



Universidad de Valladolid

**ESTUDIO DE PROCESOS DE
DEGRADACIÓN DE MATERIALES
RELACIONADOS CON EL PATRIMONIO
HISTÓRICO**

MÁSTER EN PROFESOR DE EDUCACIÓN SECUNDARIA OBLIGATORIA Y
BACHILLERATO, FORMACIÓN PROFESIONAL Y ENSEÑANZAS DE IDIOMAS

Curso 2013-2014

Autor: Julio Espinosa Fernández

Tutor: D. Fernando Rull Pérez

ÍNDICE

Introducción	3
Planteamiento de casos	5
• Deterioro de materiales pétreos	5
• Corrosión de metales	10
• Fotodegradación	14
• Actividad microbiológica	16
Metodología	20
• Fluorescencia de rayos X. XRF	20
• SEM - EDS	20
• Difracción de rayos X. XRD	21
• Espectroscopía de absorción atómica	21
• Espectroscopía de emisión atómica	22
• Espectroscopía UV-Vis	22
• Espectroscopía Infrarroja	22
• Espectroscopía Raman	23
• Cromatografía líquida de alta resolución (HPLC)	24
Resultados	25
• Material original	25
• Material sustituto	32
Conexión con didáctica	43
• Educación secundaria obligatoria	43
• Bachillerato	43
Conclusiones	48
Bibliografía	49
Anexos	51
• Degradación material pétreo	51
• Corrosión de metales	53
• Deterioro de pigmentos	55
• Fotodegradación	56

INTRODUCCIÓN

La problemática de los bienes culturales, su conservación, gestión y difusión, ocupan y preocupan de un modo creciente a distintos campos profesionales y estamentos administrativos. No cabe duda que uno de los grandes problemas de nuestro tiempo es la salvaguardia de los testimonios históricos de las culturas y las civilizaciones pasadas y presentes; la conservación de los bienes culturales se compromete igualmente, y de modo complementario, con la defensa global de la naturales y del equilibrio ecológico y ambiental, cuestiones que asumen perfiles decisivos, no sólo en cuanto a la preservación de nuestra memoria histórica y, por tanto, como garantía del mantenimiento de nuestra identidad cultural, sino también como modo de posibilitar la propia supervivencia y continuidad del hombre sobre el planeta.

Numerosas aportaciones de eminentes intelectuales y destacados exponentes de la ciencia y de la cultura y cuantiosos esfuerzos sociales se están dirigiendo trabajosamente hacia la afirmación decidida de una nueva calidad de vida: frente al derroche y explotación indiscriminada de los recursos ambientales, se afirma con fuerza la alternativa del respeto hacia la naturaleza y la conservación rigurosa de recursos ambientales y culturales, considerados como realidades indispensables y complementarias.

La Constitución Española destaca, en su preámbulo, la voluntad de la Nación de proteger a todos los españoles y pueblos de España en el ejercicio de los derechos humanos, sus culturas y tradiciones, lenguas e instituciones (párrafo número 4), y afirma el designio de promover el progreso de la cultura y de la economía para asegurar a todos los españoles una calidad de vida digna. Es la afirmación del valor insustituible de la cultura como marco en el que el hombre se integra y vive en sociedad, y en el que reconoce las raíces y los vínculos culturales que constituyen sus señas de identidad. Es indudable que se trata de una cuestión en constante debate en la sociedad española, consciente de disponer de un copioso y diversificado caudal de riqueza histórico artística y cultural, cuya adecuada conservación se impone como prioritaria tarea de responsabilidad social. Sin embargo, la conservación de bienes culturales es una problemática que supera las fronteras nacionales y que responsabiliza al conjunto de la Humanidad.

Situados en un mundo donde el vertiginoso desarrollo de las telecomunicaciones hace imperar los procesos de globalización e internacionalización, junto con la imposición de valores tecnológicos y utilitarios, se refuerza la idea de tomar conciencia plena y madura de la importancia que reviste la posesión, tutela, conservación y transmisión de legado cultural frente a la devoradora homogeneización de usos y costumbres a la que estamos asistiendo. Esta preocupación se viene expresando a través de numerosas manifestaciones internacionales de interés público centradas en torno al patrimonio cultural, desde reivindicaciones populares, hasta las amplias campañas de restauración de bienes culturales protagonizadas por los poderes públicos o patrocinadas por empresas privadas, pasando por las reformas legislativa e institucionales o las cada vez más frecuentes elaboraciones teórico metodológicas surgidas desde distintos campos disciplinares. Parece indudable que la administración, conservación y gestión del patrimonio histórico y/o cultural requiere, por una parte, la presencia de profesionales especialistas del patrimonio cultural capaces de manejar con propiedad los mecanismos técnicos necesarios para estos fines; pero, por otra parte, también es preciso señalar que la actual gestión del patrimonio histórico demanda rebasar los límites restringidos de las administraciones especializadas de cultura para llegar a manifestar su presencia en otros campos igualmente importantes, como la planificación del territorio, las obras públicas o la gestión del turismo cultural y, en general, erigirse en una cuestión donde se exprese y confronte la opinión pública en su más amplio calado social.

Este movimiento sociocultural ha provocado una ineludible respuesta igualmente en el campo educativo, especialmente en su nivel superior universitario. En este trabajo, se concretarán algunos ejemplos de los procesos de degradación más comunes, así como las técnicas que pueden ser utilizadas para detectar los problemas relacionados con la degradación de dicho patrimonio, así como la utilidad que puede tener como recurso didáctico a la hora de impartir una lección en un centro de enseñanza secundaria.

PLANTEAMIENTO DE CASOS

1.- Deterioro de materiales pétreos

- **Alteración por sales solubles en agua**

Son probablemente la causa más frecuente de deterioración de los materiales pétreos y, sea cual fuere su procedencia, se ponen en movimiento por el agua y se acumulan en las superficies de evaporación, en donde cristalizan. Los aportes de agua líquida y los cambios en la humedad relativa del aire hacen que estas sales cristalicen, eflorzcan o se disuelvan, fenómeno que al repetirse acaba por comprometer la solidez de los materiales más resistentes.

La procedencia de estas sales puede ser diversa. Algo contienen ya los materiales originales y también pueden haber sido aportadas por los materiales de restauración (cal, cemento, arena, agua, etc.); también el aire contaminado es una importante fuente al reaccionar los gases ácidos de la combustión del petróleo y carbón en automóviles y calefacciones con los compuestos carbonatados de la piedra, con preferencia en las zonas más enriquecidas con minerales ricos en hierro que actúan como catalizador en la formación de ácido sulfúrico; también, en muchas de las zonas bajas de los muros, estas sales pueden proceder del suelo y ser arrastradas por el agua que asciende en los muros por acción de la succión capilar, pudiendo estas sales ser originarias del propio suelo, haber sido aportadas por salmueras para eliminar el hielo del suelo en los inviernos, abonos minerales o como residuos de productos empleados en tratamientos anteriores que se hayan aplicado. En otros casos, especialmente en climas húmedos y calientes, las sales son de ácidos orgánicos como húmicos, etc. procedentes de suelos en buen estado pedológico o como consecuencia de una ocupación humana por los restos orgánicos que se acumulan alrededor del monumento.

Los sulfatos son depositados en los poros, desde sus soluciones sobresaturadas, como cristales de alto contenido en agua, de hidratos como ($\text{SO}_4\text{Mg}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{SO}_4\text{Ca}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{SO}_4\text{Na}_2\cdot 10\text{H}_2\text{O}$, etc.) y cuando la evaporación prosigue la sal eflorace secando fuera, formando una masa de agregados microcristalinos que por su fina estructura promueven el flujo de más disoluciones, desde el interior de los poros

hacia la superficie, rellenando el volumen de poros detrás de la superficie de evaporación. Cuando se produce un aumento de la humedad relativa del aire, que alcance el valor de la presión de vapor específica de cada cristal antes señalado, se hidratarán estos cristales provocando un aumento de volumen y, por tanto, una presión sobre las paredes de los poros equivalente a la presión de hidratación en el caso de que su crecimiento se vea impedido. La formación de eflorescencias y de sales hidratadas depende de su presión de vapor y de la temperatura.

- **Daño por heladas**

En zonas frías los materiales húmedos se alteran principalmente por la acción del hielo que, desde antiguo, se ha venido considerando peligroso a la vista del aumento de volumen de aproximadamente 9 % que experimenta el agua al congelarse, pues la presión que la congelación brusca a -5°C ejerce es del orden de 500 kg/cm^2 y, en estas condiciones, el hielo no tiene tiempo ni dentro de los poros vacíos ni hacia el exterior.

El mecanismo de congelación del agua en el interior de los poros se explica de la siguiente manera: cuando un poro está lleno de agua y se enfría por debajo del punto de congelación, se empiezan a formar depósitos laminares de hielo desde el menisco hacia adentro. Las moléculas quedan inmovilizadas en la partícula de hielo y, por debajo de ella, el movimiento molecular disminuye creándose una diferencia de presión entre el frente de congelación y el resto del agua en el capilar por lo que, para restablecer el equilibrio, el agua migra hacia la partícula de hielo y debido a que su tensión superficial es mayor que el peso de la incipiente partícula de hielo hace que ésta se levante y migre en el interior del capilar, aumentando al mismo tiempo de volumen por la película de agua que la rodea; de su formación resulta un drenaje de los capilares próximos y el crecimiento del grano de hielo, en donde el poro es más fino.

- **Alteración por cambios de temperatura**

Los cambios de temperatura pueden actuar sobre la solidez de la roca de varias maneras: Por una parte, el coeficiente de conductividad térmica para las calizas varía entre 0,8 y 2,5 kcal/m·h·°C, por lo que tan bajo valor, unido a las considerables variaciones de temperatura entre el día y la noche, en las zonas expuestas a mayor insolación, podrían hacer que nacieran tensiones entre el núcleo de la piedra y su superficie, y originar daños.

Sin embargo, la importancia capital de la temperatura es indirecta, puesto que regula la humedad en los poros de la roca, la solubilidad de los gases y de las sales disueltas, la velocidad de las reacciones químicas y, especialmente, la hidrólisis, que se duplica aproximadamente para una elevación de temperatura de 10°C.

- **Erosión por los contaminantes atmosféricos**

El SO₂, el SO₃, así como el CO₂ y sus formas bicarbonatadas, son los componentes de la contaminación atmosférica que participan más activamente en estas formas de deterioración. Durante la combustión, dichos sulfuros, se producen normalmente en la proporción 10:1 respectivamente pero, en la atmósfera, se transforma el primero en el segundo por la acción de varios mecanismos de oxidación en los que intervienen la luz, humedad, y catalizadores tales como el óxido férrico, etc. Al asociarse estos gases con gotitas de agua o de polvo fino, se forman aerosoles en los que, para el SO₃ pueden ser de ácido sulfúrico a las temperaturas normales. Esto que llamamos humos, son en realidad emisiones compuestas por gases, partículas sólidas (polvo, cenizas, hollín, etc.) y líquidas (condensaciones de productos sin quemar como el gasoil o productos de la pirogenación como los alquitranes). El tamaño de estas partículas puede variar desde submicrométricas hasta las que tienen una fracción de milímetro, siendo las más grandes, por regla general, las más pesadas, por lo que se depositan pronto; pero las más ligeras pueden difundirse mucho.

Los mecanismos que hacen que estos gases entren en contacto con la superficie de las piedras, impregnándolas gradualmente, son principalmente debidos a la lluvia

(que lava la atmósfera), la gravedad (que deposita las partículas de polvo que llevan absorbidos los gases y la humedad), la acción de los aerosoles líquidos y sólidos por atracción eléctrica (las piedras suelen estar cargadas negativamente), y también influye la conductividad térmica de la piedra pues, cuanto mayor sea ésta, más rápidamente se enfría el material y mayor es la condensación de aerosoles.

Los efectos del aire contaminado sobre los materiales de construcción han sido estudiados detenidamente y lo siguen siendo en la actualidad. Los procesos de corrosión se conducen en la interfase ácido sulfúrico/piedra y conducen a la transformación de los materiales calcáreos (calizas, dolomitas, mármoles, morteros y enlucidos de cal, pinturas al fresco, etc.) en yeso y sulfato de magnesio, así como a la formación de sales de Candlot a partir de los minerales de alúmina, como también a la aparición de las peligrosísimas disoluciones de sulfatos alcalinos y de magnesio.

La acción del ácido sulfúrico sobre el carbonato de calcio y magnesio empieza por la descomposición del carbonato, y de la disolución cristalizan los sulfatos correspondientes. Las costras de sulfatación, tienen un espesor de 0,1 a 1 mm y están compuestas por 20-30 % de sulfatos, 2-20 % de carbonates, 0,2-0,5 % de cloruros y 0,2-0,3 % 4^{\wedge} compuestos de hierro. A 1 cm de profundidad, la roca tiene la misma composición que en la cantera, pero entre la costra y la roca inalterada hay varias capas con diferentes contenidos en sulfatos y diferentes estados de desagregación.

