

Análisis morfológico y elemental de costras de deterioro de edificios históricos mediante SEM/EDX

G. Centeno¹, J. Reyes¹, D. Huerta², P. Bartolo², T. Pérez¹.

¹ Centro de Investigación en Corrosión. Universidad Autónoma de Campeche, México

² Centro de Investigación y estudios Avanzados-Unidad Mérida

javreyes@uacam.mx

Introducción.

La microscopía electrónica de barrido acoplada a un sistema de detección de rayos X secundarios (SEM/EDX) resulta ser una poderosa herramienta para la caracterización morfológica y química de gran variedad de sustratos. En la actualidad, constituye una técnica fundamental para la comprensión de los mecanismos de deterioro de edificaciones históricas, destacando sus aplicaciones para el estudio de costras negras¹. Las costras negras son depósitos superficiales que se forman sobre muros de edificaciones expuestas al aire libre, ello como consecuencia de reacciones de disolución en medio acuoso inducidas por la presencia de gases como el dióxido de azufre (SO₂) o el dióxido de carbono (CO₂)². El CO₂ se encuentra naturalmente en la atmósfera, aunque, como en el caso del SO₂, también puede formarse como consecuencia de procesos antropogénicos. Los materiales calcáreos, resultan especialmente sensibles a la acción de estos gases. En ambos casos, las costras resultan ser altamente perniciosas para la integridad estructural y estética del edificio (Figura 1 a y c). En este trabajo, se realizó un estudio morfológico y de composición elemental mediante SEM/EDX a fragmentos de costras negras provenientes de los muros de dos edificaciones históricas: el Baluarte de San Pedro, en la ciudad de San Francisco de Campeche, México y la Catedral de la ciudad de Sevilla, España (Figura 1 c y d). Los resultados indican que, los procesos de formación de las costras negras pueden ser diferenciados como función de las condiciones microambientales que rodean ambos edificios.

Objetivo del trabajo.

Diferenciar mediante SEM/EDX los procesos de desarrollo de costras negras en edificios históricos, como función de sus condiciones ambientales

Metodología.

Origen de las muestras: El baluarte de San Pedro forma el ángulo sureste del hexágono irregular que conformaba el antiguo recinto amurallado que rodeaba la ciudad colonial de San Francisco de Campeche y la protegía de las continuas incursiones piratas. Terminado de construir en 1702, tenía función de protección contra ataques terrestres. Fue construido con cantera y mampostería a base de piedra caliza, y mortero de cal, arena y una arcilla calcárea de la región conocido como sascab. Actualmente, se encuentra frente al principal mercado público de la ciudad, bordeando la avenida circuito baluartes, el principal acceso al centro Histórico (Figura 1b). Por su parte, la Catedral de Sevilla, es la mayor catedral gótica del mundo, y un símbolo del patrimonio cultural Español. Reestructurada en el año 1242 a partir de la antigua mezquita almohade, fue construida con piedra de cantera de origen calcáreo y en la actualidad destacan gran cantidad de costras negras depositadas sobre sus muros exteriores. El edificio se encuentra rodeado de un entorno urbano sumamente agresivo que durante mucho tiempo se caracterizó por gran número de unidades automotoras que circulaban diariamente en su entorno, entre ellas autobuses del sistema de transporte público de la ciudad de Sevilla, que tenían ubicado varios paraderos a escasos metros de la Catedral. Actualmente, las calles que la rodean se encuentran peatonalizadas (Figura 1d).

a b c d

Figura 1. (a) Costras negras formadas en el Baluarte de San Pedro, ciudad de San Francisco de Campeche, México. (b). Baluarte de San Pedro. (c) Costras negras visibles en la Catedral de Sevilla, España. (d) Catedral de Sevilla.

Recolección de las muestras: las muestras fueron retiradas de la superficie de los muros de cada edificio, empleando cincel y martillo, colocadas en bolsas herméticas y almacenadas en condiciones de humedad y temperatura controlada. Previo al análisis, las muestras se limpiaron con brocha fina y bajo una corriente de aire, con el fin de eliminar material fragmentado fino depositado sobre la superficie.

Procedimiento analítico: las muestras se analizaron con un Microscopio Electrónico de Barrido (Philips XL30 ESEM), acoplado con un Espectrómetro de Energía Dispersiva de Rayos X. Un fragmento de cada muestra de aproximadamente 1 cm^2 se fijó en un portamuestra de aluminio con cintas conductoras de carbono y se analizó al bajo vacío y sin preparación previa. Las micrografías se obtuvieron empleando energía de 15 a 25 KV a una distancia de detección al espécimen de 10 mm y ángulo de inclinación de 0° . Para la obtención de los espectros de Rayos X, se empleó un detector SUTW-Sapphire con una resolución de 131.32 eV.

