

**CENIM**

---

## **Red Temática de Patrimonio Histórico y Cultural**

**- RTPHC -**

**1ª REUNIÓN MONOGRÁFICA**

***Efectos de la contaminación atmosférica  
en la conservación del Patrimonio Histórico***

**Madrid, jueves 27 de junio de 2002**

**Comité científico:**

**J.M. Bastidas, M.T. Blanco, V. López Serrano,  
S.F. Medina, M. Morcillo, O. Ruano y C. Sáiz**

**Comité organizador:**

**M. García Heras, E. Cano, A. López Delgado,  
F.A. López y M.A. Villegas**



## **CONFERENCIA INVITADA**

Prof. Darío Camuffo

*Istituto di Scienze dell'Atmosfera e del Clima,  
Consiglio Nazionale delle Ricerche (CNR)  
Padova, Italia*

## **ESTIMATING THE WATER DEPOSITED BY NOCTURNAL CONDENSATION ON MONUMENTS: AN APPLICATION TO MADRID**

D. CAMUFFO<sup>1</sup>, R. GIORIO<sup>2</sup>, G. STURARO<sup>1</sup> and E. PAGAN<sup>1</sup>

<sup>1</sup> *Consiglio Nazionale delle Ricerche, Istituto di Scienze dell'Atmosfera e del Clima, Corso Stati Uniti 4, 35127 Padova, Italy.*

<sup>2</sup> *Lambda Scientifica, via Retrone 39, 36077 Altavilla, Vicenza, Italy.*

Water deposited by nocturnal condensation on monuments is responsible for a number of physical, chemical and biological deterioration mechanisms. The amount of deposited water was evaluated exposing outdoors Carrara marble, a number of limestone and brick samples. Samples were exposed during clear sky conditions either horizontally and vertically, in order to see the influence of the different exposition, which affects the energy loss via infrared radiation. The dewfall on the samples was collected and measured every morning. Experiments in a simulation chamber under controlled microclimate conditions led to find a general equation for the amount of water deposited on a cold surface. This is determined by: how much and for how long the surface temperature drops below the dew point, the moisture content in the air and the ventilation. On clear nights, the condensation on horizontal surfaces may reach some 20 mg cm<sup>-2</sup>, whereas condensation on vertical ones is very small. The seasonal trend of night-time condensation was also calculated for specific locations. Another type of condensation occurs on monuments in the early morning when the moisture content in the air increases for evaporation and the monuments remain cold for their thermal inertia. This kind of condensation, which may occur on every surface, was calculated to reach the same order of magnitude as the nocturnal dewfall. The analysis of the temperature and moisture concentration profiles in proximity of a condensing surface has shown two different situations. In still air, the two above profiles follow an exponential law and the process is limited within some tens of millimetres. In the presence of turbulence, this layer is strongly reduced.

## **TRABAJOS PRESENTADOS**

1

## ALTERACIONES CROMÁTICAS DE ROCAS ORNAMENTALES CARBONÁTICAS POR ACCIÓN DEL SO<sub>2</sub> (\*)

D. BENAVENTE<sup>1</sup>, A. BARNABÉU<sup>1</sup>, R. FORT<sup>1</sup>, M.A. GARCÍA DEL CURA<sup>1</sup>,  
S. ORDÓÑEZ<sup>1</sup>, C. ILLUECA<sup>2</sup>, F. MARTÍNEZ-VERDÚ<sup>2</sup> y V. VIQUEIRA<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Red Temática Patrimonio Histórico y Cultural del CSIC. Laboratorio Petrología Aplicada. Unidad Asociada CSIC (Intituto de Geología Económica)-Universidad de Alicante.

<sup>2</sup> Dpto. Óptica. Universidad de Alicante.

Rocas carbonáticas de diferentes colores son muy utilizadas en el patrimonio monumental tanto en interiores como en exteriores. En este caso los procesos de decoloración son manifiestos, ésto nos ha llevado a estudiar experimentalmente la acción ejercida por el SO<sub>2</sub>, en rocas carbonáticas de tres colores diferentes. Para ello se ha realizado un ensayo acelerado en el laboratorio, sobre muestras pulidas, en una cámara Kesternich, a presión atmosférica, 25 °C y 95-100 % H.R. y 0.2 l de SO<sub>2</sub>.

Se han elegido tres rocas ornamentales, mármoles comerciales, de diferentes características petrográficas: el Rojo Alicante, *RA*, (La Romana, Alicante), el Negro Marquina, *NM*, (Marquina, Vizcaya) y el Amarillo Triana, *AT*, (Macael, Almería). Las dos primeras son calizas fosilíferas (biomicritas-micritas fosilíferas), susceptibles de adquirir pulido, sin necesidad de incorporarles ningún producto, como indica su denominación de mármoles comerciales y pueden considerarse representativas de las rocas sedimentarias de dichos colores; la tercera en un mármol tanto en el sentido comercial como geológico (mármol metamórfico): es un mármol dolomítico mesocristalino heteroblástico con alguna pequeña moscovita neoformada y masas dendriformes de óxido de hierro, en las que el manganeso es un elemento muy minoritario.

En este estudio se ha evaluado la alteración de la superficie con MEB y las características estéticas de color y brillo. Tras la eliminación, por lavado, del precipitado de yeso formado se estudió el aspecto de la superficie con MEB-ES comparándolo con el de la roca fresca. Se observa una alteración diferencial: los cristales de mayor tamaño y los fósiles aparecen en relieve sobre el resto de la superficie, y la matriz muestra una mayor disolución.

Las medidas de las coordenadas cromáticas se han obtenido con un tele-espectroradiómetro y las medidas de brillo con un brillómetro (ángulo de incidencia de 60°). En las rocas estudiadas, el brillo disminuye con el tiempo de exposición del material al SO<sub>2</sub>. La variación de las coordenadas cromáticas depende del color original de la roca. Así, en las rocas con medio o alto croma (*RA*) y en rocas con bajo croma y luminosidad (*NM*), el cambio de color total se ve afectado fuertemente por el ataque ácido. Por otro lado, en rocas con bajo croma y alta luminosidad (*AT*), el cambio de color total es casi inapreciable durante el proceso. Sin embargo, no se observa cambio en el tono. Estos datos muestran que la alteración del color se debe principalmente al cambio en la rugosidad superficial.

(\*) Trabajo subvencionado por la Generalitat Valenciana (Proy. GV97RN14-3) y una beca predoctoral (D.B.).