En todos los monumentos, las costras de sulfatación se forman principalmente en las superficies protegidas de la lluvia, en la parte baja de las cornisas o dentro de los huecos de los modelados que no se lavan fácilmente. Cuando las piedras no resisten a los humos, las costras se desprenden de la piedra, se forman ampollas, se desagrega y se exfolia la superficie, dejando al descubierto la parte interior que es pulverulenta y fácilmente erosionable por la lluvia y el viento. Aunque el SO_2 es la causa principal de la alteración de las piedras calizas y dolomías por acción de los contaminantes atmosféricos, hay que destacar que unas se alteran más que otras y especialmente las calizas se comportan mucho mejor que las dolomitas. Aun para las calizas, algunas forman una capa exterior estable y se comportan de forma

satisfactoria, lo que se explica considerando que las causas de alteración son generalmente muy complejas e intervienen conjuntamente diversos factores, y esto hace que la verdadera resistencia de las piedras a la atmósfera contaminada sólo se conozca aún de forma empírica por medio de la observación de su comportamiento en los monumentos.

En el presente trabajo, consideraremos como ejemplo de degradación el caso del trasaltar de la catedral de Burgos.

2.- Corrosión de metales

- Corrosión química: Normalmente la palabra química se utiliza para reacciones en las cuales no hay intercambio de electrones y la palabra electroquímica para aquellas reacciones que involucran el cambio de estado de oxidación de sus reactivos. Éste no es el significado que, normalmente, se le da al término corrosión química. En la corrosión química los átomos metálicos se oxidan (pierden electrones) y en general se trata de la degradación de los metales en ausencia de electrolitos (líquidos en los cuales los metales estén sumergidos). Por lo general, esto ocurre con los metales en forma significativa para temperaturas mucho más elevadas que la temperatura ambiente. Como se mencionó anteriormente, el átomo metálico necesitará de un oxidante para poder oxidarse. El oxidante más abundante y comúnmente encontrado en la naturaleza es el oxígeno del aire. Si exponemos una superficie metálica limpia al aire (oxígeno), el metal comenzará a reaccionar con el oxígeno formando óxidos como vimos en las ecuaciones anteriores.

Según la temperatura y la concentración de oxígeno, se obtendrán diferentes espesores de óxido. A bajas temperaturas, la primera etapa será la formación de una capa de oxígeno sobre la superficie metálica. Si la temperatura es suficientemente baja o la concentración del oxidante es escasa, la reacción puede detenerse después de formar dicha capa adsorbida. A mayor temperatura y concentración de oxidante se forma una película de óxido cuyo espesor varía según las condiciones. Es usual hacer una distinción entre películas delgadas y gruesas. Se suelen llamar óxidos delgados aquellos cuyo espesor es inferior a los 100 nm (10^{-7} m), y óxidos gruesos los que tienen un espesor mayor.

Los óxidos delgados con espesores inferiores a 100 nm no son apreciables para el ojo y el aspecto exterior de la pieza sigue siendo metálico con su brillo y color característico. Estos óxidos delgados son muy adherentes y no causan, por lo general, ningún problema para el uso de la pieza metálica. Esto ocurre a temperatura ambiente con la mayoría de los metales en ambientes secos. No se habla de degradación u oxidación en estos casos, simplemente porque no causa problemas tecnológicos.

Para temperaturas más elevadas el espesor comienza a aumentar. Los óxidos gruesos con espesores de entre 100 y 1.000 nm (0,0001 y 0,001 mm) se detectan, visualmente, pues las piezas metálicas presentan colores de interferencia pero su adherencia sigue siendo buena en general. Sólo cuando los espesores son superiores a 0,001 mm (1 μm) los óxidos pueden comenzar a ser poco adherentes y se caracterizan por sus colores grises y negros (o colores característicos de cada metal cuando los espesores son superiores a 10 μm). A temperaturas elevadas comienzan los problemas de corrosión química de metales.

El mecanismo general más aceptado en la oxidación o corrosión química de los metales en presencia de oxígeno u otros gases como el azufre consta de tres etapas:

1. Primero la superficie del metal aparece limpia y brillante por un tiempo (sólo hay átomos de oxígeno sobre la superficie metálica).
 2. Luego aparecen, súbitamente, núcleos de óxido que comienzan a extenderse sobre la superficie del metal. Esta segunda etapa concluye cuando los núcleos se encuentran entre sí y cubren toda la superficie.
 3. La tercera etapa es la de engrosamiento del óxido resultante de este conglomerado de núcleos. Se trata de un proceso de nucleación que depende de la temperatura y de la presión
- Corrosión electroquímica: Se habla de corrosión electroquímica cuando la superficie metálica está en contacto con un líquido o electrolito. Al igual que en la oxidación química los átomos metálicos tratarán de ceder electrones a los oxidantes presentes en la solución. En el caso de la oxidación química, los átomos metálicos oxidados junto con los oxidantes reducidos forman una película sólida. Si el oxidante es el oxígeno del aire, la película sólida es un óxido del metal en cuestión. Dependiendo de cuán compacta o protectora sea la película sólida, se retrasará más o menos la corrosión subsiguiente y hasta puede llegar a detenerse el crecimiento de esta película después de un tiempo (en realidad la velocidad de crecimiento se hace tan pequeña que en la práctica se dice que la corrosión se detiene). En la llamada

“corrosión electroquímica” esto también puede pasar aunque de una manera un poco diferente. En la corrosión química, el oxígeno que se reduce es el que forma la molécula de óxido. En la corrosión electroquímica en solución, el átomo de oxígeno de la molécula de óxido que se forma, no necesariamente, corresponde a la molécula de oxígeno disuelta en la solución que se redujo para permitir la oxidación metálica. El átomo de oxígeno que forma la molécula de óxido puede provenir, por ejemplo, de una molécula de agua adyacente.

El caso más conocido de la corrosión en metales es el de las estatuas de cobre. El cobre puede encontrarse en la naturaleza como metal, así también como en varias formas minerales como la cuprita (óxido cuproso de color rojizo), calcocita (sulfuro cuproso), calcopirita (sulfuro de cobre-hierro) y los carbonatos básicos: malaquita (color verde) y azurita (color azul).

El cobre metálico es atacado por sulfuros, formándose un film de sulfuro de cobre. También es muy sensible al ataque por oxígeno; oxidándose relativamente fácil al exponerse a la acción de este último. El cobre es un metal relativamente resistente a la corrosión cuando no existen cloruros en el ambiente. En este caso las capas de óxido actúan como aislantes que protegen al metal de los agentes agresivos del medio. La malaquita y la azurita son productos de corrosión pasivos, son estables y no continúan promoviendo procesos de corrosión. Sin embargo, al encontrarse los objetos de cobre enterrados en el suelo (donde existen condiciones de humedad) las capas suelen ser voluminosas, irregulares y porosas, con inclusiones de tierra y arenillas que distorsionan el valor formal de los objetos e impiden apreciar los detalles de la superficie original.

Mediante los distintos estudios de los metales antiguos se ha notado que los bronce (aleaciones de cobre y zinc) han sobrevivido durante miles de años, lo cual puede ser explicado mediante el hecho de que se ha logrado un equilibrio entre los bronce corroídos y el medio ambiente que los rodea (el suelo). Más tarde, las excavaciones han roto este equilibrio y al exponerse los objetos a condiciones ambientales distintas, se han provocando grandes cambios y el comienzo, nuevamente, del avance de los procesos de corrosión.

Es común encontrar en los objetos de cobre o bronce corroídos que proceden de ambientes donde existen cloruros y humedad, unos puntos de color verde pálidos. Esto se conoce como la *“enfermedad del bronce”* y los productos de corrosión formados son atacamita (cloruro de cobre de color verde oscuro) y nantokita (cloruro cuproso de color verde). Los cloruros de cobre atraen la humedad del ambiente y reaccionan con el agua para formar óxidos de cobre -cuprita y tenorita (óxido cúprico) y ácido clorhídrico. Este último disuelve el metal sano que se encuentra debajo de las capas de productos de corrosión, para formar nuevamente cloruros de cobre. Este proceso es cíclico hasta completar la destrucción del metal.

3.- Fotodegradación

Las reacciones promovidas por la acción de la luz pueden ser fotolíticas o fotoquímicas. Las primeras están provocadas por la acción exclusiva de la luz, mientras que las segundas se deben a la acción combinada de ésta con algún otro agente, como por ejemplo el O₂ (fotooxidación) o la humedad.

La energía asociada a la radiación electromagnética se conoce como energía radiante y puede considerarse formada por pequeños paquetes o fotones. Su energía está determinada por su longitud de onda (**ver símbolos**) o su frecuencia (ν), y su valor viene regido por la ecuación de Planck; por tanto, la energía radiante asociada a un mol de fotones será: $E = 119.255 / \lambda$ (kJ/mol).

Puesto que el intervalo de longitudes de onda que corresponde a la luz visible es aproximadamente de 400 a 750 nm, su contenido energético estará dentro del intervalo de 298 a 159 kJ/mol (71– 38kcal/mol). Por tanto, la luz azul tiene más energía radiante que la luz roja y, lógicamente, la radiación ultravioleta ($\lambda < 400$ nm) es más energética que la radiación visible ($E_{UV} > 298$ kJ/mol).

Para que una reacción fotolítica tenga lugar, es necesario que el contenido energético de la radiación sea suficientemente elevado como para provocar la ruptura de enlaces. La mayoría de los polímeros son estables frente a la acción de la luz. Sin embargo, hay que recordar que en su procesado se pueden producir ciertas degradaciones mecánicas y termoxidativas, que provocan la aparición de grupos peróxido inestables ($-O-O-$) ($E_{enlace} = \sim 150$ kJ/mol) y grupos cromóforos absorbentes de la radiación electromagnética, tal es el caso de los grupos carbonilo ($C=O$) y dobles enlaces conjugados ($-C=C-C=C-$). Estos grupos absorbentes pueden estar presentes en la estructura original del polímero, tal es el caso del anillo aromático del poliestireno. La energía radiante absorbida por estos grupos es transferida a otro enlace de la estructura, por ejemplo, una unión C–H, y provoca su ruptura.

No obstante, resultan mucho más frecuentes las reacciones fotoquímicas, especialmente fotooxidación. Como antes se ha mencionado, se trata de cambios

químicos iniciados por la acción de la luz y en los que interviene otro agente químico. Bajo el término de fotooxidación se incluyen una gran variedad de reacciones que afectan mayoritariamente a los compuestos orgánicos y que son responsables de su oxidación.

Los polímeros suelen estar en contacto con otras sustancias orgánicas o inorgánicas que pueden tener su origen en, por ejemplo: el procesado del material, su mezcla con otros aditivos o cargas, la manufactura de materiales compuestos, la contaminación (externa o interna), etc. Estas sustancias son, por ejemplo, partículas metálicas, polvo ambiental, pigmentos y compuestos orgánicos volátiles (COV's). Como consecuencia de la influencia de estas sustancias y de la acción de la luz, el O₂ del aire puede adquirir una forma excitada y provocar una degradación oxidativa del material. Las energías necesarias para que estos procesos tengan lugar son mucho más bajas que las que corresponden a los procesos fotolíticos, por lo que se pueden producir fácilmente dentro de la región del espectro correspondiente a la radiación visible.

Este tipo de degradación es especialmente importante en pigmentos de obras pictóricas, debido a su composición orgánica. Además, supone una causa de deterioro notable en telas.

4.- Actividad microbiológica

En este punto trataremos la acción de los microorganismos sobre diferentes medios:

- En calizas y areniscas utilizadas en la construcción de monumentos, se han encontrado poblaciones de tiobacilos; las lesiones en que los encontraron se caracterizaban por un alto contenido en sulfatos y, en ellas, se aislaron por primera vez estos tiobacilos oxidantes de los sulfuros. El mecanismo que se encontró comprendía la reducción de sulfatos a sulfuros en el suelo próximo a la cimentación (De *sulfovibrio Desulfuricans*).

Asimismo, se ha observado alteración en unas calizas con costras que no contenían sulfatos, pero sí nitratos, pudiendo aislar bacterias nitrificantes que oxidan el nitrógeno, presente en el aire y en el agua de lluvia, a nitratos, y éstos convierten el carbonato de calcio en nitrato de calcio soluble. Ensayando sobre piedras sanas las bacterias nitrificantes aisladas en las lesiones, se reprodujo el fenómeno de corrosión. Para las bacterias heterótrofas se escribe generalmente que no son muy importantes en estos fenómenos de alteración, excepto cuando existe abundante materia orgánica, ya que las bacterias pueden excretar sustancias corrosivas.

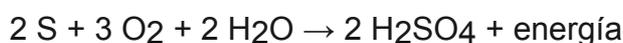
En este mundo de los agentes microbiológicos podemos retener los siguientes conceptos:

Los grupos funcionales que intervienen de forma más notoria en los procesos de alteración de las piedras son relativamente pocos: esencialmente se trata de los autótrofos "nitrificantes" del ciclo del nitrógeno que generan nitratos y los del ciclo del azufre 1) oxidantes que generan sulfatos y 2) mineralizadores del azufre orgánico, todos ellos generadores de H₂S. Finalmente se puede también considerar que en la corrosión de areniscas quizás intervengan bacterias que atacan a los silicatos, pero su acción es aún dudosa.

Es difícil discriminar la proporción de sulfatos debidos a aportes físicos y químicos (contaminación, sales del mar o del suelo, etc.), y los originados exclusivamente por el metabolismo biológico.