Resultados y discusión.

Las condiciones de exposición de los monumentos históricos condicionan en gran medida los mecanismos de disolución y recristalización de sales que originan la aparición de costras negras. Los resultados del análisis de composición elemental en las muestras provenientes de la catedral de Sevilla, indican un alto contenido de S (Figura 2b), junto con elementos como C, O y Si. En zonas urbanas y en presencia de humedad, el SO_2 reacciona con el sustrato pétreo induciendo la formación de sulfato de calcio dihidratado ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), también conocido como yeso (Figura 2a), que constituye la matriz mineral de las costras negras observadas en este edificio. Elementos como Al y Si se consideran constituyentes del sustrato rocoso. Sobre esta matriz mineral, es posible observar la presencia de partículas redondeadas de aspecto poroso (Figura 2c), cuyo alto contenido de C y S resultan típicos de partículas carbonáceas emitidas por vehículos automotores (Figura 2d). Estas partículas son en gran medida responsables de la coloración oscura de las costras de deterioro y explican el alto contenido de carbono observado en las muestras³.

Por su parte, en el Baluarte de San Pedro, la matriz mineral presenta desarrollos de forma fibrilar y/o granular (Figura 3a y c). El análisis de composición elemental correspondiente a las formas fibrilares (Figura 3b), arroja al Ca, O, y C, como elementos predominante. Estos son constituyentes del CaCO_3 , por lo que se deduce que estos cristales se originan en procesos de disolución y recristalización de cementantes calcáreos presentes en el sustrato⁴. La presencia de Cl y Na indica incorporación de elementos ambientales provenientes del entorno marino tropical de la ciudad de San Francisco de Campeche. La Figura 3d, muestra la composición elemental las formas granulares y al igual que con las formas fibrilares Ca, O y Ca resultan ser elementos predominantes. Sin embargo también se observan elementos como Si, Mg, Na, K y Fe, constituyentes típicos de agregados minerales usados en la preparación de morteros, así como cantidades minoritarias de P y S. El P se relaciona con actividad biológica, mientras que el S, puede tener su origen en emisiones de partículas provenientes de vehículos automotores o en el desarrollo de una costra incipiente de $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

a b c d

Figura 2. (a) Cristales en forma de agujas que constituyen la forma de crecimiento típica de yeso ($\text{CaCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), observados en la costra negra de la catedral de Sevilla. (b) Espectro de emisión de rayos X correspondiente a la figura 3b. (c) Al centro (el el círculo rojo), partícula carbonácea. (d) Espectro de emisión de rayos X correspondiente a la Figura 3c.

a b c d

Figura 3. (a) Desarrollo fibrilar característico de procesos de recristalización de CaCO_3 en el Baluarte de San Pedro. (b) Composición elemental de las formas fibrilares. (c), Formas granulares típicas de carbonato de calcio observado en el Baluarte de San Pedro. (d) Composición elemental de las formas granulares.

Conclusiones:

El empleo de SEM/EDX muestra su utilidad para el estudio y caracterización de costras negras en edificios históricos. Los resultados indican que en el Baluarte de San Pedro, las costras negras se producen principalmente a consecuencia de la recristalización de CaCO_3 inducida por altos niveles de humedad, típicos del clima marino tropical de la ciudad de San Francisco de Campeche. Por su parte, en la Catedral de Sevilla, las costras negras son consecuencia de la reacción del SO_2 que origina la formación de costras sulfatadas.

Bibliografía

¹Maravelaki-Kalaitzaki. (2005) Black crusts and patinas on pentelitic marbles from the Parthenon and Erechtheum (Acropolis, Athens): Characterization and Origin. *Analytica Chimica Acta*. 532, 187-198.

²Allen, G.C., Turki, A., Hallam, K. R., McLaughlin, D., Stacey, M. Role of NO_2 and SO_2 in degradation of limestone. *British Corrosion Journal*. 35 (1), 35-38.

³Marszalek, M. (2004). Deterioration of stone in some monuments exposed to air pollution: a Cravow study. In: *Air Pollution and Cultural Heritage*. Saiz-Jimenez Ed. Taylor and Francis Group, London. ISBN 9058096823. 151-154.

⁴A. Tork, N. Rogonyi. (2004). Morphology and mineralogy of weathering crusts on highly porous oolitic limestones, case study from Budapest. *Environmental Geology*. 46, 333-349.

Agradecimientos: este trabajo se desarrolló en el marco del proyecto “Influencia del entorno urbano en los procesos de degradación de edificios militares y religiosos de la época colonial en la ciudad de Campeche” (Clave Camp-C05-028), financiado por el Fondo Mixto CONACYT-Gobierno del Estado de Campeche.