## 2

# EFFECTOS DE LA CONTAMINACIÓN ATMOSFÉRICA SOBRE LOS MORTEROS HIDRÁULICOS ANTIGUOS Y CONTEMPORÁNEOS

M.T. BLANCO-VARELA<sup>1</sup>, J. AGUILERA<sup>1</sup>, S. MARTÍNEZ-RAMÍREZ<sup>1</sup>, F. PUERTAS<sup>1</sup>,  
A. PALOMO<sup>1</sup>, C. SABBIONI<sup>2</sup>, G. ZAPPÀ<sup>2</sup>, C. RIONTINO<sup>2</sup>, K. Van BALEN<sup>3</sup>  
y E.E. TOUMBAKARI

<sup>1</sup> Instituto Eduardo Torroja-CSIC. Serrano Galvache, s/n. 28033 Madrid, Spain.

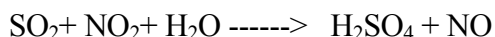
E-mail: [blancomt@ietcc.csic.es](mailto:blancomt@ietcc.csic.es)

<sup>2</sup> Institute ISAO, National Research Council, Via Gobetti 101, 40129 Bologna, Italy.

<sup>3</sup> Department of Civil Engineering, KU Leuven, De Croylaan 2. 3001 Heverlee, Belgium.

El aire contiene contaminantes en tres estados: gaseosos, partículas sólidas y sustancias disueltas en gotitas de agua (lluvia ácida). Los contaminantes gaseosos más importantes son: SO<sub>2</sub> y NO<sub>x</sub>. Durante las últimas décadas el problema de la lluvia ácida ha adquirido dimensiones graves en gran parte de Europa y de Norteamérica. Se considera “lluvia ácida” cuando el pH de las precipitaciones baja hasta valores inferiores a 4-4.5. Esta acidificación es debida, en principio al efecto del HNO<sub>3</sub> y al H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, que se forman por disolución del SO<sub>2</sub> y NO<sub>2</sub> en el agua. Estas aguas ácidas en contacto con materiales pétreos ricos en calcio dan lugar a la formación de nitratos, sulfatos, bicarbonatos de calcio, etc. Algunos de estas sales son altamente solubles y fácilmente lixiviables.

De los contaminantes atmosféricos gaseosos el más peligroso para los materiales de construcción es el dióxido de azufre ya que interacciona directamente con ellos. Con respecto a los óxidos de nitrógeno, su efecto agresivo “per se” se considera de poca importancia. Sin embargo, se ha comprobado recientemente el fuerte efecto sinérgico que producen el SO<sub>2</sub> y el NO<sub>2</sub> conjuntamente:



En el Instituto Eduardo Torroja se han llevado a cabo estudios sobre la interacción de los agentes atmosféricos con morteros de cal, cal/puzolana y morteros de base cemento.

En morteros hidráulicos, ya sean de cal, cal/puzolana o cemento, normalmente se acepta que el yeso es el único compuesto estable formado por interacción con el SO<sub>2</sub> atmosférico. Sin embargo, se ha demostrado que la formación de costras de yeso es sólo la primera etapa en dicho proceso, posteriormente los iones sulfato y calcio pueden migrar hacia el interior del material, reaccionando con los aluminatos y silicatos y dando lugar a etringita y taumasita.

**Agradecimientos:** Los Autores agradecen a Virtudes Azorín y a M<sup>a</sup> del Mar Alonso su ayuda en la elaboración del Póster.

**3**

**CARACTERIZACIÓN DE PÁTINAS ARTIFICIALES  
DE BRONCE EXPUESTAS A CONTAMINACIÓN DE SO<sub>2</sub>**

E. CANO, A. LÓPEZ-DELGADO, F.A. LÓPEZ y J.M. BASTIDAS

*Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas (CENIM), CSIC. Avda. Gregorio del Amo, 8. 28040 Madrid.*

Se han expuesto muestras de cobre patinado artificialmente a una atmósfera de laboratorio contaminada con 0,1 y 12 ppm de SO<sub>2</sub> y a humedad relativa de saturación. La pátina se ha caracterizado usando métodos electroquímicos, absorción atómica, difracción de rayos X y espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier. Así mismo, se ha realizado análisis termogravimétrico y termodiferencial. Los compuestos identificados han sido cuprita, Cu<sub>2</sub>O, digenita, Cu<sub>1,8</sub>S, calcocita, Cu<sub>2</sub>S, brocantita, Cu<sub>4</sub>(OH)<sub>6</sub>SO<sub>4</sub>, bonatita, CuSO<sub>4</sub>·3H<sub>2</sub>O, Cu<sub>9</sub>S<sub>8</sub> y Sn<sub>2</sub>S<sub>3</sub>.



## 4

# DEGRADACIÓN DEL COBRE POR VAPORES DE LOS ÁCIDOS ACÉTICO Y FÓRMICO A HUMEDADES RELATIVAS DEL 40 Y 80%

E. CANO<sup>1</sup>, L. NARVÁEZ<sup>2</sup> y J.M. BASTIDAS<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas (CENIM), CSIC. Avda. Gregorio del Amo, 8. 28040 Madrid.

<sup>2</sup> Instituto de Metalurgia, UASLP, Avda. Sierra Leona 550, 78210 San Luis Potosí, México.

Se ha estudiado la velocidad de corrosión y los productos formados por exposición del cobre a vapores de los ácidos acético y fórmico. Se han estudiado dos humedades relativas, 40% y 80%, y tres concentraciones, 10, 100 y 300 ppm a 30°C y durante 21 días. La velocidad de corrosión se ha cuantificado por métodos gravimétricos, y los productos formados se han caracterizado por espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) y microscopía electrónica de barrido (MEB). Los productos encontrados son cuprita,  $\text{Cu}_2\text{O}$ , hidróxido de cobre,  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ , acetato de cobre,  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  y formiato de cobre  $\text{Cu}(\text{HCOO})_2$ .