- La corrosión de los metales por agentes biológicos debe tener en cuenta. Esta corrosión tiene lugar debido a que gran parte de los productos metabólicos producidos por los microorganismos son de naturaleza corrosiva y transforman el medio circundante al metal de inerte en agresivo. Además, la alta relación superficie/volumen de la mayoría de los microorganismos les permite interactuar en forma muy activa con el medio líquido circundante haciendo que un proceso de corrosión incremente su velocidad. Consideraremos 4 mecanismos de corrosión microbiana

A. Corrosión debida a la formación de ácidos: Un grupo de bacterias del género *Thiobacillus*, antes mencionadas, oxida al azufre y a sus compuestos con la producción de ácido sulfúrico que actúa como agente corrosivo. Estas bacterias son aerobias y autótrofas, es decir necesitan del oxígeno y sintetizan su propio material celular a partir de compuestos inorgánicos de nitrógeno y carbono. La energía para dicha síntesis proviene justamente de la oxidación del azufre y sus compuestos a ácido sulfúrico, a través de la siguiente reacción:



La temperatura óptima para el crecimiento de estas bacterias está entre los 25 y 30°C, y no sobreviven por encima de los 60°C. Sus procesos metabólicos originan pH cercanos a 2.

B. Corrosión por la acción de bacterias reductoras: El hierro en medios no aireados tales como aguas o suelos, normalmente no sufre una corrosión considerable. Sin embargo, en ciertos casos se presenta una corrosión importante. Eso ocurre en aguas o suelos húmedos que contienen bacterias capaces de utilizar en sus metabolismos hidrógeno libre o combinado con compuestos orgánicos. Dentro de dichas bacterias se encuentran por ejemplo las bacterias reductoras de nitrato (*Micrococcus denitrificans*), que dan lugar a la siguiente reacción.



C. Corrosión por la acción de bacterias oxidantes del hierro: varios microorganismos tales como algas, hongos y bacterias forman productos metabólicos insolubles que quedan adheridos a la superficie metálica bajo la forma de películas o tubérculos. Los sistemas de refrigeración presentan condiciones particularmente adecuadas para la supervivencia y crecimiento de los microorganismos (temperatura y presencia de nutrientes) y, en ellos, se produce un gran desarrollo bacteriano. Por ejemplo, las bacterias aerobias del hierro tales como la *Gallionella ferruginea*, oxidan los iones Fe^{2+} presentes en el agua a iones Fe^{3+} , que forman $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ o $\text{Fe}(\text{OH})_3$ insolubles. Estas bacterias se desarrollan en un ámbito de temperaturas entre 0 y 40 °C, siendo el rango óptimo entre 6 y 25 °C, y a valores de pH entre 5,5 y 8,2, siendo el mejor 6,5.

D. Corrosión por a acción combinada de bacterias: algunos casos de corrosión microbiológica son debidos a la acción simultánea de diversas bacterias, como por ejemplo: reducción de sulfato y formación de un medio ácido: en este caso actúan conjuntamente las bacterias reductoras de sulfato, formando H_2S que luego es oxidado a H_2SO_4 por la especie *Thiobacillus thiooxidans*; acción conjunta de bacterias reductoras de sulfato y bacterias del hierro que actúan simultáneamente cuando en el centro de los tubérculos ocasionados por las bacterias del hierro, crecen bacterias anaerobias reductoras del sulfato, ocasionando corrosión localizada por debajo de los tubérculos y produciendo picaduras. Cuando se remueve un tubérculo de $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ se observa un residuo negro de sulfuro de hierro (FeS) y un residuo oscuro de magnetita (FeO_4), producto formado por un proceso de corrosión localizada.

- También podemos considerar la corrosión de pigmentos de obras pictóricas. Además de la corrosión provocada por las baterías antes mencionadas, también cabe recalcar la acción de ciertos hongos. Los hongos *Aspergillum Niger*, *Spicaria sp.* y *Penicillum sp.*, producen cantidades considerables de

ácidos cítrico y oxálico, pero a partir de disoluciones de glucosa al 5 %, y se han comprobado daños en pinturas murales hechas al temple por atacar el aglutinante orgánico.

METODOLOGÍA

Dentro de los métodos científicos de análisis en la determinación de materiales y restauración de patrimonio, destacaremos la difracción de rayos X, utilizada para concretar los materiales del trasaltar de la Catedral de Burgos. Sin embargo, a continuación se hará una explicación de las técnicas instrumentales más representativas en el estudio de la degradación.

- Espectroscopia basada en el fenómeno de fluorescencia de rayos X (XRF): Se basa en la excitación de los electrones presentes en las cercanías del núcleo del átomo. La muestra irradiada emite fotones de Rayos X secundarios, característicos de cada elemento. El resultado de la excitación y desexcitación de los átomos presentes en un sólido es un espectro de dispersión de energía, donde aparecen simultáneamente todas las transiciones asociadas a los elementos presentes. Analizando la posición de los máximos de intensidad, se identifican los elementos presentes.

Este método es útil para la identificación de intervenciones previas y para la identificación de las falsificaciones.

- SEM – EDS: Scanning Electron Microscopy – Energy Dispersive Spectrum. El EDS es un equipamiento que suele acompañar al microscopio electrónico de barrido. Mediante el EDS podemos obtener espectros de Rayos X de las muestras observadas mediante SEM. Complementa al XRF en cuanto a información estratigráfica, ya que esta última técnica no nos proporciona este tipo de información. Es una herramienta muy potente para el análisis de materiales inorgánicos. El fundamento es apuntar una fuente de Rayos X sobre un punto en la superficie de un objeto, causando que los elementos químicos que componen el material emitan radiaciones características. La medición de esta radiación fluorescente permite la identificación y determinación de los elementos presentes en el objeto. Una aplicación posible es la identificación de pigmentos en las secciones transversales de las capas de pintura.

- Difracción de Rayos X (XRD): Esta técnica permite la identificación inequívoca de pigmentos inorgánicos y otras especies de estructura cristalina. Los rayos X se difractan, es decir, se desvían, o reflejan de un modo característico según sea la estructura cristalina del material. Los ángulos y las intensidades de difracción se recogen y se comparan con los materiales de referencia. Cuando se bombardea una muestra con Rayos X, una proporción son difractados por la estructura regular del cristal.

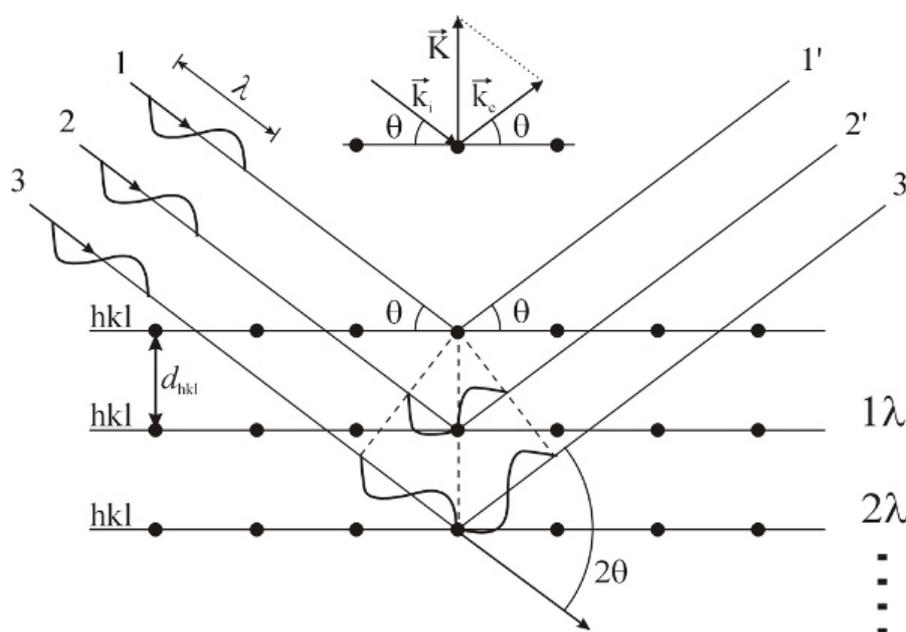


Ilustración 1. Difracción de RX. Ku leiven

Estos RX difractados producen una serie de patrón de líneas en escala de grises sobre una película, que se compara con referencias, y se puede usar como si fuera una "huella dactilar" del compuesto. Es una técnica útil para el análisis de productos de corrosión en metales, pigmentos empleados en pintura mural y, como el caso que nos ocupa, materiales pétreos.

- Espectroscopía de absorción atómica (AAS): es una técnica analítica empleada para el análisis de un gran número de elementos en materiales como los metales, la cerámica y el vidrio. La muestra se disuelve y posteriormente se introduce en el instrumento de medición. Dicha muestra, se atomiza en una llama, y una lámpara

que emite a una longitud de onda correspondiente al elemento a analizar emite a través de la llama. Una parte de esta luz es absorbida por los átomos presentes en la muestra. Los átomos absorben radiación UV-Vis para llevar a cabo transiciones electrónicas a niveles energéticos superiores. Esta cantidad de radiación absorbida es proporcional a la cantidad de átomos presente. La técnica es muy sensible y puede medir cantidades de ppm.

- Espectroscopia de Emisión Atómica (ICP - AES). Al igual que la AAS, es una técnica analítica empleada para el análisis de un gran número de elementos en materiales como los metales, la cerámica y el vidrio. El ICP (inductive coupled plasma) mide y cuantifica la emisión de radiación proveniente de los átomos previamente excitados. La muestra se introduce en disolución y se aspira directamente a la región de excitación (donde se vaporiza, atomiza y excita. La fuente de excitación es un plasma de Argón que alcanza hasta los 10.000 °C. Estas temperaturas proporcionan suficiente energía para la transición de los átomos a niveles energéticos superiores. La principal ventaja del ICP - AES es su rapidez de análisis, que son tan sólo unos minutos, y la posibilidad de analizar simultáneamente varios elementos.
- Espectroscopia UV - VIS: es una extensión de la colorimetría, ya que permite determinar la absorción de la luz en una muestra, en el intervalo de longitudes de onda comprendido entre 190 y 700 nm (correspondiente al UV-Vis). La absorción selectiva de las radiaciones empleadas por parte de las diferentes sustancias se debe principalmente a los electrones de enlace de las propias sustancias. Esta energía puede provocar el salto cuántico de un electrón desde su nivel fundamental a niveles de excitación. La energía absorbida en este salto es característica de cada átomo y de cada enlace. Cuando la radiación incide sobre una sustancia, no toda ella se ve afectada por la misma; al átomo o conjunto de átomos que absorben radiación se le denomina cromóforo. En las moléculas también existen átomos o grupos de átomos que no absorben radiación, pero hacen que se modifique alguna de las características de la absorción del cromóforo, se les denomina grupos auxocromos

- Espectroscopia infrarroja transformada de Fourier (FTIR): la región infrarroja abarca las regiones del espectro electromagnético comprendidas entre las longitudes de onda de 0,78 a 10 μm . Los instrumentos nos proporcionan un espectro que nos muestra el porcentaje de transmitancia o la absorbancia frente a la frecuencia en número de onda. Cada banda de absorción está relacionada con modificaciones que se producen en la moléculas, tensiones, vibraciones, alargamientos, modificación de ángulos, rotaciones... Para cada movimiento o tipo de enlace se requiere una energía muy concreta.

Al exponer una muestra a la región infrarroja del espectro electromagnético, la manera en que ésta absorbe dicha radiación indica la estructura molecular de la muestra. La identificación se logra por comparación del espectro de las longitudes de ondas con los espectros de luz infrarroja absorbidos por otros compuestos conocidos.

- Espectroscopía RAMAN: es una técnica que permite identificar cualitativamente tanto materiales empleados como soporte, como pigmentos, productos de corrosión, etc. Se basa fundamentalmente en enfocar un láser de radiación monocromática sobre la zona a analizar y detectar la luz dispersada inelásticamente. De este modo se obtiene un espectro denominado espectro Raman, que es característico del material iluminado por el láser. Este espectro Raman obtenido se compara con los espectros almacenados en las bases de datos, que pertenecen a materiales pictóricos patrones previamente analizados. Esta comparación permite la identificación del material pictórico correspondiente al espectro Raman obtenido. En la siguiente ilustración se puede observar un ejemplo de la utilidad de la espectroscopía Raman.

