y carbonato.

La gran mayoría de las sales identificadas se encontraron en forma de subeflorescencias, únicamente identificándose niter y yeso como eflorescencias. Deben destacarse los posibles cambios en el grado de hidratación de las sales encontradas. Tanto la epsomita, como el yeso, coquimbite y el carbonato de sodio pueden cambiar su número de moléculas de agua en función de las condiciones del sistema.

La epsomita esta en equilibrio con su forma monohidratada kieserita ($MgSO_4 \cdot H_2O$) (Ecuación 13), el yeso tiene un equilibrio con su forma hemihidratada bassanita ($CaSO_4 \cdot 0,5H_2O$) y esta a su vez con sulfato de calcio anhidro, anhidrita ($CaSO_4$) (Ecuación 14). Por otra parte, la coquimbite está en equilibrio con gran cantidad de estados de hidratación (sal anhidra y mono, tetra, penta y hepta-hidrato), entre otros con la szomolnokita ($FeSO_4 \cdot H_2O$) (Ecuación 15). Finalmente el carbonato de sodio decahidratado puede encontrarse también como la sal anhidra ($NaCO_3$) (Ecuación 16).



Por todo esto, el daño producido por estas sales se agrava, ya que al estrés generado por su precipitación, hay que sumarle también los posibles cambios en su estado de hidratación las cuales generan un cambio en el volumen ocupado, realizando una mayor fuerza en contra del material.

3. CONCLUSIONES

En base a los resultados obtenidos, puede concluirse que el foco de acción más importante en el sistema se encuentra en el agua de infiltración que asciende desde la base del arco interno del edificio. El aporte de agua desde la base de los muros acrecenta los procesos de redisolución y cambios en el grado de hidratación, generando estrés interno y favoreciendo movimientos de arrastre de sales. Es por esto que la pérdida de material interior y la continua entrada de agua pueden derivar en un severo daño estructural en el edificio si no se realiza una restauración efectiva y rápida.

El estudio demostró que el efecto de la entrada de agua depende del tipo de material que esta encuentre a su paso y remarcó la importancia de elegir materiales de restauración compatibles y respetuosos con los materiales originales, evitando de este modo el origen de nuevas patologías. Sería aconsejable realizar un estudio de porosimetría de mercurio con el fin de conocer y establecer la ruta de ascensión que sigue el agua, ampliando de este modo el conocimiento de las posibles lixiviaciones y disoluciones que se dan en cada material.

Como principales fuentes de degradación sufridos en la fachada cabe destacar el efecto de la contaminación atmosférica, dado los resultados obtenidos de las diferentes incrustaciones negras analizadas así como las degradaciones observadas en la matriz cementante ferruginosa de la arenisca. Sin embargo, estas patologías no pueden catalogarse como severas, ya que no parecen derivar en ningún daño estructural o pérdida masiva de material. Sin embargo se debe remarcar que si la contaminación atmosférica de la zona aumenta, este fenómeno de pérdida de material podría verse agudizado. En cuanto a la deposición de posibles metales pesados en las *black crusts* puede concluirse que no es necesario el empleo de técnicas adicionales para su estudio debido a la ausencia de estos elementos en los resultados de XRF. Como se comentó en la discusión de los resultados, la no deposición de estos metales en la fachada puede ser debida a la presencia de una zona arbolada que forma una barrera natural entre el edificio y la carretera provincial cercana (GI 2637).

Por último, en cuanto a las degradaciones presentadas por el edificio se debe hacer especial hincapié en la necesidad de eliminar la flora presente en la fachada del edificio mediante del empleo de algún producto herbicida y fungicida respetuoso con los materiales, ya que los daños generados comienzan a ser preocupantes.

A modo de conocer el estado actual del edificio y la severidad de la afección producida por sales solubles se recomienda un estudio cuantitativo de la concentración de estas en los diversos materiales mediante cromatografía iónica y de este modo, corroborar los procesos de degradación propuestos.