## 5

## ESPECTROSCOPIA RAMAN DE SUPERFICIES APLICADA AL ESTUDIO DE PIGMENTOS DE INTERÉS EN EL ESTUDIO DEL PATRIMONIO HISTÓRICO ARTÍSTICO

M.V. CAÑAMARES, C. DOMINGO, J.V. GARCÍA-RAMOS y S. SÁNCHEZ-CORTÉS

*Instituto de Estructura de la Materia. CSIC.Serrano, 121. 28006-Madrid. Spain.*

e-mail: mvca@iem.cfmac.csic.es

En este trabajo se presenta el análisis de pigmentos orgánicos de interés para el estudio del Patrimonio Histórico Artístico, debido a su degradación por diversos agentes medioambientales (luz, lluvia ácida, cambio de temperatura, etc.) Se ha comprobado que la espectroscopía Raman es adecuada para el análisis de estos materiales ya que proporciona una información específica de cada grupo funcional de la molécula, pero existe el problema de la elevada fluorescencia de muchos de estos pigmentos, que dificulta enormemente la interpretación de los espectros Raman. Este problema se puede resolver utilizando una fuente de excitación en el infrarrojo próximo (espectroscopía FT-Raman) o mediante el empleo de la técnica SERS (Surface-Enhanced Raman Scattering).

En nuestro estudio se ha utilizado la espectroscopía SERS, la cual presenta la ventaja, frente a la espectroscopía Raman convencional, de su gran sensibilidad, dado que se consigue un gran aumento de la señal, pudiéndose obtener espectros de disoluciones muy diluidas ( $< 10^{-4}$  M) con una buena resolución.

La espectroscopía SERS se basa en la intensificación de la señal Raman de una molécula cuando está absorbida sobre una superficie metálica rugosa. Empleando coloides de plata como soportes metálicos se han estudiado los pigmentos orgánicos: alizarina, curcumina, e índigo carmín, obteniéndose los correspondientes espectros SERS variando diversos parámetros de interés medioambiental (longitud de onda de excitación, concentración de los pigmentos, pH, etc.) y añadiendo distintos aniones para aumentar la señal SERS.

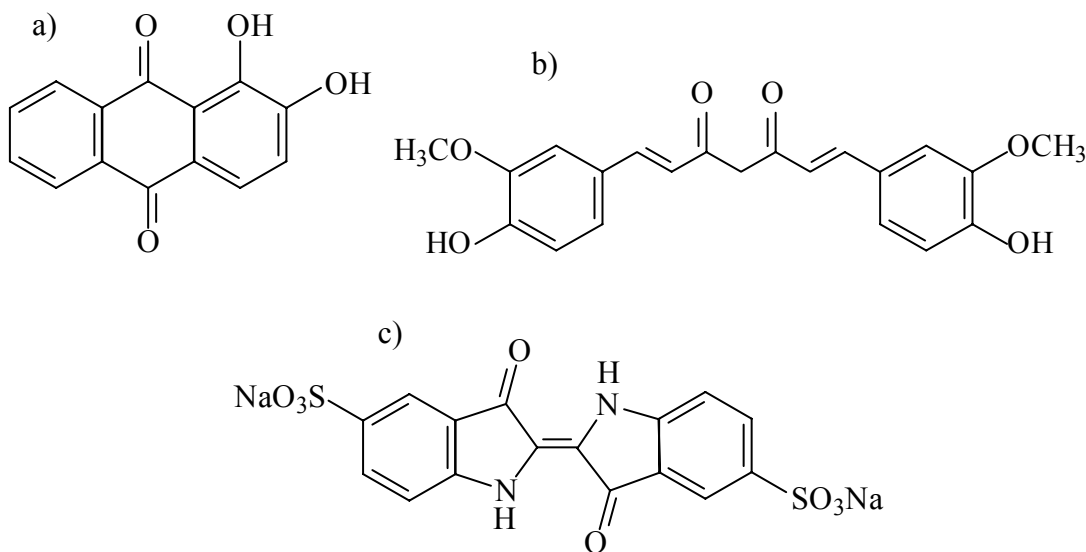


Fig. 1. a) alizarina; b) curcumina y c) índigo

## 6

### **COST Action G7 “Artwork Conservation by Laser”: Paradigm of an integrated multinational and multidisciplinary field of research on the Conservation of European Cultural Heritage**

*Representante en España: Marta Castillejo, Instituto de Química Física “Rocasolano, CSIC, Serrano 119, 28006 Madrid.*

#### **Objectives**

The investigation and preservation of Cultural Heritage are topics of continuous European concern and, besides the scientific interest; they have social, political and economic implications. Various *Natural Sciences* including *Conservation* are disciplines covering the area, and although their integration would seem crucial, it is usually lacking. Recently, a multidisciplinary approach of study and preservation aspects of Cultural Heritage has created the new Interdisciplinary field of *Artwork Conservation by Laser*. By combining the advances of laser technology - science and applications with the modern conservation science, the field aims at scientific and technological benefits. COST Action G7 has been initiated for addressing challenges in three main directions: Laser and Optical systems in Analysis and Diagnostics; Real-time Optical equipment for Monitoring both Artworks and Environment, therefore uncovering their complex relations; Laser-assisted Divestment applications.

#### **Description of the work**

COST Action G7 “Artwork Conservation by Laser” started mid 1999 and includes delegates from 20 countries. The main goal is to maintain an active Scientific Network amongst the different disciplines laser scientists, engineers, physicists, chemists, conservators and art historians and the different European countries sensitized in the field. For management reasons it has been divided in three working groups with evident or latent interlinks. These working groups are: (1) Laser Systems for Cleaning applications, (2) Laser & Optical Systems in Analysis and Diagnostics and (3) Real-time Optical Systems for Environmental aspects and the Response of Artworks. The first working group embraces research, training aspects and other activities related to laser cleaning, the most widely known application in the field. The second working group includes research activities associated to the use of laser as an analytical or diagnostic tool in studying an artwork. Well-known examples are the Holographic Interferometric techniques for structural diagnostics of an object or the Laser Induced Breakdown spectroscopy (LIBS) for the *in situ* layer-by-layer elemental analysis of the surface. Finally, the third working group covers the existing gaps in research on environmental aspects (e.g. continuous monitoring of pollution and/or light levels) in relation to their specific effects on the art pieces. The significance of the action lies on the unique multidisciplinary approach towards the common goal of the preservation of Cultural Heritage. Therefore, it can be used as a successful paradigm for other actions where different disciplines must cooperate.

#### **Results**

The results of COST Action G7 could be summarized as follows:

- a) Maintenance and further advancement of excellence in Europe.
- b) Pointing the needs and promoting the research in the field producing novel results in a world-class level.
- c) To enhance and link methodologies in order to obtain accuracy and explore new techniques in studying and preserving monuments and works of art.
- d) To create Databases in the three working groups.
- e) To contribute towards the creation of norms.