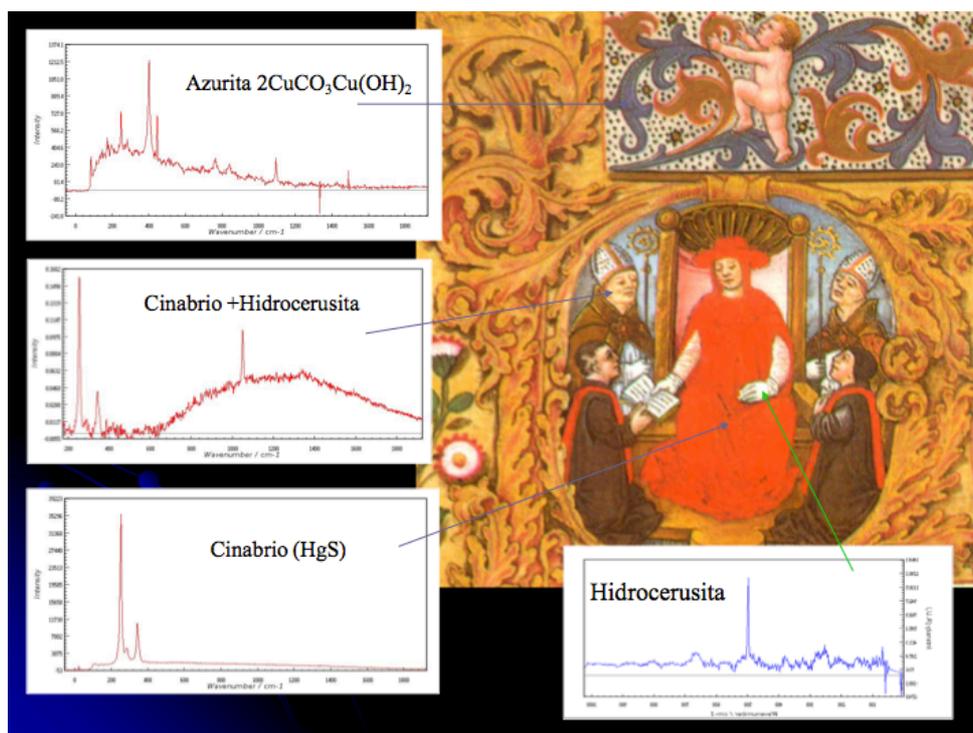


Ilustración 2. Documento fundacional del Colegio de Santa Cruz. Rull, F. UVA

- Cromatografía líquida de alta resolución (HPLC): es una técnica de análisis basada en la separación de los componentes de una mezcla. Aparece una fase móvil que consisten en un fluido que arrastra la muestra a través de una fase estacionaria sólida. Los componentes de la mezcla interaccionan de forma distinta con la fase estacionaria y con la fase móvil, de este modo, los componentes atraviesas la fase estacionaria a distintas velocidades y se van separando. Más tarde, los compuestos separados van pasando por un detector, que genera una señal que depende de la concentración y del tipo de compuesto. Es especialmente útil en la determinación de colorantes orgánicos.

RESULTADOS

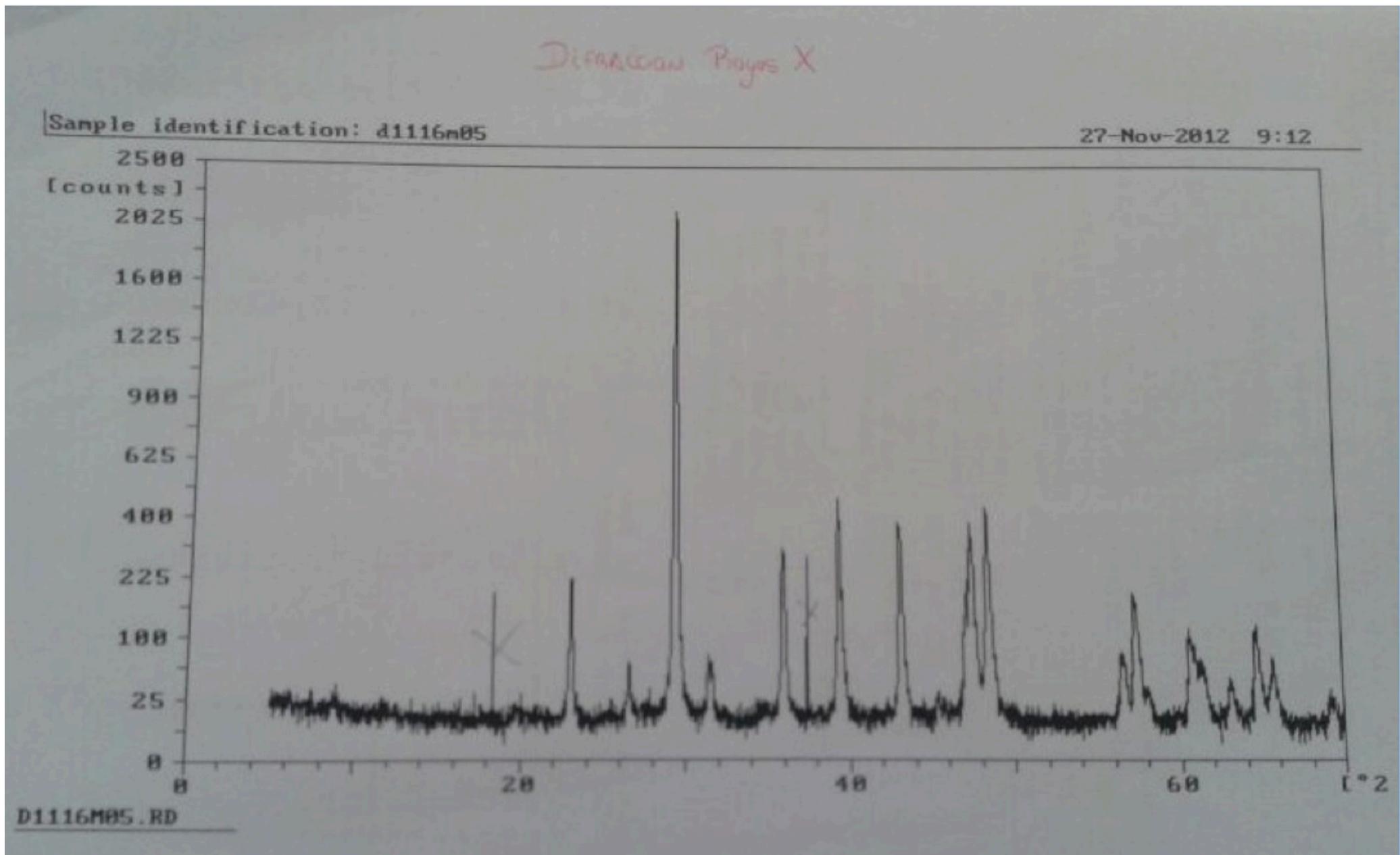
A continuación, se mostraran los resultados obtenidos en el estudio de la degradación del trasaltar de la Catedral de Burgos, realizado mediante difracción de Rayos X.

Es necesario destacar que se utilizaron dos programas informáticos para la interpretación y determinación de los resultados:

1. IDENTIFY. Programa que utilizamos para señalar e identificar las líneas características de las sustancias que queremos identificar.
2. PCPDFWIN. Gestión de la base de datos Power Diffraction File Este programa permite gestionar la base de datos Powder Diffraction File (PDF). En esta base de datos están recogidas las fichas que contienen la información sobre los diagramas de difracción en muestra policristalina de la mayor parte de los compuestos conocidos Esta base de datos es comercial, con licencia de utilización restringida. Mediante una serie de ordenes, y de forma interactiva, PCPDFWIN permite seleccionar las fichas de los compuestos que cumplen una serie de características: aquellas que presenta el material que se está estudiando.

Material original

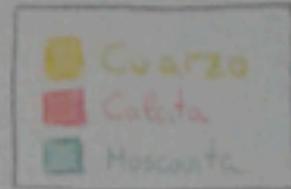
En primer lugar, se expone el difractograma del material que se encontraba originalmente.



File: D1116M05.DI 27-Nov-2012 9:21
 Philips Analytical PC-APD, Diffraction software

Sample identification: d1116m05
 Data measured at: 22-Nov-2012 10:18:00

Diffraction type: PW1710 BASED
 Tube anode: Cu
 Generator tension [kV]: 40
 Generator current [mA]: 30
 Wavelength Alpha1 [Å]: 1.54060
 Wavelength Alpha2 [Å]: 1.54439
 Intensity ratio (alpha2/alpha1): 0.500
 Divergence slit: AUTOMATIC
 Irradiated length [mm]: 12
 Receiving slit: 0.1
 Monochromator used: YES



Start angle [°2θ]: 5.010
 End angle [°2θ]: 69.990
 Step size [°2θ]: 0.020
 Maximum intensity: 2079.360
 Time per step [s]: 0.800
 Type of scan: CONTINUOUS
 Intensities converted to: FIXED

Peak positions defined by: Top of smoothed peak
 Minimum peak tip width: 0.00
 Maximum peak tip width: 1.00
 Peak base width: 2.00
 Minimum significance: 1.00
 Number of peaks: 24

Angle [°2θ]	d-value α1 [Å]	d-value α2 [Å]	Peak width [°2θ]	Peak int [counts]	Back. int [counts]	Rel. int [%]	Signif.
8.790	10.0519 <i>Ca</i>	10.0767	0.400	20	52	1.0	1.47
18.180	4.8758	4.8878	0.480	8	15	0.4	1.48 NO
23.025	3.8596 <i>Ca</i>	3.8691	0.140	266	13	12.8	5.53
26.565	3.3527 <i>Ca</i>	3.3610	0.100	53	12	2.6	1.18
29.370	3.0386 <i>Ca</i>	3.0461	0.200	2079	11	100.0	34.89
31.420	2.8449 <i>Ca</i>	2.8519	0.160	52	10	2.5	1.09
35.905	2.4991 <i>Ca</i>	2.5053	0.100	199	11	9.6	1.61
36.045	2.4897 <i>Mo</i>	2.4959	0.140	180	10	8.6	2.19
37.415	2.4817	2.4876	0.080	169	10	8.1	2.64 NO
39.395	2.2854 <i>Ca</i>	2.2910	0.180	317	8	15.2	8.55
43.150	2.0948 <i>Ca</i>	2.1000	0.100	231	8	11.1	2.10
43.240	2.0907 <i>Ca</i>	2.0958	0.080	196	8	9.4	1.42
45.360	1.9977 <i>Mo</i>	2.0027	0.240	7	8	0.4	1.70
47.090	1.9283 <i>Ca</i>	1.9331	0.160	72	8	3.5	1.18
47.620	1.9081 <i>Ca</i>	1.9128	0.100	185	8	8.9	1.04
48.505	1.8753 <i>Ca</i>	1.8799	0.140	256	8	12.3	4.17
49.580	1.6253 <i>Ca</i>	1.6293	0.280	30	5	1.5	3.37
49.7425	1.6034 <i>Ca</i>	1.6074	0.280	81	5	3.9	7.51
50.690	1.5247 <i>Ca</i>	1.5285	0.120	45	4	2.2	1.03
51.375	1.5093 <i>Ca</i>	1.5131	0.280	23	4	1.1	1.34

File: D1116M05.DI 27-Nov-2012 9:21

Philips Analytical PC-APD, Diffraction software

Angle [°2θ]	d-value a1 [Å]	d-value a2 [Å]	Peak width [°2θ]	Peak int [counts]	Back. int [counts]	Rel. int [%]	Signif.
63.085	1.4725 Ca	1.4761	0.200	14	4	0.7	1.41
64.685	1.4399 Ca	1.4434	0.160	41	4	2.0	1.25
65.720	1.4197 Q	1.4232	0.160	25	4	1.2	1.15
69.235	1.3559 Ca	1.3593	0.240	7	4	0.4	1.09

Estudio de procesos de degradación de materiales relacionados con el patrimonio histórico

2013 - 2014

Gracias a la ayuda del PCPDFWIN, podremos identificar los componentes que conforman nuestro material original. A continuación se muestra alguna de estas fichas como ejemplo:

Moscovita

46-1409		Wavelength = 1.54056									
(K,Ba,Na)0.75(Al,Mg,Cr,V)2(Si,Al,V)4O10 (OH,0)2		d(A)	Int	h	k	l	d(A)	Int	h	k	l
Potassium Barium Aluminum Silicate Hydroxide		9.97	30	0	0	2	1.3402	1	2	0	
Muscovite, vanadian barian		4.99	7	0	0	4					
Rad. CuKα λ: 1.5418 Filter: Ni Beta d-sp.		4.50	2b	1	1	0					
Cut off: Int: I/lor:		4.14	1	0	2	2					
Ref: Ankinovitch, E et al., Zap. Vseross. Mineral. 0-va, 121, 61 (1992)		3.907	2	1	1	3					
		3.745	3	0	2	3					
		3.498	4	1	1	4					
		3.324	100	0	0	6					
		3.206	5	1	1	4					
		3.119	1	1	1	5					
Sys.: Monoclinic S.G.: C		2.996	6	0	2	5					
a: 5.2099(2) b: 9.0729(4) c: 20.0639(8) A: 0.5742 C: 2.2114		2.864	5	1	1	5					
α: β: 95.715(3) γ: Z: 4 mp:		2.791	4	1	1	6					
Ref: Ibid.		2.605	1	2	0	1					
		2.576	4b	1	3	1					
		2.576	4b	1	1	6					
		2.489	16	0	0	8					
Dx: Dm: SS/FOM: F _{2θ} = 3(0.050, 222)		2.406	1b	0	2	7					
		2.406	1b	2	0	4					
		2.26	1b	2	2	1					
εα: 1.594 ηαβ: 1.640 εγ: 1.642 Sign: 2V:		2.26	1b	0	4	1					
Ref: Ibid.		2.14	1	1	3	5					
		1.989	50	[2	2	4]				
		1.731	1	1	3	9					
Color: Blue, green		1.671	3	[1	5	3]				
Specimen from northwest Karatau, southern Kazakhstan. Chemical analysis (wt.%): Si 02 42.837, Al2 03 26.732, Cr2 03 1.898, NiO 0.073, V2 03 0.253, V2 04 8.214, FeO 0.214, MgO 1.589, BaO 7.521, CaO 0.038, K2 0 6.973. Mica group, dioctahedral subgroup.		1.648	2b	1	3	9					
C.D. Cell. a=20.064, b=9.073, c=5.210, β=95.71.		1.648	2b	2	4	4					
a/b=2.2114, c/b=0.5742, S.G.=A. PSC: mC83. Volume[CD]:		1.524	1	[3	1	7]				
943.68		1.512	1	0	6	0					
		1.512	1	2	0	10					
		1.51	1	[3	1	5]				
		1.3513	1	1	3	13					