De acuerdo a las técnicas analíticas no destructivas seleccionadas para el estudio cabe concluir que resultaron sumamente exitosas permitiendo la caracterización no destructiva del tipo de roca y proposición de las rutas de degradación en base a compuestos originales y de degradación detectados. La metodología aplicada demostró ser de gran utilidad en este tipo de estudios por su portabilidad y robustez, simplicidad y por la calidad y volumen de datos que genera, siempre de una forma no destructiva, respetando así el Patrimonio Construido.

4. BIBLIOGRAFÍA

- [1] R. M. Esbert. Relaciones entre porosidad, contenido en arcillas y durabilidad de areniscas. *Materiales de Construcción*. (1985) 35, p. 15-22
- [2] M.T. Martín Patino. Deterioro selectivo de las areniscas en las catedrales de salamanca. La anisotropía textural como factor del mismo. *Materiales de construcción*, (1994) 44, p. 5-14
- [3] O. Gómez-Laserna In-situ spectroscopic assement of the conservation state of building materials from a Palace house affected by infiltration water; *J. of Raman spectroscopy*; (2013) 44, p. 1277-1284
- [4] Markus Tuller. Adsorption and capillary condensation in porous media: Liquid retention and interfacial configurations in angular pores *WATER RESOURCES RESEARCH*, (1999) 3, p. 1949–1964
- [5] S. García. Morales. Metodología de diagnostico de humedades de capilaridad ascendente y condensación higroscópica, en edificios históricos. Ph.D. UP Madrid. (1995)
- [6] R.J. Gummerson. Water movement in porous building materials. Hydraulic suction and sorptivity of brick and other masonry materials. (1980)
- [7] J. Ruedrich, Salt and ice crystallisation in porous sandstones. *Environ Geol* (2007) 52, p. 225-249
- [8] <http://www.epa.gov/climatechange/ghgemissions/global.html#three> (access 14/06/14)
- [9] David R. Lide. *Handbook of chemistry and physics*, 76th edition 1995/96
- [10] Katz M. The Canadian Sulphur Problem. In: *Sulphur and Its Inorganic Derivatives in the Canadian Environment*. Ad hoc Panel of Experts Management Subcommittee, NRC Associate Committee on Scientific Criteria for Environmental Quality, National Research Council of Canada, Ottawa (1977).
- [11] Hidy GM. *Atmospheric Sulfur and Nitrogen Oxides: Eastern North America Source Receptor Relationships*. Academic Press Inc, San Diego. (1994)
- [12] HSDB (Hazardous Substances Data Bank) Hazardous Substances Data Bank Sulfur Dioxide (HSN 228). Toxicology and Environmental Health Information Program, National Library of Medicine, Bethesda, MD (2002)

- [13] Weil ED, Sandler SR. Sulfur Compounds. In: Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, John Wiley & Sons, Inc. (1997)
- [14] Bunce, N.. Environmental Chemistry, Second Edition. Wuerz Publishing Ltd., Winnipeg, p. 376 (1994)
- [15] Finlayson-Pitts, B.J. and J. N. Pitts Jr. Atmospheric Chemistry: Fundamentals and Experimental Techniques. Wiley, New York, (1986)
- [16] Kellogg, W.W., R.D. Cadle, E.R. Allen, A.L. Lazrus and E.A. Martell. The Sulfur Cycle. Science. (1972) 175, p. 587-596.
- [17] C. Samara. Fine and coarse ionic aerosol components in relation to wet and dry deposition. Water, Air, and Soild Pollution (2000) 120, p. 71-88
- [18] P.Vargas Jentzch. Inorganic salts in atmospheric particulate matter: Raman spectroscopy as an analytical tool. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy (2013) 15, p 697-708
- [19] Prieto-Taboada N. Buildings as repositories of hazardous pollutants of anthropogenic origin. J Hazard Mater. (2013) 248, p. 451–460
- [20] A. Elena Charola, Salts in the deterioration of porous materials: an overview. JAIC (2000) 39, p. 327-343.
- [21] C.M. Grosii. Las sales solubles en el deterioro de rocas monumentales. Revisión bibliográfica. Materiales de construcción. (1994) 44, p. 15-30
- [22] E.Doehne, C. A. Price, Stone conservation: An overview of current research, Getty Conservation institute, Los Angeles, (2010)
- [23] C.M. Grossi. Las sales solubles en el deterioro de rocas monumentales. Revisión bibliografica. Materiales de construcción. (1994) 44, p.15-30.
- [24] J.A. Ibañez Gómez Estudio químico y mineralógicos morteros de restauración aplicados a areniscas del Eoceno de Guipuzkoa utilizadas en la construcción de edificios. Geogaceta. (2001) 30, p. 223-226
- [25] Katja Sterflinger. Microbial deterioration of cultural heritage and works of art — tilting at windmills? Appl Microbiol Biotechnol (2013) 97, p. 9637–9646