7

## EFECTOS DE LA IRRADIACIÓN ULTRAVIOLETA EN MUESTRAS PICTÓRICAS DE TÉMPERA AL HUEVO

M. CASTILLEJO<sup>1(\*)</sup>, M. MARTÍN<sup>1</sup>, M. OUJJA<sup>1</sup>, D. SILVA<sup>1</sup>, R. TORRES<sup>1</sup>,  
A. MANOUSAKI<sup>2</sup>, V. ZAFIROPULOS<sup>2</sup>, O.F. Van Den BRINK<sup>3(#)</sup>,  
R.M.A. HEEREN<sup>3</sup> y R. TEULE<sup>4</sup>

<sup>1</sup> Instituto de Química Física Rocasolano, CSIC. Serrano, 119. 28006 Madrid, España.

<sup>2</sup> FoRTH-IESL, P.O. Box 1527, 71110 Heraklion, Creta, Grecia.

<sup>3</sup> FOM- AMOLF, Kruislaan 407, 1098 SJ Amsterdam, Holanda..

<sup>4</sup> Art Innovation b.v., Westermaatsweg 11, 7556 BW Hengelo, Holanda.

# Dirección actual: Akzo Nobel - Chemicals Research Arnhem, P.O. Box 9300, 6800 SB Arnhem, Holanda.

\*Corresponding author e-mail: marta.castillejo@iqfr.csic.es

Las obras de arte pictóricas se hayan sometidas a una variedad de cambios fisicoquímicos entre los que se incluyen la decoloración, la degradación del medio ligante, etc. Las velocidades con que ocurren estos procesos dependen de la temperatura, la humedad relativa, la concentración de contaminantes en la atmósfera y la intensidad y distribución espectral de la radiación luminosa. El control de las condiciones medioambientales que rodean a las obras artísticas debe ir precedido de la comprensión de los mecanismos que afectan a sus materiales constituyentes a nivel molecular.

En el marco del Proyecto Europeo CRAFT “Advanced workstation for controlled laser cleaning of artworks” se ha realizado un estudio de los cambios fisicoquímicos inducidos por la exposición a luz ultravioleta (UV), sobre sistemas dosimétricos de tempera al huevo. Las muestras fueron envejecidas artificialmente por luz UV proveniente de una lámpara convencional. Se seleccionó una longitud de onda de irradiación (254 nm) próxima a la del láser de excímero de KrF (248 nm) con el que se realizaron estudios de limpieza sobre las mismas muestras. Para la identificación y caracterización de los procesos se utilizó un amplio rango de técnicas incluyendo colorimetría, fluorescencia inducida por láser (LIF), espectroscopía de ruptura inducida por láser (LIBS), espectroscopías Raman e Infrarroja por transformada de Fourier (FTR y FTIR respectivamente), y técnicas de análisis de espectrometría de masas (*direct-temperature-resolved mass spectrometry*, DTMS y *laser desorption and ionisation*, LDI-MS).

La integración de los resultados obtenidos y su comparación con los correspondientes a la irradiación con láser, muestran que la exposición prolongada a la luz UV da lugar a cambios oxidativos en el medio ligante (oxigenación de fosfolípidos) de naturaleza irreversible. La presencia de pigmentos modifica la respuesta del medio ligante a la exposición UV, como testifican el aumento de la intensidad de fluorescencia, la formación de una fina capa de carbonización, etc. Estos efectos son fuertemente dependientes del pigmento presente en la mezcla pictórica, lo que indica que témperas con diferentes pigmentos han de responder de forma distinta a las condiciones medioambientales. La exposición a la luz UV continua, proveniente de una lámpara convencional, da lugar a efectos fotoquímicos de distinta naturaleza que los causados por irradiación láser en la misma región de longitudes de onda. Por tanto el modelado de los procesos de limpieza láser sólo puede ser realizado en muestras sometidas a fuentes de irradiación láser.

## 8

### **EL NANOAMBIENTE EN LA DEGRADACIÓN DE LA PIEDRA: EFECTOS DE UNA ANTIGUA FRAGUA EN PALACIO REAL DE MADRID**

R. FORT GONZÁLEZ, M. ÁLVAREZ DE BUERGO, F. MINGARRO MARTÍN  
y M.C. LÓPEZ DE AZCONA

*Instituto de Geología Económica (CSIC-UCM).*

Los efectos de la contaminación atmosférica en la degradación de los materiales de construcción de un monumento, son bien conocidos desde hace mucho tiempo, aunque no bien cuantificados ni experimentados por falta de datos. La simple contaminación, por intensa que sea, no afecta directamente a la piedra, si no es con la presencia de agua (para formar ácidos, hidróxidos, etc.), la temperatura reguladora de la cinetoquímica, la radiación solar en procesos fotoquímicos, etc. Por ello es más apropiado en los monumentos el análisis del microambiente que le rodea según su orientación, urbanismo, disposición, etc.

Pero esto sólo expresa un aspecto general. Lo fundamental es considerar el nanoambiente, o conjunto de contaminantes fijados al edificio por las fuerzas de adsorción y repartidas según las corrientes de convección, que regulan la termofóresis por las diferencias de temperatura entre el aire y el material, poniendo en contacto los minerales de los materiales pétreos del monumento y los contaminantes atmosféricos, fijándolos al neutralizarse las cargas electrostáticas de las partículas, con lo que aparecen puntos de mayor o menor contaminación según la composición del material, y consiguientemente un reparto desigual en la degradación del monumento.

Estos fenómenos se ponen de manifiesto cuando hay puntos concretos de termofóresis: focos luminosos que propician manchas de enmugrecimiento, focos caloríficos como radiadores que favorecen la aparición de manchas en su entorno, etc. En el Palacio Real de Madrid en una de sus ventanas orientadas al norte, aparecen manchas negras que provocan deterioros en la piedra y que están relacionadas con la presencia de una antigua fragua, actualmente en desuso.

Estas partículas de humos, procedentes del funcionamiento de la fragua, junto con los catalizadores, provocan la oxidación del monóxido de azufre y por tanto la generación de ácido sulfúrico que ataca hidrolíticamente los minerales y si son portadores de calcio, la neoformación de yeso, proceso que no se puede explicar por la contaminación de Madrid, o incluso por el microambiente de los Jardines de Sabatini, donde se abre la referida ventana.