Estudio de procesos de degradación de materiales relacionados con el patrimonio histórico

2013 - 2014

Calcita

81-2027		Wavelength= 1.54056							
CaCO ₃		d(A)	Int	h	k	l	d(A)	Int	h k l
Calcium Carbonate		3.8556	101	0	1	2	1.2353	19	1 1 1
		3.0360	999*	1	0	4	1.2187	1	2 2 2
		2.8436	19	0	0	6	1.1958	1	1 3 3
Calcite - synthetic		2.4955	141	1	1	0	1.1871	5	3 1 1
Rad: CuKα1 λ: 1.54060 Filter: d-sp: Calculated		2.2851	173	1	1	3	1.1799	20	2 1 1
Cut off: 17.7 Int: Calculated I/ICor.: 3.23		2.0949	135	2	0	2	1.1729	3	0 1 1
Ref: Calculated from ICSD using POWD-12+, (1997)		1.9278	63	0	2	4	1.1540	35	1 3 3
Ref: Maslen, E.N., Streltsov, V.A., Streltsova, N.R., Acta Crystallogr., Sec. B: Structural Science, 49, 636 (1993)		1.9125	183	0	1	8	1.1426	18	2 2 2
		1.8756	186	1	1	6	1.1310	1	3 1 1
		1.6262	28	2	1	1	1.1248	3	1 2 2
		1.6045	84	1	2	2			
Sys: Rhombohedral S.G.: R $\bar{3}c$ (167)		1.5870	10	1	0	10			
a: 4.991(2) b: c: 17.062(2) A: C: 3.4186		1.5256	50	2	1	4			
α: β: γ: Z: 6 mp:		1.5180	25	2	0	8			
Ref: Ibid.		1.5095	24	1	1	9			
		1.4735	16	1	2	5			
		1.4407	55	3	0	0			
		1.4218	32	0	0	12			
Dx: 2.709 Dm: ICSD #: 073446		1.3570	10	2	1	7			
		1.3391	19	0	2	10			
Peak height intensity R-factor: 0.017 PSC: hR10 Mwt: 100.09 Volume[CD]: 368.07		1.2969	24	1	2	8			
		1.2852	6	0	3	6			
		1.2477	9	2	2	0			

© 1998 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved
PCPDFWIN v. 2.01

Cuarzo

46-1045		Wavelength= 1.54056							
SiO ₂		d(A)	Int	h	k	l	d(A)	Int	h k l
Silicon Oxide		4.2549	16	1	0	0	1.0638	<1	4 0 0
		3.3434	100	1	0	1	1.0477	1	1 1 0
Quartz syn		2.4568	9	1	1	0	1.0438	<1	4 0 0
Rad: CuKα1 λ: 1.540598 Filter: Ge Mono d-sp: Diff		2.2814	8	1	0	2	1.0346	1	2 1 1
Cut off: Int: Diffract. I/ICor.: 3.41		2.2361	4	1	1	1	1.0149	1	2 2 2
Ref: Kern, A., Eysel, W., Mineralogisch-Petrograph. Inst., Univ. Heidelberg, Germany, ICDD Grant-in-Aid, (1993)		2.1277	6	2	0	0	9896	<1	1 1 1
		1.9798	4	2	0	1	9872	<1	3 1 1
		1.8179	13	1	1	2	9783	<1	3 0 0
		1.8017	<1	0	0	3	9762	<1	3 2 2
		1.6717	4	2	0	2	9608	<1	3 2 2
		1.6591	2	1	0	3	9285	<1	4 1 1
Sys: Hexagonal S.G.: P3 ₂ 21 (154)		1.6082	<1	2	1	0	9181	<1	3 2 2
a: 4.91344(4) b: c: 5.40524(8) A: C: 1.1001		1.5415	9	2	1	1	9161	2	4 0 0
α: β: γ: Z: 3 mp:		1.4528	2	1	1	3	9152	2	4 1 1
Ref: Ibid.		1.4184	<1	3	0	0	9089	<1	2 2 2
		1.3821	6	2	1	2	9008	<1	0 0 0
		1.3749	7	2	0	3	8972	<1	2 1 1
		1.3718	5	3	0	1	8889	1	3 1 1
Dx: 2.649 Dm: 2.660 SS/FOM: F ₃₀ = 539(.0018, 31)		1.2879	2	1	0	4	8813	<1	1 0 0
		1.2559	3	3	0	2	8782	<1	4 1 1
α: ηβ: 1.544 αγ: 1.553 Sign: + 2V:		1.2283	1	2	2	0	8598	<1	3 0 0
Ref: Swanson, Fuyal, Natl. Bur. Stand. (U.S.), Circ. 539, 3, 24 (1954)		1.1998	2	2	1	3	8458	<1	1 1 1
		1.1977	<1	2	2	1	8407	<1	5 0 0
		1.1839	2	1	1	4	8359	<1	4 0 0
		1.1801	2	3	1	0	8296	1	2 0 0
Color: White		1.1529	1	3	1	1	8254	2	4 1 1
Integrated intensities. Pattern taken at 23(1) C. Low temperature quartz. 2θ determination based on profile fit method.		1.1406	<1	2	0	4	8189	<1	3 3 3
O ₂ Si type. Quartz group. Silicon used as an internal stand.		1.1145	<1	3	0	3	8117	3	5 0 0
PSC: hP9. To replace 33-1161. Mwt: 60.08. Volume[CD]: 113.01.		1.0815	2	3	1	2	8097	<1	3 3 3

© 1998 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved
PCPDFWIN v. 2.01

Haciendo una comparación de los valores de los ángulos de los rayos difractados de la muestra y de las fichas proporcionadas anteriormente, podemos determinar la composición de la muestra. En este caso, nos encontramos con los siguientes elementos:

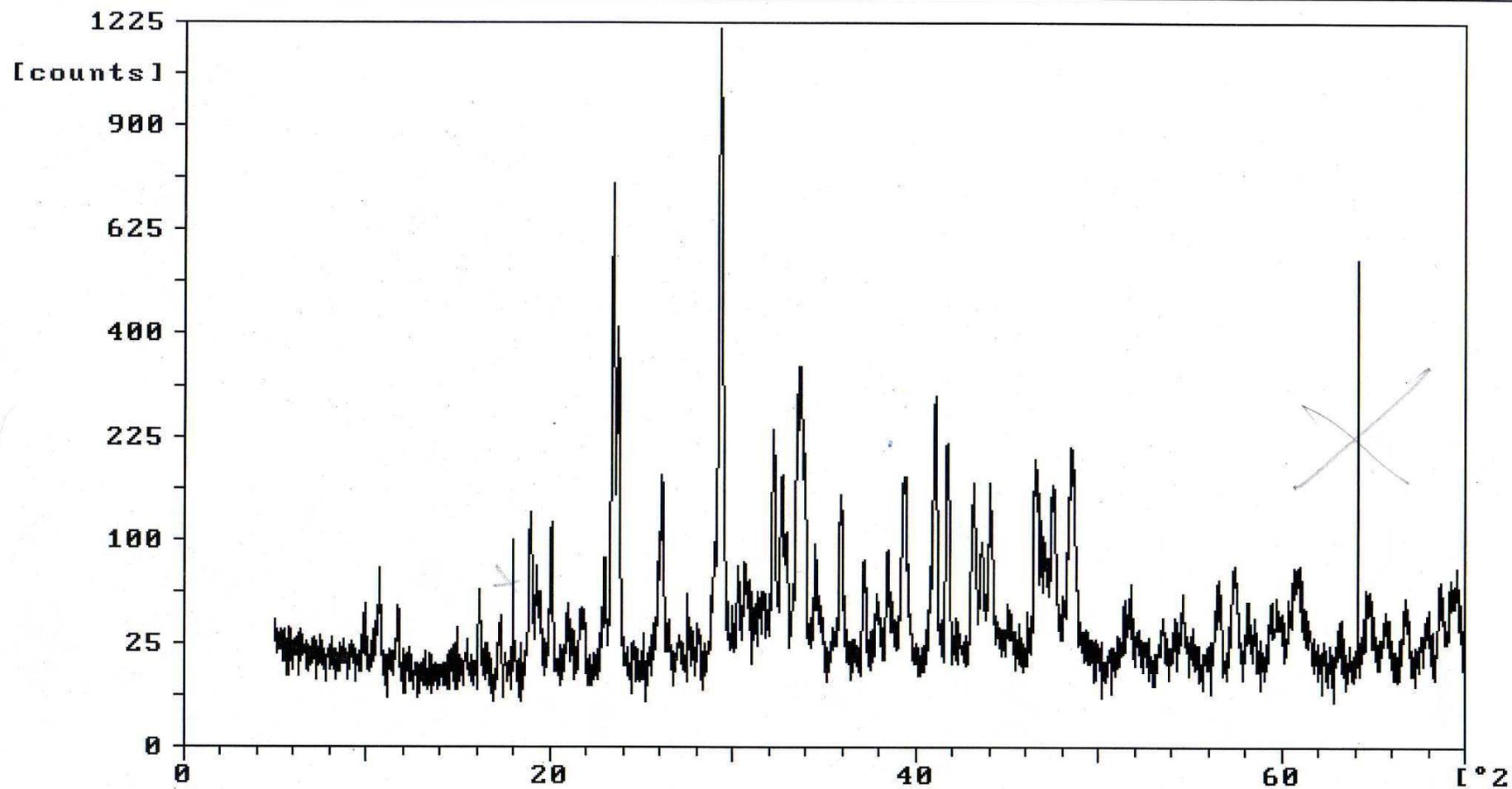
- Calcita
- Moscovita
- Cuarzo

Material sustituto

El siguiente paso es tomar la muestra de la zona deteriorada y realizar el mismo análisis pero con la muestra de la zona deteriorada. De esta manera podremos determinar las posibles causas de la degradación y así poner solución al problema

Sample identification: d1116m11

27-Nov-2012 9:14



D1116M11.RD

File: D1116M11.DI

27-Nov-2012 9:21

Philips Analytical

PC-APD, Diffraction software

Sample identification: d1116m11
Data measured at: 26-Nov-2012 12:07:00

Diffractometer type: PW1710 BASED
Tube anode: Cu
Generator tension [kV]: 40
Generator current [mA]: 30
Wavelength Alpha1 [Å]: 1.54060
Wavelength Alpha2 [Å]: 1.54439
Intensity ratio (alpha2/alpha1): 0.500
Divergence slit: AUTOMATIC
Irradiated length [mm]: 12
Receiving slit: 0.1
Monochromator used: YES

KNO₃
MgSO₄ (H₂O)₇

Start angle [°2θ]: 5.010
End angle [°2θ]: 69.990
Step size [°2θ]: 0.020
Maximum intensity: 1169.640
Time per step [s]: 0.800
Type of scan: CONTINUOUS
Intensities converted to: FIXED

Peak positions defined by: Top of smoothed peak
Minimum peak tip width: 0.00
Maximum peak tip width: 1.00
Peak base width: 2.00
Minimum significance: 1.00
Number of peaks: 56

Angle [°2θ]	d-value a1 [Å]	d-value a2 [Å]	Peak width [°2θ]	Peak int [counts]	Back. int [counts]	Rel. int [%]	Signif.
9.945	8.8870	8.9088	0.120	69	46	5.9	2.51
10.740	8.2308	8.2511	0.200	110	41	9.4	1.78
11.750	7.5255	7.5440	0.080	79	36	6.8	1.10
16.160	5.4804	5.4939	0.060	77	25	6.6	2.04
17.285	5.1261	5.1388	0.160	38	23	3.3	1.50
17.995	4.9255	4.9376	0.080	132	23	11.3	1.07
18.925	4.6855	4.6970	0.100	146	22	12.5	1.45
19.290	4.5976	4.6089	0.060	77	22	6.6	1.01
20.120	4.4098	4.4206	0.120	142	21	12.1	3.27
21.005	4.2260	4.2363	0.160	40	20	3.4	1.49
21.795	4.0745	4.0846	0.320	30	19	2.6	2.29
23.010	3.8621	3.8716	0.100	81	18	6.9	1.43
23.480	3.7858	3.7951	0.140	841	18	71.9	12.95
23.745	3.7441	3.7534	0.140	424	18	36.3	7.60
26.120	3.4088	3.4172	0.120	151	19	12.9	2.67
29.355	3.0401	3.0476	0.200	1170	18	100.0	29.65
30.325	2.9451	2.9523	0.120	52	17	4.4	4.48
30.705	2.9095	2.9166	0.160	49	17	4.2	1.42
31.640	2.8256	2.8325	0.480	28	16	2.4	1.94
32.270	2.7718	2.7787	0.180	196	16	16.8	8.74