- [26] C. Gentilini. Effect of salt crystallisation on the shear behaviour of masonry walls: An experimental study. *Construction and Building Materials*. (2012) 27, p. 181-189
- [27] Veysel Zedefa. Effect of salt crystallization on stones of historical buildings and monuments, Konya, Central Turkey. (2007), 43; P. 1453–1457
- [28] Rosa M Espinosa-Marzal Advances in understanding damage by salt crystallization *Acc Chem Res.*(2010) 43, p. 897-905
- [29] George W. 204, Stress from crystallization of salt. *Cement and Concrete Research* 34, p. 1613–1624
- [30] Rodriguez-Navarro, C., and E. Doehne. "Salt Weathering: Influence of Evaporation Rate, Supersaturation and Crystallization Pattern." *Earth Surf. Processes Landforms* (1999): 24, p. 191-209
- [31] Michael Steiger Crystal growth in porous materials—I: The crystallization pressure of large crystals *Journal of Crystal Growth*. (2005) 282, p. 455-469
- [32] Skinner, B.J.. Thermal Expansion. In: Clark, JR. S.P. (ed.), *Handbook of Physical Constants*. Revised Edition. The Geological Society of America, Inc. (1966)
- [33] A. Moropoulou, Non-destructive techniques as a tool for the protection of built cultural. *J. Construction and Building Materials*. (2013) 48, p. 1222-1239.
- [34] Michael Mantleu. X-Ray Fluorescence spectrometry in Art and Archaeology. *X-Ray Spectrom.* (2000) 29, p 3-17.
- [35] L.C. Prinsoloo, Philippe Colomban, *J Raman Spectrsc.* (2011) 42, p. 399-406.
- [36] O- Gomez-Laserna, M.A. Olazabal, J.M. Madariaga, *J Raman Spectrsc.* (2013) 44, p. 1277-1284
- [37] J. Costa. Removal and analysis of soluble salts from ancient titles. *Studies in Conservation*. (1996) 41, p 153-160.
- [38] Concepción Domingo, Raman spectroscopy of carbon nanotubes. *Óptica pura y aplicada*. (2007) 40 p. 175-186
- [39] P. Vitek, Evaluation of portable Raman spectrometer with 1064 nm excitation for geological and forensic applications. *J Spectrochimica Acta Part.* (2012) 86, p. 320-327