Es el nanoambiente, siempre con concentraciones superiores al microambiente, el que explica la irregularidad del enmugrecimiento de un edificio, o cómo por lo general, las principales sulfataciones se presentan en zonas altas, bajo cornisas o en los recovecos arquitectónicos, al socaire y protegidos de la acción directa de las lluvias, siempre ácidas, que disuelven y arrastran iones.

9

**CONSERVACIÓN PREVENTIVA DE VIDRIERAS Y  
ACRISTALAMIENTOS DE INTERÉS HISTÓRICO-ARTÍSTICO  
FRENTE A LA LLUVIA ÁCIDA**

M. GARCÍA HERAS<sup>1</sup>, J. Ma. RINCÓN<sup>2</sup>, M. ROMERO<sup>2</sup> y M.A. VILLEGAS<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas (CENIM), CSIC. Avda. Gregorio del Amo, 8. 28040 Madrid.

<sup>2</sup> Instituto Eduardo Torroja de Ciencias de la Construcción (IETCC), CSIC. C/ Serrano Galvache, s/n. 28033 Madrid.

En las últimas décadas, el incremento de las emisiones gaseosas y de los contaminantes que se encuentran en suspensión en el aire de los núcleos urbanos dan lugar al efecto conocido como *lluvia ácida*. Cuando se produce dicha circunstancia, el agua de lluvia o las gotas de condensación contienen elementos ácidos que provienen, principalmente, de su combinación con óxidos de azufre y de nitrógeno que se encuentran disueltos en el aire. El pH local en las gotas de condensación o en la capa de agua que cubre los acristalamientos tras la lluvia es semejante al de una disolución diluida de ácido sulfúrico o de ácido nítrico. El ataque químico y el subsiguiente deterioro de los vidrios sometidos a la acción de la lluvia ácida es muy severo y peligroso, ya que puede agravarse aún más si la capa de humedad o de agua enriquecida en ácidos se deja secar lentamente sobre la superficie de los vidrios.

Una evaluación *a priori* de la acidez ambiental permitiría conocer el pH del aire y tomar las medidas oportunas a fin de preservar los acristalamientos históricos de un deterioro inminente. En esta línea se han preparado sensores de pH de respuesta óptica que permiten estimar cualitativamente o determinar cuantitativamente la acidez ambiental. Los sensores consisten en una lámina de vidrio común que soporta un recubrimiento formado por un óxido amorfo dopado con un colorante orgánico sensible a los cambios de pH. Se selecciona un colorante orgánico que presenta cambios de absorción óptica (color) en el intervalo de pH en el cual se produce la lluvia ácida ( $5 \leq \text{pH} \leq 7$ ). Los sensores se ubican en las proximidades de las vidrieras y acristalamientos, tanto en su cara interna (condensaciones) como en el exterior (lluvia). Si el ambiente es ácido, el sensor cambia instantáneamente de color. Si el ambiente evoluciona progresivamente a pH más ácido, respecto a una situación inicial, el color del sensor cambia de forma dinámica. La estimación cualitativa o la determinación del pH ambiental se lleva a cabo por comparación con una escala de color en el primer caso y mediante medidas espectrofotométricas en el segundo.

## INFLUENCIA DE LA CONTAMINACIÓN ATMOSFÉRICA EN LA DEGRADACIÓN INTEGRAL DE VIDRIERAS HISTÓRICAS

M. GARCÍA HERAS<sup>1</sup>, P.J. SÁNCHEZ SOTO<sup>2</sup>, A. RUIZ CONDE<sup>2</sup> y M<sup>a</sup> A. VILLEGAS<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas (CENIM), CSIC. Avda. Gregorio del Amo, 8. 28040 Madrid.

<sup>2</sup> Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla (ICMSE), CSIC-Universidad de Sevilla. C/ Américo Vespucio s/n. Isla Cartuja. 41092 Sevilla.

La alteración que presentan los elementos integrantes de las vidrieras históricas depende fundamentalmente de su composición química. Sin embargo, el desarrollo de un determinado proceso de corrosión casi siempre se produce con la concurrencia de otros factores extrínsecos. La presencia de gases contaminantes en la atmósfera (SO<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, etc.) ha dado lugar en los últimos 60 años a un proceso de degradación muy intenso que en muchos casos es irreversible.

En los vidrios coloreados y grisallas, dichos gases combinados con la humedad atmosférica producen un ataque químico que origina inicialmente una capa superficial de gel de sílice. Cuando el ataque continúa, el proceso es una desalcalinización que da lugar a depósitos de sales insolubles. En la fase más avanzada de la degradación, los vidrios sufren una despolimerización de su retículo estructural como consecuencia de un mecanismo de ataque alcalino. El resultado final es una pérdida de masa acompañada de pérdida de transparencia, alteraciones del color, desprendimiento y destrucción de las grisallas, etc.

En los elementos metálicos de las vidrieras, emplomados y barras de sujeción, los contaminantes atmosféricos desencadenan un proceso de corrosión generalizada que comienza con picaduras y finalmente provoca la formación de gruesas costras. Los perfiles de los emplomados se fracturan frecuentemente desprendiéndose de la masilla y dejando los fragmentos de vidrio sin sustento. Las barras de sujeción y las trabillas presentan costras porosas estratificadas de las que se lixivian iones que son arrastrados por el agua de lluvia. Este arrastre desde la costra de corrosión de los elementos metálicos origina nuevos depósitos en la superficie de los vidrios, donde interaccionan y potencian los procesos de degradación.

Las masillas experimentan una contracción y agritamiento considerables con el paso del tiempo y el efecto de las condiciones atmosféricas, lo que favorece su desprendimiento y desmoronamiento. Además, la humedad ambiental, la lluvia y las condensaciones favorecen la extracción y transporte de sales desde la masilla hacia los vidrios coloreados, las grisallas y los elementos metálicos.

## EL USO DE MARCADORES MOLECULARES PARA EL ESTUDIO DEL ORIGEN DE CONTAMINANTES ATMOSFÉRICOS ORGÁNICOS

M GAVIÑO<sup>1</sup>, J. REYES<sup>2</sup>, B. HERMOSÍN<sup>1</sup> y C. SÁIZ-JIMÉNEZ<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Instituto de Recusos Naturales y Agrobiología de Sevilla. Avda. Reina Mercedes, 10. 41080. Sevilla, España.