2013 - 2014

File: D1116M11.DI

27-Nov-2012 9:23

Philips Analytical

PC-APD, Diffraction software

Angle [°2θ]	d-value a1 [Å]	d-value a2 [Å]	Peak width [°2θ]	Peak int [counts]	Back. int [counts]	Rel. int [%]	Signif.
32.725	2.7343	2.7411	0.120	123	16	10.5	2.04
32.990	2.7130	2.7197	0.100	79	16	6.8	1.36
33.570	2.6674	2.6740	0.080	240	15	20.5	1.34
33.740	2.6544	2.6609	0.100	276	15	23.6	1.65
33.945	2.6388	2.6453	0.120	146	15	12.5	1.71
34.575	2.5921	2.5985	0.160	52	15	4.4	1.71
35.920	2.4981	2.5043	0.100	96	14	8.2	1.48
37.195	2.4154	2.4213	0.080	49	14	4.2	1.17
37.905	2.3717	2.3776	0.200	21	14	1.8	1.76
38.505	2.3361	2.3419	0.080	50	14	4.3	1.08
39.390	2.2857	2.2913	0.240	108	13	9.2	5.82
41.065	2.1962	2.2016	0.140	193	13	16.5	5.41
41.735	2.1625	2.1678	0.120	139	12	11.9	3.08
43.145	2.0950	2.1002	0.120	86	12	7.4	2.04
43.605	2.0740	2.0791	0.140	45	12	3.8	1.29
44.040	2.0545	2.0596	0.080	98	12	8.4	1.12
45.125	2.0076	2.0125	0.240	13	12	1.1	1.79
46.510	1.9510	1.9558	0.060	112	12	9.6	2.18
46.995	1.9320	1.9367	0.640	44	11	3.7	2.20
47.520	1.9119	1.9166	0.240	83	11	7.1	4.74
48.550	1.8737	1.8783	0.320	106	11	9.1	10.33
51.715	1.7662	1.7705	0.400	17	9	1.4	2.33
53.545	1.7101	1.7143	0.240	11	8	0.9	2.85
54.620	1.6789	1.6831	0.120	19	8	1.7	1.89
56.535	1.6265	1.6305	0.280	22	8	1.9	3.47
57.400	1.6040	1.6080	0.320	24	8	2.1	5.30
59.435	1.5539	1.5577	0.120	14	8	1.2	1.08
60.845	1.5212	1.5250	0.480	26	7	2.2	3.92
63.160	1.4709	1.4745	0.320	6	7	0.5	1.24
64.170	1.4502	1.4537	0.040	256	7	21.9	26.71
64.740	1.4388	1.4423	0.400	15	7	1.3	2.95
65.695	1.4202	1.4237	0.320	10	7	0.8	1.31
66.725	1.4007	1.4042	0.160	14	7	1.2	1.16
67.950	1.3784	1.3818	0.240	9	7	0.8	1.83
68.625	1.3665	1.3699	0.160	18	7	1.6	1.27
69.220	1.3562	1.3595	0.160	19	7	1.7	1.00

Estudio de procesos de degradación de materiales relacionados con el patrimonio histórico

2013 - 2014

74-2055		Wavelength= 1.54056								C	
KNO3		d(A)	Int	h	k	l	d(A)	Int	h	k	
Potassium Nitrate		5.2721	2	1	0	1	2.0541	192	2	1	
		4.6752	443	0	1	1	2.0241	2	2	2	
		4.596	155	0	0	2	2.0103	25	1	1	
		3.7825	999*	1	1	1	1.9498	208	3	1	
		3.7402	776	1	0	2	1.9439	205	3	0	
		3.2180	33	2	0	0	1.9377	139	1	2	
		3.0802	70	1	1	2	1.8912	10	2	2	
		3.0372	812	2	0	1	1.8701	26	2	0	
		2.7683	451	2	1	0	1.8302	2	3	1	
		2.7683	451	1	0	3	1.7759	3	0	3	
		2.7150	91	0	2	0	1.7677	45	2	1	
		2.6684	361	0	1	3	1.7677	45	1	0	
		2.6507	539	2	1	1	1.7540	9	0	2	
		2.6360	340	2	0	2	1.7413	9	0	1	
		2.4650	1	1	1	3	1.7181	4	2	2	
		2.4137	112	1	2	1	1.7119	2	1	3	
		2.3714	55	2	1	2	1.6923	9	1	2	
		2.3376	59	0	2	2	1.6808	31	1	1	
		2.2980	40	0	0	4	1.6557	1	3	2	
		2.2190	18	2	0	3	1.6292	44	1	3	
		2.1971	338	1	2	2	1.6090	2	4	0	
		2.1641	319	1	0	4	1.5962	1	2	0	
		2.0891	2	3	0	1	1.5849	38	4	0	
		2.0751	44	2	2	0	1.5805	24	3	2	
Rad.: CuKα1 λ: 1.54060 Filter: d-sp: Calculated											
Cut off: 17.7 Int.: Calculated I/Icor.: 0.82											
Ref: Calculated from ICSD using POWD-12++, (1997)											
Ref: Holden, J.R., Dickinson, C.W., J. Phys. Chem., 79, 249 (1975)											
Sys.: Orthorhombic S.G.: Pnma (62)											
a: 6.436(1) b: 5.43(1) c: 9.192(2) A: 1.1853 C: 1.6928											
α: β: γ: Z: 4 mp:											
Ref: Ibid.											
Dx: 2.090 Dm: ICSD #: 028077											
Peak height intensity. R-factor: 0.032. C.D. Cell: a=6.436, b=9.192, c=5.430, a/b=0.7002, c/b=0.5907, S.G.=Pnam(62). PSC: oP20, Mwt: 101.10. Volume[CD]: 321.24.											

d(A)	Int	h	k	l	d(A)	Int	h	k	l
1.5681	1	3	0	4	1.2410	14	5	1	1
1.5584	1	0	3	3	1.2395	17	5	0	2
1.5548	2	2	3	1	1.2395	17	2	4	1
1.5427	12	4	1	0	1.2325	2	2	2	6
1.5401	10	2	2	4	1.2158	1	2	0	7
1.5320	35	0	0	6	1.2158	1	3	1	6
1.5320	35	2	1	5	1.2107	1	4	0	5
1.5214	47	4	1	1	1.2068	1	2	4	2
1.5186	41	4	0	2	1.1972	2	2	3	5
1.5146	24	1	3	3	1.1923	1	4	3	1
1.5066	2	3	1	4	1.1864	9	2	1	7
1.4903	4	1	0	6	1.1864	9	4	2	4
1.4813	3	1	2	5	1.1817	5	4	1	5
1.4625	8	4	1	2	1.1626	1	4	3	2
1.4372	5	1	1	6	1.1626	1	1	2	7
1.4245	1	4	0	3	1.1593	1	5	1	3
1.4025	6	2	3	3	1.1580	1	2	4	3
1.3884	7	1	3	4	1.1539	3	5	2	1
1.3832	27	4	2	0	1.1505	2	1	3	6
1.3832	27	2	0	6	1.1499	2	1	4	4
1.3779	33	4	1	3	1.1490	2	0	0	8
1.3680	19	4	2	1	1.1311	9	1	0	8
1.3680	19	3	3	1	1.1275	8	5	2	2
1.3579	39	3	2	4	1.1230	8	5	0	4
1.3579	39	0	4	0	1.1199	4	3	0	7
1.3520	54	3	1	5	1.1096	16	2	2	7
1.3404	5	2	1	6	1.1096	16	4	0	6
1.3342	34	0	2	6	1.1073	9	1	1	8
1.3253	2	4	2	2	1.0990	7	2	3	6
1.3253	2	3	3	2	1.0990	7	2	4	4
1.3180	4	4	0	4	1.0969	9	3	1	7
1.3146	2	1	4	1					
1.3064	1	1	2	6					
1.3019	2	0	4	2					
1.2897	1	0	3	5					
1.2866	1	1	0	7					
1.2808	1	4	1	4					
1.2760	1	0	1	7					
1.2760	1	1	4	2					
1.2646	3	1	3	5					
1.2608	11	4	2	3					
1.2608	11	3	3	3					
1.2519	16	1	1	7					
1.2467	5	3	0	6					
1.2410	14	3	2	5					

Estudio de procesos de degradación de materiales relacionados con el patrimonio histórico

2013 - 2014

72-0696										Wavelength= 1.54056				C					
MgSO4(H2O)7										d(A)	Int	h	k	l	d(A)	Int	h	k	
Magnesium Sulfate Hydrate										8.4368	1	1	1	0	2.9990	22	0	4	
Epsomite										5.998	130	0	2	0	2.9852	50	2	3	
Rad.: CuKα1 λ: 1.54060 Filter: d-sp: Calculated										5.9530	197	0	1	1	2.9753	122	0	2	
Cut off: 17.7 Int.: Calculated I/Icor.: 0.83										5.9530	197	2	0	0	2.9753	122	3	2	
Ref: Calculated from ICSD using POWD-12++, (1997)										5.3531	211	1	2	0	2.9686	138	2	0	
Ref: Ferraris, G., Jones, D.W., J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1973, 816 (1973)										5.3211	156	1	1	1	2.9686	138	4	0	
Sys.: Orthorhombic S.G.: P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁ (19)										5.3211	156	2	1	0	2.8802	245	2	1	
a: 11.868(1)	b: 11.996(1)	c: 6.857(7)	A: 0.9893	C: 0.5716						4.4870	187	2	0	1	2.8802	245	4	1	
α:	β:	γ:	Z: 4	mp:						4.2195	966	1	2	1	2.8122	18	3	3	
Ref: Ibid.										4.2195	966	2	2	0	2.7476	160	0	4	
Dx: 1.677	Dm: 1.676	ICSD #: 016111								4.2027	999*	2	1	1	2.7230	18	4	0	
										3.7893	85	1	3	0	2.6768	208	1	4	
										3.7569	71	3	1	0	2.6768	208	2	4	
										3.5929	2	2	2	1	2.6605	287	2	2	
										3.4542	98	0	3	1	2.6605	287	4	2	
										3.4285	117	0	0	2	2.6027	10	0	3	
										3.4285	117	3	0	1	2.6027	10	3	3	
										3.3166	18	1	3	1	2.5908	17	3	0	
										3.3166	18	2	3	0	2.5423	2	1	3	
										3.3023	20	3	2	0	2.5325	4	3	1	
										3.2948	19	3	1	1	2.4933	13	2	4	
										3.2948	19	1	0	2	2.4794	21	4	2	
										3.1762	54	1	1	2	2.3898	24	3	4	

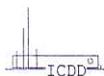
Peak height intensity. R-factor: 0.048. Single-crystal data used. PSC: oP108. Mwt: 246.47. Volume[CD]: 976.22.

d(A)	Int	h	k	l	d(A)	Int	h	k	l	d(A)	Int	h	k	l	d(A)	Int	h	k	l
2.3835	30	2	3	2	1.8659	17	2	5	2	1.5881	12	5	2	3	1.4009	3	6	3	
2.3835	30	4	3	0	1.8659	17	4	5	0	1.5828	7	3	6	2	1.3965	2	5	6	
2.3784	42	3	2	2	1.8611	29	5	4	0	1.5748	6	0	3	4	1.3942	5	0	5	
2.3516	7	1	5	0	1.8557	13	5	2	2	1.5748	6	6	3	2	1.3942	5	6	5	
2.3284	1	5	1	0	1.8262	9	2	6	1	1.5725	3	3	7	0	1.3929	5	3	4	
2.2572	53	0	4	2	1.8178	5	0	4	3	1.5618	9	1	3	4	1.3908	5	4	3	
2.2572	53	3	4	1	1.8117	19	6	2	1	1.5618	9	7	3	0	1.3908	5	8	3	
2.2507	36	4	3	1	1.8117	19	4	0	3	1.5500	1	4	4	3	1.3852	8	1	5	
2.2435	12	1	0	3	1.8001	26	4	5	1	1.5327	2	0	7	2	1.3852	8	7	5	
2.2435	12	4	0	2	1.7969	40	1	4	3	1.5327	2	3	7	1	1.3804	7	5	1	
2.2242	20	1	5	1	1.7969	40	5	4	1	1.5291	4	5	6	0	1.3774	4	6	6	
2.2242	20	2	5	0	1.7904	23	4	1	3	1.5266	4	3	5	3	1.3737	13	0	8	
2.2175	25	1	4	2	1.7843	9	3	6	0	1.5266	4	6	5	0	1.3737	13	3	8	
2.2048	111	1	1	3	1.7737	3	3	3	3	1.5219	12	5	3	3	1.3711	7	0	7	
2.2048	111	5	1	1	1.7737	3	6	3	0	1.5219	12	7	3	1					
2.1743	13	3	3	2	1.7603	8	3	5	2	1.5197	7	7	0	2					
2.1358	49	0	2	3	1.7538	16	5	3	2	1.5139	7	5	5	2					
2.1358	49	2	0	3	1.7381	10	2	4	3	1.5077	2	7	1	2					
2.1157	18	2	5	1	1.7334	6	4	2	3	1.5048	2	0	6	3					
2.1097	26	2	4	2	1.7268	35	0	6	2	1.4995	6	0	8	0					
2.1097	26	4	4	0	1.7268	35	3	6	1	1.4957	5	6	0	3					
2.1020	89	1	2	3	1.7133	25	0	0	4	1.4929	11	1	6	3					
2.1020	89	5	2	1	1.7133	25	6	0	2	1.4929	11	4	6	2					
2.0410	20	5	3	0	1.7091	27	1	6	2	1.4882	8	0	4	4					
2.0159	14	4	4	1	1.6961	23	1	0	4	1.4882	8	6	4	2					
2.0096	26	2	2	3	1.6961	23	6	1	2	1.4841	15	2	7	2					
1.9843	12	0	3	3	1.6873	3	5	5	0	1.4841	15	4	7	0					
1.9790	8	3	0	3	1.6787	3	1	1	4	1.4732	29	7	2	2					
1.9790	8	6	0	0	1.6787	3	7	1	0	1.4732	29	8	1	0					
1.9715	3	1	6	0	1.6625	12	0	7	1	1.4637	5	0	8	1					
1.9653	9	0	5	2	1.6583	29	2	6	2	1.4637	5	3	3	4					
1.9653	9	3	5	1	1.6583	29	4	6	0	1.4538	10	1	8	1					
1.9566	51	4	3	2	1.6548	20	0	5	3	1.4538	10	2	8	0					
1.9566	51	5	3	1	1.6518	30	3	4	3	1.4499	11	4	7	1					
1.9526	34	3	1	3	1.6518	30	6	4	0	1.4499	11	8	0	1					
1.9526	34	6	1	0	1.6482	26	0	2	4	1.4452	5	4	5	3					
1.9392	17	1	5	2	1.6482	26	6	2	2	1.4428	9	5	4	3					
1.9262	9	5	1	2	1.6390	9	1	5	3	1.4428	9	7	4	1					
1.9194	6	0	6	1	1.6390	9	5	5	1	1.4408	6	4	2	4					
1.9005	33	6	0	1	1.6315	52	2	1	4	1.4408	6	8	2	0					
1.8946	42	1	6	1	1.6315	52	7	2	0	1.4293	3	3	7	2					
1.8946	42	2	6	0	1.6115	4	4	6	1	1.4206	3	7	3	2					
1.8819	31	2	3	3	1.6053	3	6	4	1	1.4093	5	8	2	1					
1.8819	31	3	2	3	1.6009	2	2	7	1	1.4065	9	3	6	3					
1.8771	31	6	2	0	1.5940	4	2	5	3	1.4065	9	6	6	0					
1.8771	31	6	1	1	1.5881	12	2	2	4	1.4021	5	3	8	0					