- [40] N.N. Boustany. J Society for Applied Spectroscopy. (2001) 55, p. 1506-1513
- [41] J. Jehlička, Application of portable Raman instruments for fast and non-destructive detection of minerals on outcrops. Spectrochimica Acta Part A (2009) 73, p. 410-419
- [42] J. Jehlička. Rapid outdoor non-destructive detection of organic minerals using a portable Raman spectrometer. J. Raman Spectrosc. (2009) 40, 1645-1651
- [43] M. L. Santarelli. FT-Raman spectroscopy for quantitative analysis of salt efflorescences. J Raman Spectrosc. (2012) 43, 1560-1566
- [44] SIR CHANDRASEKHARA V. RAMAN The molecular scattering of light. Nobel Lecture. (1930)
- [45] Petr Vitek. Evaluation of portable Raman spectrometer with 1064 nm excitation for geological and forensic applications. Spectrochimica Acta Part A (2012) 86, p. 320-327
- [46] A. M. Macdonald, On the use of photo bleaching to reduce fluorescence background in Raman spectroscopy to improve the reliability of pigment identification on painted textiles J. Raman Spec. (2006) 37, p. 830–835
- [47] Gobierno vasco: Agencia Vasca del agua, Seguimiento de los ríos y Medio ambiente.
http://www.uragentzia.euskadi.net/u810003/es/contenidos/informacion/calidad_aguas/es_documento/calidad_aguas_superficiales_rios_informes.html (access 15/06/2014) (estación ORI122)
https://www.euskadi.net/r49cestamat/es/contenidos/estadistica/aire_kalitatea_ic/es_aire_ica/aire_kalitatea_ica.html (access 16/06/2014)
- [48] E.V.E. Mapa geológico del País Vasco, 88; IV (Beasain) Eve - EVE
- [49] J.A. Vera. Geología de España. ISBN: 84-7840-546-1 (2004)
- [50] K. Castro, On-line FT-Raman and dispersive Raman spectra database of artists materials (e- Visart database) Analytical and Bioanalytical Chemistry, (2005) 2, p. 248-258.
- [51] M. Maguregui, Dispersive Raman Spectra database of original and decayed materials belonging to the natural, industrial and cultural heritage (E-Visnich database). 1st International Congress - CHEMISTRY FOR CULTURAL HERITAGE (ChemCH)- Ravenna 30th June-3rd July 2010

- [52] R. T. Downs, Program and Abstract of the 19th General Meeting of the International Mineralogical Association in Kobe, Japan. (2006) O03, 13.
- [53] F. COSTA. Las areniscas de la Mina Eureka (Cu-U-V) (Pirineo Central): Texturas observadas versus reacciones planteadas. *Cadernos Lab. Xeolóxico de Laxe Coruña*. (2000) 25, p. 309-311.
- [54] Noor-ul-Amin. Chemical analysis and comparison of ordinary Portland cement of khyber pakhtoon khwa, Pakistan. *Chemical Engineering Research Bulletin*. (2010) 14, p. 45-49.
- [55] Julio Atadill, Carmelo Etxegaray, Serapio Múgica. *Geografía General del País Vasco-navarro Ed. Alberto Martín*. (1918)
- [56] Ray L. Frost. Hydroxyl deformation in kaolins. *Clays and Lay Minerals*, (1998) 46, p. 280-289.
- [57] M. Stratmann; The atmospheric corrosion of iron, a discussion of the physicochemical fundamentals of this omnipresent corrosion process; invited review. *Berichte der Bunsengesellschaft für Physikalische Chemie*. (1990) 94, p. 626-639.
- [58] K. Kocić, Trees as a natural barriers against heavy metal pollution and their role in the protection of cultural heritage. *Journal of cultural heritage* 2013. (article in press)
- [59] Sabbioni C, Zappia G. Black Crusts on ancient mortars. *Atmos Environ* (1998) 32; p 215-223.
- [60] O. Gómez-Laserna. Raman Spectroscopic Characterization of Brick and Mortars: the advantages of the Non destructive and in Situ Analysis. Chapter.
- [61] O. G. Laserna. Estudio de los procesos de deterioro por sales solubles en Palacio Basozabal. Master en restauración y gestión integral de patrimonio construido
- [62] Maite Maguregui. Thermodynamic and Spectroscopic Speciation to Explain the Blackening Process of Hematit Formed by Atmospheric SO₂ Impact: The Case of Marcus Lucretius House (Pompeii). *Anal. Chem.* (2011) 83, p 3319-3326.