<sup>2</sup> Universidad Autónoma de Campeche-Fundación Pablo García,. Av. Agustín Melgar s/n. 24013. Campeche, Camp., México.

La contaminación atmosférica no es un mal de este siglo. El empleo de carbón como combustible en Gran Bretaña durante los siglos XIII al XV dió lugar a su regulación bajo el reinado de Enrique V debido a contaminación atmosférica por la producción de humos. Sin embargo, nuestra sociedad produjo una transformación radical de las condiciones ambientales en el siglo pasado, donde el desarrollo industrial se basó no tanto en la combustion de carbón como en la de petróleo y gas. Ello fue especialmente significativo a partir de la Segunda Guerra Mundial. La contaminación atmosférica, derivada de la industrialización, constituye hoy día una amenaza para la conservación del Patrimonio Cultural, ya que se ha establecido que es capaz de acelerar los mecanismos naturales de alteración de la piedra, multiplicando por diez la velocidad del proceso.

El problema más preocupante es la formación de costras negras sulfatadas y pátinas, que recubren la mayoría de los monumentos existentes en las ciudades. Aunque estas han sido estudiada desde un punto de vista geológico y químico inorgánico (procesos de alteración de las calizas y formación de costras negras), han sido escasamente investigadas desde un punto de vista químico orgánico, a pesar de que los compuestos orgánicos procedentes de la combustión de los derivados del petróleo representan una parte considerable de los contaminantes atmosféricos. En efecto, las industrias, actividades urbanas, los vehículos de motor, etc. emiten a la atmósfera una compleja mezcla de productos orgánicos de neoformación y combustibles no quemados, de naturaleza gaseosa y particulada. Por ello, tanto las emisiones industriales como el tráfico de vehículo y las calefacciones son una fuente importante de compuestos nocivos que afectan a los monumentos. Esta circunstancia hace que sea de interés el determinar el origen de los componentes orgánicos presentes sobre la superficie de los monumentos o en la materia particulada.

A tal fin se estudiaron muestras de hollín (partículas) procedentes del tubo de escape de un autobus urbano de motor diesel, aceite lubricante despues de 20.000 kilómetros de uso y fragmentos de costras negras obtenidos en la cara oeste de la catedral de Sevilla, que se analizaron siguiendo un protocolo de extracción en Soxhlet, fraccionamiento en columna de sílice y posterior análisis mediante cromatografía de gases/espectroscopía de masas. En las muestras se pusieron de manifiesto la presencia de marcadores moleculares (hopanos). Ello es indicativo de la estrecha relación entre los productos de combustión de motores diesel y la formación de las costras negras.



## 12

### **APLICACIONES DE LA ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL AL ESTUDIO DEL DETERIORO DE LOS MATERIALES DEL PATRIMONIO HISTÓRICO**

S. MARTÍNEZ-RAMÍREZ<sup>1</sup>, M.V. CAÑAMARES<sup>1</sup>, J.V. GARCÍA-RAMOS<sup>1</sup>,  
C. DOMINGO<sup>1</sup>, S. SÁNCHEZ-CORTÉS<sup>1</sup>, M.T. BLANCO-VARELA<sup>2</sup> y C. FORTES<sup>2</sup>

<sup>1</sup> *Instituto de Estructura de la Materia, CSIC. Serrano, 121. 28006 Madrid.*

<sup>2</sup> *Instituto de Ciencias de la Construcción “Eduardo Torroja”, CSIC. Serrano Galvache s/n. 28033 Madrid.*

La importancia del Patrimonio Histórico requiere para su estudio, la utilización de técnicas que no supongan deterioro de los materiales, por ello, las técnicas espectroscópicas vibracionales, en general, son útiles, primero por la pequeña cantidad de muestra necesaria y segundo por el carácter no destructivo de la técnica. En este sentido se vienen utilizando fundamentalmente la espectroscopia IR y Raman con diferentes aplicaciones como pueden ser, análisis de los materiales y de los productos formados por la interacción de los contaminantes atmosféricos (SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, etc) con los materiales; estudio de los tratamientos superficiales, etc.

Con respecto a los tratamientos superficiales que se aplican para evitar el deterioro de los materiales tanto la espectroscopia IR de reflexión/absorción (IRAS) como la microscopía Raman son dos técnicas de gran utilidad para su estudio. En el Departamento de Espectroscopia Vibracional y Procesos Multifotónicos del Instituto de Estructura de la Materia se está estudiando mediante ambas técnicas, el envejecimiento de diferentes tratamientos aplicados a morteros de cal. Con ello se permite no sólo estudiar el deterioro experimentado por dichos tratamientos, sino también las posibles modificaciones estructurales experimentadas por los substratos.

Otra aplicación de las técnicas espectroscópicas al Patrimonio Histórico es el estudio de los pigmentos y las policromías. En este sentido en el Departamento anteriormente citado del Instituto de Estructura de la Materia se está empezando a desarrollar la metodología mas adecuada para estudiar las posibles modificaciones estructurales experimentadas por los pigmentos sometidos a procesos de deterioro.

## CONTAMINACIÓN Y CONSERVACIÓN DE PIEZAS DE ORFEBRERÍA PREHISTÓRICA. ¿ES EL ORO UN METAL SIN TIEMPO?

A. PEREA<sup>1</sup>, F.J. ALGUACIL<sup>2</sup>, P. ADEVA<sup>2</sup> y O. GARCÍA<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Instituto de Historia, CSIC, Madrid.

<sup>2</sup> CENIM, CSIC, Madrid.

Hace aproximadamente unos siete mil años que el hombre se fijó en unos metales (cobre y oro), encontrados en placeres, y que inmediatamente incorporó a su vida. Sorprendió de estos metales algunas de sus propiedades, como su brillo persistente, pero sobre todo, su plasticidad bajo los golpes de un instrumento contundente. Uno de estos metales, el oro, fue rápida y especialmente apreciado, adquiriendo carácter de símbolo y mito. Su utilización abarcaba desde adornos para los vivos y muertos hasta monedas y sobre todo como un elemento de poder y riqueza.

La Península Ibérica siempre ha sido un territorio productor de este metal precioso, se conocen localizaciones auríferas que fundamentalmente han estado enclavadas en el Nor y Suroeste de la Península, con otros yacimientos dispersos por la misma. Las propiedades del oro, hacen que éste sea considerado un metal inatacable y que puede resistir de forma indefinida el paso del tiempo.