Estudio de procesos de degradación de materiales relacionados con el patrimonio histórico

2013 - 2014

46-1045		Wavelength= 1.54056						*			
SiO2		d(A)	Int	h	k	l	d(A)	Int	h	k	l
Silicon Oxide		4.2549	16	1	0	0	1.0638	<1	4	0	0
		3.3434	100	1	0	1	1.0477	1	1	0	1
		2.4568	9	1	1	0	1.0438	<1	4	0	0
Quartz, syn		2.2814	8	1	0	2	1.0346	1	2	1	0
Rad.: CuKα1	λ: 1.540598	Filter: Ge Mono	d-sp: Diff.				1.0149	1	2	2	0
Cut off:	Int.: Diffract.	I/lcor.: 3.41					.9896	<1	1	1	1
							.9872	<1	3	1	1
Ref: Kern, A., Eysel, W., Mineralogisch-Petrograph. Inst., Univ. Heidelberg, Germany, ICDD Grant-in-Aid, (1993)							.9783	<1	3	0	1
							.9762	<1	3	2	0
							.9608	<1	3	2	0
							.9608	<1	3	2	0
Sys.: Hexagonal	S.G.: P3 ₂ 21 (154)						.9285	<1	4	1	1
a: 4.91344(4)	b: 4.91344(4)	c: 5.40524(8)	A: 90	B: 90	C: 120		.9181	<1	3	2	0
α: 90	β: 90	γ: 120	Z: 3	mp: 1650			.9161	2	4	0	0
Ref: Ibid.							.9152	2	4	1	0
							.9089	<1	2	2	2
							.9008	<1	0	0	0
							.8972	<1	2	1	1
							.8889	1	3	1	1
Dx: 2.649	Dm: 2.660	SS/FOM: F ₃₀ = 539(.0018, 31)					.8813	<1	1	0	0
							.8782	<1	4	1	1
εα: 1.544	ηβ: 1.544	εγ: 1.553	Sign: + 2V:				.8598	<1	3	0	0
Ref: Swanson, Fuyat, Natl. Bur. Stand. (U.S.), Circ. 539, 3, 24 (1954)							.8458	<1	1	1	1
							.8407	<1	5	0	0
							.8359	<1	4	0	0
							.8296	1	2	0	0
Color: White							.8254	2	4	1	1
Integrated intensities. Pattern taken at 23(1) C. Low temperature quartz. 2θ determination based on profile fit method.							.8189	<1	3	3	0
02 Si type. Quartz group. Silicon used as an internal stand.							.8117	3	5	0	0
PSC: hP9. To replace 33-1161. Mwt: 60.08. Volume[CD]: 113.01.							.8097	<1	3	3	0

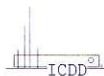


Estudio de procesos de degradación de materiales relacionados con el patrimonio histórico

2013 - 2014

21-0682						Wavelength= 1.54056				i				
K3Na7Mg2(SO4)6(NO3)2A6H2O						d(A)	Int	h	k	l	d(A)	Int	h	k
Potassium Sodium Magnesium Nitrate Sulfate Hydrate						8.80	35	1	0	1	2.060	10	4	1
Humberstonite						8.14	60	0	0	3	2.055	10	3	0
Rad.: CuKα λ: 1.5418 Filter: Ni Beta d-sp: Debye-S. 114.6						7.47	25	0	1	2	2.035	12	0	0
Cut off: 6.5 Int.: I/Icor.:						5.45	10	1	1	0	1.9966	4	4	1
Ref: Mrose, M., Fahey, J., Ericksen, G., Am. Mineral., 55, 1518 (1970)						5.13	4	1	0	4	1.9539	2	4	0
Sys.: Rhombohedral S.G.: R $\bar{3}$ (148)						4.64	10	0	2	1	1.9217	4	2	2
a: 10.900 b: c: 24.410 A: C: 2.2394						4.53	35	1	1	3	1.9056	4	1	1
α: β: γ: Z: 3 mp:						4.40	18	2	0	2	1.8661	35	5	0
Ref: Ibid.						4.07	25	0	0	6	1.8379	6	4	1
Dx: 2.252 Dm: 2.252 SS/FOM: F ₃₀ = 62(.0105, 46)						3.73	25	0	2	4	1.8030	2	0	5
εα: 1.436 ηβ: 1.474 εγ: Sign: - 2V:						3.53	4	2	1	1	1.7785	4	2	4
Ref: Ibid.						3.39	100	2	0	5	1.7649	6	4	2
Color: Colorless						3.27	6	1	0	7	1.7422	4	0	2
Specimen from Oficina Alemania, Chile (Smithsonian, Washington 120898). Optical data on specimen from Atacama Desert, Chile.						3.15	4	3	0	0	1.7105	4	2	4
Ungemachite is the Fe analogue. PSC: hR68. Mwt: 1135.28.						3.08	6	2	1	4	1.6930	2	3	1
Volume[CD]: 2511.61.						2.933	6	3	0	3	1.6766	6	4	2
						2.903	25	0	1	8	1.6598	6	0	5
						2.880	25	1	2	5	1.6434	4	4	1
						2.805	12	0	2	7	1.6287	4	0	0
						2.724	70	2	2	0	1.6027	2	1	5
						2.583	35	2	2	3	1.5746	10	6	0
						2.558	18	3	1	2	1.5401	16	4	2
						2.488	14	3	0	6	1.4871	4	5	2
						2.406	12	1	3	4	1.4691	2	4	0
						2.363	10	1	0	10	1.4507	2	3	1
						2.317	10	0	4	2	1.4407	2	2	4
						2.200	20	4	0	4	1.4178	4	4	3
						2.160	4	0	1	11	1.3968	4	2	2
						2.125	6	0	4	5	1.3813	2	6	1

d(A)	Int	h	k	l
1.3628	10	4	4	0
1.3440	2	4	4	3
1.2937	4	2	4	13
1.2806	2	5	0	14
1.2466	6	4	2	14
1.2343	2	0	7	8
1.2256	2	6	2	7
1.2142	2	2	2	18



Estudio de procesos de degradación de materiales relacionados con el patrimonio histórico

2013 - 2014

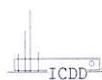
24-0719		Wavelength= 1.54056							*		
MgSO4A6H2O		d(A)	Int	h	k	l	d(A)	Int	h	k	l
Magnesium Sulfate Hydrate		6.05	6	4	0	0	2.691	8	6	2	
Hexahydrate, syn		5.80	8	1	1	1	2.678	8	3	2	
Rad.: CuKα1 λ: 1.5405 Filter: d-sp: Guinier		5.58	4	1	1	1	2.597	4	8	1	
Cut off: 50.0 Int.: Film l/lcor.:		5.45	50	2	1	1	2.576	6	4	1	
Ref: Technisch Physische Dienst, Delft, The Netherlands, ICDD		5.10	45	2	1	1	2.524	12	9	1	
Grant-in-Aid		5.01	4	0	0	2	2.469	2	6	2	
Sys.: Monoclinic S.G.: A2/a (15)		4.88	30	2	0	2	2.441	2	4	0	
a: 24.442 b: 7.216 c: 10.119 A: 3.3872 C: 1.4023		4.56	8	3	1	1	2.417	2	5	2	
α: β: 98.28 γ: Z: 8 mp:		4.39	100	4	1	1	2.337	4	1	3	
Ref: Ibid.		4.16	35	4	0	2	2.318	2	8	2	
Dx: 1.718 Dm: 1.757 SS/FOM: F ₃₀ = 53(.0103 , 55)		4.04	45	4	1	1	2.306	<1	10	1	
εα: 1.426 ηοβ: 1.453 εγ: 1.456 Sign: - 2V: 38°		3.893	10	5	1	1	2.295	2	8	1	
Ref: Dana's System of Mineralogy, 7th Ed., II, 494 (1951)		3.610	20	4	0	2	2.280	8	6	2	
Color: Colorless		3.569	2	1	2	0	2.268	2	3	3	
Laboratory preparation. Hexahydrate group. PSC: mC192. To replace 1-354 and 13-101. Mwt: 228.45. Volume[CD]: 1766.12.		3.459	14	6	1	1	2.225	2	3	3	
		3.387	12	6	0	2	2.205	4	4	3	
		3.293	4	3	2	0	2.198	2	8	2	
		3.197	16	6	1	1	2.157	2	4	3	
		3.098	4	4	2	0	2.143	2	7	1	
		3.034	8	2	1	3	2.134	2	5	3	
		2.968	4	3	1	3	2.069	4	2	2	
		2.941	30	6	0	2	2.051	<1	3	2	
		2.901	30	2	2	2	2.020	2	8	2	
		2.828	4	3	2	2	2.012	8	8	1	
		2.793	8	2	2	2	1.993	4	6	3	
		2.773	12	8	0	2	1.979	4	5	2	
		2.732	2	5	1	3	1.947	2	10	2	

d(A)	Int	h	k	l
1.928	2	6	2	4
1.879	8	10	0	4
1.865	6	5	3	3
1.858	2	12	1	1
1.833	2	11	2	2
1.819	4	13	1	1
1.800	4	1	4	0
1.783	4	12	0	2
1.763	4	7	3	3
1.729	2	4	4	0
1.709	<1	10	3	1
1.697	4	0	4	2
1.654	2	10	3	1
1.622	2	2	0	6

Estudio de procesos de degradación de materiales relacionados con el patrimonio histórico

2013 - 2014

81-2027		Wavelength= 1.54056							C	
Ca(CO ₃)		d(A)	Int	h	k	l	d(A)	Int	h	k
Calcium Carbonate		3.8556	101	0	1	2	1.2353	19	1	1
		3.0360	999*	1	0	4	1.2187	1	2	2
		2.8436	19	0	0	6	1.1958	1	1	3
Calcite - synthetic		2.4955	141	1	1	0	1.1871	5	3	1
		2.2851	173	1	1	3	1.1799	20	2	1
Rad.: CuKα1	λ: 1.54060	Filter:	d-sp: Calculated				2.0949	135	2	0
Cut off: 17.7	Int.: Calculated	I/Icor.: 3.23					1.9278	63	0	2
Ref: Calculated from ICSD using POWD-12++, (1997)							1.9125	183	0	1
Ref: Maslen, E.N., Streltsov, V.A., Streltsova, N.R., Acta Crystallogr., Sec. B: Structural Science, 49, 636 (1993)							1.8756	186	1	1
							1.6262	28	2	1
							1.6045	84	1	2
Sys.: Rhombohedral	S.G.: R $\bar{3}c$ (167)						1.5870	10	1	0
a: 4.991(2)	b:	c: 17.062(2)	A:	C: 3.4186			1.5256	50	2	1
α:	β:	γ:	Z: 6	mp:			1.5180	25	2	0
Ref: Ibid.							1.5095	24	1	1
							1.4735	16	1	2
							1.4407	55	3	0
							1.4218	32	0	0
							1.3570	10	2	1
Dx: 2.709	Dm:	ICSD #: 073446					1.3391	19	0	2
							1.2969	24	1	2
							1.2852	6	0	3
Peak height intensity. R-factor: 0.017. PSC: hR10. Mwt: 100.09. Volume[CD]: 368.07.							1.2477	9	2	2



© 1998 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved
PCPDFWIN v. 2.01

El procedimiento para analizar los resultados es el mismo que en el caso anterior, realizamos una comparación entre las fichas que nos proporciona el PCPDFWIN y los resultados obtenidos en el difractograma. Así, podemos determinar cuáles son los materiales que están sustituyendo a los materiales originales, y que, por tanto, están deteriorando el trasaltar de la Catedral de Burgos:

- Amarillo: nitrato de potasio
- Rosa: Epsomita
- Naranja: Cuarzo
- Verde: Humberstonita
- Azul: Hexadrita
- Gris: Calcita

Como se puede observar, los materiales más importantes en el proceso de deterioro son las sales de salitre (nitratos de potasio y de sodio). También comentar, la aparición, aunque en menor medida, de un sulfato (como la epsomita). Los análisis químicos de las aguas que circulan por el subsuelo de la catedral indican la presencia abundante de algunos de los iones que componen las sales identificadas en el Trasaltar. Por lo tanto, el ascenso capilar de agua freática podría ser una posible explicación a la aparición de estas eflorescencias y pátinas, especialmente en el caso de los nitratos.

En el anexo podremos observar fotografías de las eflorescencias del salitre del Trasaltar de la Catedral de Burgos.

CONEXIÓN CON DIDÁCTICA

Con respecto a la educación secundaria obligatoria, cabe destacar que todos los aspectos señalados en este trabajo son demasiado avanzados para cualquier materia de las que se imparten en el primer ciclo de estos cursos. Tomando como referencia el currículum de ESO, en lo que se refiere a las asignaturas de Física y Química, aparecen conceptos que pueden ser trabajados con ciertos puntos del presente trabajo:

- Tercer curso de secundaria: bloque 4 del currículum (Las reacciones químicas, la química y el medioambiente: lluvia ácida (efectos de los contaminantes sobre edificios), bloque 6 del currículum (alteraciones de las rocas)
- Cuarto curso de secundaria: la asignatura de Física y Química ofrece las siguientes posibilidades; bloque 3 (ondas electromagnéticas), bloque 4 (reacciones químicas, factores que influyen en velocidades de reacción, bloque 6 (contaminación). Con respecto a la materia de Biología y Geología, no aparece ningún bloque en el que se pueda encuadrar alguna parte del contenido de este trabajo.

Para las asignaturas que nos presentan los cursos de bachiller sí que se pueden aplicar más aspectos de los tratados aquí, ya que son más avanzados. Tomando de nuevo los contenidos curriculares, nos encontramos lo siguiente.

- Ciencias para el mundo contemporáneo (1er curso): efectos de la contaminación atmosférica sobre los edificios y esculturas de patrimonio.
- Biología y Geología (1er curso): Estudio experimental de la formación de cristales. Minerales petrogenéticos. El trabajo de laboratorio: análisis físicos y químicos; microscopio petrográfico. Alteración de las rocas y meteorización.

- Física y Química (1er curso): Importancia del estudio de las transformaciones químicas y sus implicaciones. Interpretación microscópica de las reacciones químicas. Concepto de velocidad de reacción. Influencia de la variación de concentración y temperatura en la velocidad de reacción. Comprobación experimental. Estequiometría de las reacciones. Reactivo limitante y rendimiento de una reacción.
- Tecnología industrial I (1er curso); Materiales de uso técnico (madera, metales férricos, metales no férricos, plásticos, pétreos, cerámicos, fibras y textiles). Estado natural, obtención y transformación. Propiedades más relevantes. Aplicaciones características. Nuevos materiales. Impacto ambiental producido por la obtención, transformación y desecho de los materiales. Estructura interna y propiedades. Técnicas de modificación de las propiedades.
- Ciencias de la Tierra y medioambientales (2º curso): Contaminación atmosférica: detección, prevención y corrección.
- Biología (2º curso): Los microorganismos: heterogeneidad taxonómica, caracterización y formas de vida. Bacterias y virus. Interacciones de los microorganismos más representativos con otros seres vivos: microorganismos mutualistas, parásitos y patógenos. Intervención de los microorganismos en los ciclos biogeoquímicos.
- Física (2º curso): Controversia histórica sobre la naturaleza de la luz: modelos corpuscular y ondulatorio. Dependencia de la velocidad de la luz con el medio. Propagación de la luz: reflexión y refracción. Conceptos de absorción, difracción, interferencia y dispersión de la luz. Espectro visible.
- Química (2º curso): Revisión de la interpretación del carácter ácido-base de una sustancia. Las reacciones de transferencia de protones. Concepto de

pH. Ácidos y bases fuertes y débiles. Cálculo y medida del pH en disoluciones acuosas de ácidos y bases. Importancia del pH en la vida cotidiana. Algunos ácidos y bases de interés industrial y en la vida cotidiana, en particular HNO_3 , H_2SO_4 y NH_3 . El problema de la lluvia ácida y sus consecuencias. Reacciones de oxidación-reducción. Especies oxidantes y reductoras. Número de oxidación. Escala de oxidantes y reductores. Valoraciones redox, en particular la permanganimetría. Tratamiento experimental. Aplicaciones y repercusiones de las reacciones de oxidación-reducción. La electrólisis: Importancia industrial y económica. La corrosión de metales y su prevención.

- Tecnología industrial II (2º curso): Propiedades de los materiales, estructura interna. Modificación de las propiedades mediante aleaciones y tratamientos. Oxidación y corrosión. Tratamientos superficiales. Procedimientos de ensayo y medida.

Teniendo en cuenta el currículo de ESO y Bachiller, se puede observar que existen numerosas asignaturas en las que se pueden aplicar distintos puntos de este trabajo. Cuando más utilidad podría tener es en las diversas asignaturas que se imparten en el último curso de bachiller.

Los contenidos que aparecen en el currículo no alcanzan la profundidad de las técnicas instrumentales de las que se habla en el presente trabajo, como la difracción de rayos x, la espectroscopía de absorción atómica. Sin embargo, sí se pueden utilizar algunos recursos para explicar conceptos importantes. Con respecto a esto, aparecen tres asignaturas relevantes:

- Ciencias de la Tierra y Medio Ambientales: Esta asignatura aborda las cuestiones medioambientales planteadas a nivel mundial, regional y local. Su estudio promueve un conocimiento riguroso sobre nuestro planeta y una reflexión científica sobre los problemas medioambientales, aplicando modelos teóricos y procedimientos científicos de análisis, a la vez que proporciona una visión para encontrar la manera

de contribuir a mitigar los riesgos y aprovechar eficazmente los recursos en un contexto de sostenibilidad. De esta forma, se convierte en un instrumento apto para comprender de un modo global y sistémico la realidad que nos rodea y aumentar la capacidad de percepción y valoración del entorno y de los problemas relacionados con su utilización por el ser humano. Se hace especial hincapié en los problemas relacionados con la contaminación, la cual es responsable en muchos casos del deterioro de patrimonio histórico.

Fenómenos como la lluvia ácida, la emisión de partículas de hollín de las calefacciones, el smog fotoquímico, son causantes del deterioro de materiales pétreos.

- Química: El desarrollo de esta materia debe contribuir a que el alumnado profundice y se familiarice con la naturaleza de la actividad científica y tecnológica y a la adquisición de las correspondientes competencias en el campo de la química. En esta familiarización, las prácticas de laboratorio juegan un papel relevante como parte de la actividad científica. En este sentido, ha de tenerse en cuenta los problemas planteados, su interés, las respuestas tentativas, los diseños experimentales, el cuidado en su puesta a prueba, el análisis crítico de los resultados, etc., aspectos fundamentales que dan sentido a la experimentación. En el desarrollo de esta disciplina han de resaltarse las relaciones entre Ciencia, Tecnología, Sociedad y Ambiente (CTSA). Particular atención ha de hacerse a las aplicaciones de la química y a su presencia en la vida cotidiana, de modo que contribuya a una formación crítica del papel que la química desarrolla en la sociedad, tanto como elemento de progreso como por los posibles efectos negativos del mal uso de alguno de sus desarrollos.

Las reacciones químicas que se producen en los procesos de deterioro pueden ser objeto de estudio para los alumnos, como por ejemplo las reacciones REDOX provocados por ciertos microorganismos. Es importante que los alumnos comprendan la importancia de las técnicas instrumentales, que nos proporcionan la oportunidad de analizar elementos tan importantes como las obras de patrimonio histórico.

- Tecnología industrial I y II: Enmarcada dentro de las materias de modalidad de bachillerato, Tecnología Industrial I y II pretende fomentar aprendizajes y desarrollar capacidades que permitan tanto la comprensión de los objetos técnicos, como sus principios de funcionamiento, su utilización y manipulación. Para ello integra conocimientos que muestran el proceso tecnológico desde el estudio y viabilidad de un producto técnico, pasando por la elección y empleo de los distintos materiales con que se puede realizar para obtener un producto de calidad y económico.

El bloque *Materiales* se organiza en los dos niveles. En el primero se establecen las propiedades más importantes de los materiales, su obtención, conformación, aplicaciones y la problemática ambiental de su producción, empleo y desecho. En el segundo nivel, se desarrollan los contenidos relativos a las propiedades derivadas de la estructura interna de los materiales, que se determinan mediante la realización de ensayos técnicos específicos.

Conocer las propiedades de los materiales es fundamental para predecir su comportamiento, por lo que se pueden tomar medidas que prevengan el deterioro.

Consideramos dos aspectos fundamentales con los que se deben quedar los alumnos. El primero, es que resulta totalmente necesario conocer los procesos que ocurren para que se pueda dar el deterioro, ya que conociendo los dichos procesos podremos prevenir la degradación.

El segundo, con igual importancia, es que en la actualidad disponemos de técnicas científicas que nos permiten hacer estudios de composición de materiales sin destruir las muestras, las técnicas no destructivas, lo cual es fundamental para la conservación de patrimonio. Métodos como la espectroscopía Raman o la difracción de rayos X resultan fundamentales a la hora de estudiar el patrimonio, ya que no es necesario alterarlo para conocer lo necesario para su conservación

CONCLUSIONES

En España, y concretamente, en Castilla y León, tenemos el privilegio de contar con un patrimonio histórico de una calidad extraordinaria, y en una cantidad notable. Sin embargo, esta última situación hace que no se pueda cubrir el mantenimiento de todo el patrimonio, con los problemas que esto conlleva.

Así, se hace totalmente imprescindible conocer las técnicas que nos permitan describir los problemas de degradación que pueda tener nuestro patrimonio, para así poder subsanarlos y restaurarlos.

Un ejemplo es el trasaltar de la catedral de Burgos, que ha sufrido un proceso de deterioro por sustitución de materiales originales, como la calcita, por otros, que modifican sus propiedades.

Los procesos de degradación de materiales pueden ser objeto de estudio en las aulas de los centros de educación secundaria y bachiller, ya que son muy diversos, y engloban, desde microorganismos hasta ondas electromagnéticas como pueden ser la luz infrarroja o los rayos X.

Las asignaturas a las que más se pueden aplicar los conceptos explicados en este trabajo son las siguientes: ciencias de la tierra y medioambientales, química y tecnología industrial I y II.

Es necesario hacer hincapié que existen técnicas analíticas no destructivas, como la espectroscopía Raman, fundamentales para estudiar los procesos de deterioro del patrimonio histórico.

BIBLIOGRAFÍA

González-Varas, I.; *Conservación de bienes culturales. Teoría, historia, principios y normas*. Manuales Arte Cátedra. 2005.

Cabrera Garrido, J.M.; *Causas de alteración y métodos de conservación aplicables a los monumentos hechos con piedra*. Revista materiales de construcción. Instituto Eduardo Torroja. Madrid. 1979.

Carranza, R.; Duffo, G.; Farina, S. *Nada es para siempre. Química de la degradación de los materiales*. Instituto nacional de Educación tecnológica. Buenos Aires. 2010

San Andrés, M.; Chércoles, R.; De la Roja, J.M.; Gómez, M.; *Factores responsables de la degradación química de los polímeros. Efectos provocados por la radiación lumínica sobre algunos materiales utilizados en conservación*. Factores responsables de la restauración. 2010.

Matteini, M.; Arcangelo, M.; *La química en la restauración*. Ed. Nerea. 2001

Iriarte, G.; *Métodos científicos de análisis en restauración*. Euskal Herriko Unibertsitatea. 2010

Rull, F.; *Fundamentos de espectroscopia vibracional y aplicaciones*. Universidad de Valladolid. Valladolid

Medina, J.; Rull, F.; Sanz, A.; Gázquez, F.; *Estudio mineralógico del deterioro del Trasaltar de la Catedral de Burgos*. Revista de la sociedad española de mineralogía. 2013.

BOCYL. *DECRETO 52/2007, de 17 de mayo, por el que se establece el currículo de la Educación Secundaria Obligatoria en la Comunidad de Castilla y León*.

BOCYL. *DECRETO 42/2008, de 5 de junio, por el que se establece el currículo de bachillerato en la Comunidad de Castilla y León.*

Junta de Castilla y León. *Catálogo de obras restauradas 2003 - 2007.* Castilla y León.

ANEXO

- Ejemplo de proceso de degradación pétreo
 - Trasaltar de la Catedral de Burgos



Ilustración 3. Trasaltar de la catedral de Burgos. Medina, J.



Ilustración 4. Trasaltar de la catedral de Burgos. Medina, J.



Ilustración 5. Trasaltar de la Catedral de Burgos. Medina, J.

- Ejemplos de procesos de corrosión de metales
 - Reclinatorio iglesia del convento de San Francisco



Detalle de procesos de corrosión

- Arqueta de Alfonso III. Catedral de Astorga



Productos de corrosión del soporte metálico



Detalle de vidrios tabicados tras la limpieza

2013 - 2014

- Ejemplo de proceso de deterioro de pigmentos.
 - Silla de manos. Iglesia parroquial de San Martín de Tours.



Proceso de estucado previo a la reintegración cromática



EL mismo detalle después de la restauración

2013 - 2014

- Ejemplo de proceso de degradación Fotoquímica
 - Códice “Estatutos de la Catedral de Salamanca”



Estado inicial de la encuadernación



Estado final