Esto es una realidad parcial, ya que debido a algunas de las características del oro (o metales aleados a él) y del entorno que ha rodeado a estas piezas auríferas, el material puede verse atacado por diversos contaminantes con distinta procedencia. Este hecho puede ser importante en el caso del *oro arqueológico*, que es objeto de estudio desde el Instituto



Figura 1. Fragmento de la pieza encontrada en Moñes. Se puede observar el deterioro alrededor de las cabezas del jinete y el caballo.

de Historia, en colaboración con el Departamento de Metalurgia Física del CENIM. El presente

trabajo aborda una visión general sobre las propiedades, obtención, etc., del oro, presentándose dos ejemplos de piezas del Patrimonio Histórico, como muestras de un metal eterno e inmutable o como representación de un oro mutable, que envejece, se deteriora y contamina. El primer ejemplo corresponde a fragmentos de lámina del dólmen de Matarrubilla (Sevilla), datado en el III milenio a.C.; mientras que la segunda pieza corresponde a fragmentos de dos diademas-cinturón procedentes de Moñes (Asturias), Figura 1, en este caso fechadas en el siglo I a.C.

## CONCENTRACIÓN DE PARTÍCULAS ATMOSFÉRICAS EN EL INTERIOR Y EXTERIOR DE LA CATEDRAL DE SEVILLA

J. REYES<sup>1</sup>, M GAVIÑO<sup>2</sup>, B. HERMOSÍN<sup>2</sup>, R. SARDÁ<sup>3</sup>, H. CACHIER<sup>3</sup>  
y C. SÁIZ-JIMÉNEZ<sup>2</sup>

<sup>1</sup> *Universidad Autónoma de Campeche-Fundación Pablo García,. Av. Agustín Melgar s/n. 24013 Campeche, Camp., México.*

<sup>2</sup> *Instituto de Recusos Naturales y Agrobiología de Sevilla. Avenida Reina Mercedes, 10. 41080 Sevilla, España.*

<sup>3</sup> *LSCE/CFR, laboratoire mixte CEA-CNRS, Domaine du CNRS, Bat 12, Av. de la Terrasse, 91198-Gif sur Yvette Cedex, Francia.*

La catedral de Sevilla es uno de los monumentos históricos más importantes de Europa. Construida sobre los cimientos de una mezquita almohade ha sido mudo testigo de la evolución de las diferentes corrientes arquitectónicas de la humanidad, observándose en su estructura la influencia de los estilos góticos, platerescos, renacentistas, barrocos, neoclásicos, neogóticos y contemporáneos lo que le otorga a la catedral un valor histórico incalculable por lo que su conservación resulta de gran importancia. En este sentido, actualmente, la catedral se encuentra sometida a una intensa contaminación ambiental originada en su situación en vías de único acceso al centro histórico y el aumento del tráfico vehicular. En las últimas décadas, además de los tradicionales problemas de deterioro fisico-químico o los debidos a la actividad biológica, es notable su ennegrecimiento y la existencia de densas costras negras sobre los paramentos y estatuas de terracota de sus portadas como consecuencia de la deposición de materia particulada presente en la atmósfera. En este trabajo se ha medido la concentración de partículas (P) presente en el interior de la catedral de Sevilla y en las calles que la rodean empleando un contador de partículas por condensación TSI modelo 3007. Los resultados demuestran que los valores de P más altos se presentan en la fachada oeste de la catedral (promedio de  $91.875 \text{ cm}^{-3}$ ), zona sometida a un intenso tráfico. Por el contrario, en las fachadas norte, sur y este, caracterizadas por su bajo flujo vehicular, los valores de P promedios fueron de 33.530, 25.650 y  $30.889 \text{ cm}^{-3}$ , respectivamente, valores no muy alejados del promedio obtenido en el interior de la catedral ( $23.322 \text{ cm}^{-3}$ ). Paralelamente se estudió la composición de las partículas depositadas sobre un filtro de cuarzo adaptado a un muestreador de alto volumen, instalado en la fachada oeste. La técnica utilizada fue pirólisis y metilación simultánea a  $300^\circ\text{C}$  y la identificación de los compuestos obtenidos se efectuó en un cromatógrafo de gases-espectrómetro de masas. Los componentes mayoritarios fueron ácidos grasos, hidrocarburos alifáticos e hidrocarburos policíclicos aromáticos, discutiéndose el origen de tales productos.

## **EFFECTO DE LA CONTAMINACIÓN ATMOSFÉRICA EN EL DETERIORO CROMÁTICO EN MATERIALES PÉTREOS**

M.I. SÁNCHEZ DE ROJAS<sup>1</sup>, N. GARCÍA<sup>2</sup>, M. FRÍAS<sup>1</sup>, A.L. MUÑOZ<sup>1</sup> y V. AZORÍN<sup>1</sup>

<sup>1</sup> *Instituto Eduardo Torroja (CSIC).*

<sup>2</sup> *CLAR Rehabilitación S.L.*

En las ciudades un porcentaje elevado de edificios presentan en su aspecto exterior diversos niveles de degradación y suciedad. En la actualidad, se observa una revalorización de los conceptos de restauración y conservación del entorno arquitectónico, siendo éste último uno de los factores indicativos de desarrollo cultural y económico de una sociedad.

Todo lo que nos rodea sufre con el transcurso de tiempo transformaciones debidas a acciones físicas, químicas y biológicas, que se ven incrementadas por el efecto de la contaminación. Este deterioro se produce mayormente en las zonas más expuestas, principalmente en las fachadas. Estas son los elementos exteriores más bellos y que mejor expresan el carácter arquitectónico de su diseñador.

Es necesario considerar que cada ciudad presenta una gama de colores y en particular, cada edificio muestra el suyo propio. Por este motivo, se debe determinar el intervalo de color característico de cada una de las situaciones, con el objetivo de conservarlo a pesar de que sobre el edificio se realicen intervenciones.

Un ejemplo claro es la ciudad de Salamanca y su piedra de Villamayor, arenisca silíceas, que con el tiempo y por la acción de la luz adquiere un patinado natural dorado característico, que tanto embellece a la ciudad. Cualquier intervención en esta piedra tiene que pasar por un estricto control de color, evitando modificaciones en el mismo.

La determinación del color de una fachada no es sólo importante bajo un punto de vista estético, hay que considerar, también, que cualquier cambio que en ella se produzca puede ser un indicador de la existencia de variaciones en las características de los materiales, que en muchos casos, conlleva procesos de alteración.

En piedras calizas se ha observado la formación de costras superficiales de yeso debidas a la reacción del carbonato de calcio con el sulfato formado a partir del SO<sub>2</sub> atmosférico. En algunos casos, estas costras, aunque dan lugar a un deterioro de tipo cromático que influye negativamente en la estética del edificio, sirven sin embargo de barrera física ante posteriores ataques químicos. A través de ensayos de porosidad y de distribución de tamaños de poro se ha demostrado que el deterioro es meramente superficial, ya que una vez retiradas las costras, no se observan variaciones significativas entre distintas zonas exteriores e interiores de los bloques de piedra investigados.

## CONTAMINANTES ATMOSFÉRICOS EN EL MUNICIPIO DE VILA-REAL (CASTELLÓN)

A.B. VICENTE, T. SANFELIU, S. PALLARÉS y T. SANFÉLIX

*Unidad de Mineralogía Aplicada y Ambiental. ESTCE. Universitat Jaume I, Campus Riu Sec s/n. 12080 Castellón. E-mail: avicente@guest.uji.es*

En el presente trabajo se ha realizado un estudio de la contaminación atmosférica en el municipio de Vila-real (Castellón). En esta localidad podemos encontrar una riqueza patrimonial singular: La Iglesia Arciprestal “Mayor San Jaime”, la Ermita de la Virgen de Gracia y otros edificios declarados de interés histórico-artístico, constituidos por sillares de rocas calcáreas cretácicas. El deterioro de los monumentos se ha incrementado con los altos niveles de contaminación atmosférica. Los materiales que se acumulan en la superficie de los mismos son un agente degradativo condicionado por elementos externos. El tipo de deterioro y sus efectos se han clasificado en tres términos: áreas calcáreas, áreas grises y costras negras. Los principales focos de emisión de contaminantes atmosféricos en este municipio son: fuentes móviles (tráfico), las industrias de productos minerales no metálicos (producción cerámica) y las industrias químicas (colores, fritas y esmaltes). Durante al año 2001 se han recogido muestras de particulado sedimentable mediante el equipo homologado MCV-PS2, y en suspensión mediante el equipo homologado IND-LVS3 de la marca Klenfiltergerät y el equipo “Impactador de Cascada” de la marca Retsch. Se han determinado los niveles de concentración de particulado por el método gravimétrico (EN-UNE 12341:1999). Las muestras han sido analizadas mediante las técnicas analíticas: difracción de rayos X, microscopía electrónica de barrido e ICP-MS. Las determinaciones mineralógicas han permitido identificar 27 compuestos minerales, siendo los minerales arcillosos los componentes mayoritarios. Así mismo se han detectado fases cristalinas y vítreas enriquecidas en elementos metálicos. Los elementos químicos estudiados han sido el plomo, arsénico, níquel y cadmio. Todos ellos de origen antropogénico. Es importante el control de los metales en aire ambiente por que ellos son los catalizadores de los procesos de alteración de las superficies carbonatadas.

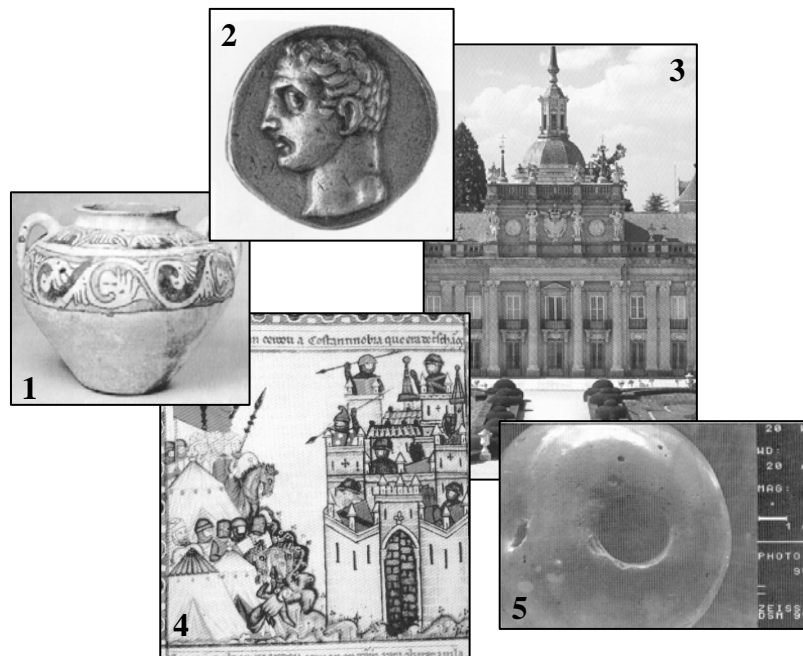
### **Agradecimientos**

Los autores agradecen a la Generalitat Valenciana la financiación del proyecto CV-01-154, así como al Excmo. Ayuntamiento de Vila-real la financiación del proyecto “Control de la contaminación atmosférica en el municipio de Vila-real”.

### **Bibliografía**

- E.T. Gómez, T. Sanfeliu, J. Rius, D. Hernández. “Caracterización granulométrica y mineralogía de la materia particulada en el área cerámica de Castellón..pp. 179-188 en el *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, 40(3)1-10.2001.
- T. Sanfeliu, E.T. Gómez, C.Álvarez, D. Hernández, J.D. Martín, M. Ovejero. “A valuation of atmospheric aerosol in the urban area of Castellon, Spain”, pp. 61-65. Libro: *Protection and conservation of the cultural heritage of the mediterranean cities*. 2002

**Procedencia de las ilustraciones del cartel anunciador:**



- 1) Orza cerámica con asas de la época califal (Medina Azahara, Córdoba). S. XI.
- 2) Anverso de una moneda cartaginesa del tesoro de Mazarrón (Murcia). 218-206 a.C.
- 3) Palacio de La Granja de San Ildefonso (Segovia).
- 4) Miniatura de “Las Cantigas de Alfonso X El Sabio”. Muestra un ejército musulmán asaltando una fortaleza cristiana. S. XIII.
- 5) Cuenta de collar de vidrio procedente de un sepulcro indígena de fines del primer milenio de nuestra era de la isla de El Hierro (Microfotografía MEB realizada por el Prof. Jesús Rincón).