

Limpieza y Consolidación de Rocas Alteradas Mediante el Reemplazamiento de Yeso por Hidroxiapatito

/ EDUARDO MOLINA PIERNAS (1*), LUCIA RUEDA QUERO (2), GIUSEPPE CULTRONE (1), ENCARNACIÓN RUIZ-AGUDO (1)

(1) Departamento de Mineralogía y Petrología, Facultad de Ciencias, Universidad de Granada, Avda. Fuentenueva s/n, 18002, Granada (España)

(2) Departamento de Escultura, Facultad de Bellas Artes, Universidad de Granada, Avda. de Andalucía s/n, 18002, Granada (España)

INTRODUCCIÓN

La abundancia de rocas carbonatadas ha facilitado su uso en la construcción tanto en Europa como en España. Sin embargo, el desarrollo de productos que prevengan y/o disminuyan el deterioro en rocas carbonatadas es inferior al desarrollado para rocas de composición silícea. Si además consideramos, entre otros, la acción de deterioro ejercida por una atmosfera contaminada, el daño sufrido por un material pétreo de composición carbonatada será más acusado. En los últimos años se están investigando nuevos productos compatibles con rocas carbonatadas, destacando de entre ellos el uso de hidroxiapatito (HAP) (Sassoni et al., 2011). Este producto necesita una fuente de calcio, como puede ser la propia roca carbonatada, para que se pueda generar el HAP por reacción con el fosfato amónico dibásico (DAP).

El objetivo de este trabajo es evaluar la capacidad de formación de HAP a partir de una costra de alteración, compuesta por yeso para, en primer lugar limpiar la costra y, a continuación consolidar la roca sin tener que atacar más el sustrato carbonatado. Este doble efecto se puede lograr al ser el yeso una fuente de calcio. Asimismo, el ión sulfato restante puede reaccionar con el amoníaco libre (subproducto del DAP) para, de esta forma, eliminar tanto el exceso de amoníaco como el sulfato al generar sulfato de amonio (NH₄-S), que es altamente soluble. Este estudio se basa en parte en las ideas propuestas por el método Ferroni-Dini (Matteini, 1987). Sin embargo, a diferencia de ese método no se considera necesario aplicar agua de bario para la fijación de los iones sulfatos restantes y la estabilidad del hidroxiapatito es mucho mayor que la del carbonato cálcico,

ofreciendo un mejor comportamiento a largo plazo.

MATERIALES Y METODOLOGÍA

Para este estudio se ha utilizado la Arenisca Ronda (AR), una calcarenita de color rosáceo extraída en Ronda (Málaga) con un tamaño medio de grano entre 1 y 2 mm, una porosidad del 17% y una textura entre masiva a laminada tenuemente marcada por la orientación de los clastos (Molina et al., 2011).

El desarrollo de la costra de alteración se ha llevado a cabo por inmersión de las probetas en una solución de ácido sulfúrico (1M) durante dos horas. Para realizar la limpieza y consolidación de las probetas secas y alteradas, se aplicó una papeta de pulpa de celulosa ARBOCEL BC 300; siendo utilizada como soporte difusor del DAP con una concentración de 3M y tiempos de aplicación de 30, 60 y 240 minutos (muestras etiquetadas 30m, 60m y 90m, respectivamente). Las condiciones higrométricas de laboratorio han sido de 20 °C y 40% de humedad relativa. La eficacia del procedimiento propuesto se ha evaluado sobre las probetas tras un mes de la aplicación mediante difracción de rayos-X (DRX, Philips PW-1710) e interpretando los resultados mediante el programa informático X Powder® (Martín, 2004), análisis microRAMAN (µRM, Jasco NRS-5100), microscopio digital Leica (VDM, DVM 2000), espectrofotometría (Konica Minolta CM-700d) y microscopía electrónica de barrido (SEM-EDX Hitachi S-510).

RESULTADOS

La DRX (Fig. 1) ha puesto de manifiesto que en las tres muestras de Arenisca Ronda analizadas al transcurrir un mes

desde la aplicación de la papeta con DAP, se ha producido la remoción del yeso, precipitando a partir de este las distintas fases precursoras del HAP (principalmente el fosfato octacálcico, OCP) así como el propio hidroxiapatito (HAP). Además, se ha identificado el sulfato amónico (NH₄-S), confirmando así la reacción esperada del ión sulfato con el amoníaco, y el propio DAP, debido a que este se encontraba en exceso. Tras lavar las probetas, los análisis han confirmado la eliminación total del NH₄-S y del DAP en exceso, además de que en las muestras 30m y 240m ha quedado una pequeña cantidad de yeso. En el primer caso se debe al poco tiempo de aplicación del DAP, mientras que en el segundo, la velocidad de reacción ha sido muy elevada, por lo que el propio HAP ha actuado de protector sobre el yeso. Adicionalmente, se ha comprobado que la formación de HAP se completa en menos de una semana al no observar diferencia entre las probetas analizadas a una semana y un mes después de la aplicación del fosfato amónico dibásico.

Mediante µRM se ha confirmado la presencia del OCP y HAP (picos Raman diagnóstico a 952 y 963 cm⁻¹, respectivamente) con un ligero aumento de ambas fases en función del tiempo de aplicación. Asimismo, la concentración de yeso ha evolucionado de manera inversa a la de las fases fosfatadas. Finalmente, el lavado de las muestras ha mostrado la total eliminación del yeso, del sulfato amónico y del DAP sin reaccionar.

La observación mediante VDM de la superficie de las probetas de AR ha evidenciado cinco aspectos importantes: 1) la rugosidad de la película de consolidante es más homogénea en la muestra 60m que en 30m y 240m; 2) a

palabras clave: Consolidación, Limpieza, Piedra Natural, Hidroxiapatito, Yeso

key words: Consolidation, Cleaning, Natural Stone, Hydroxyapatite, Gypsum

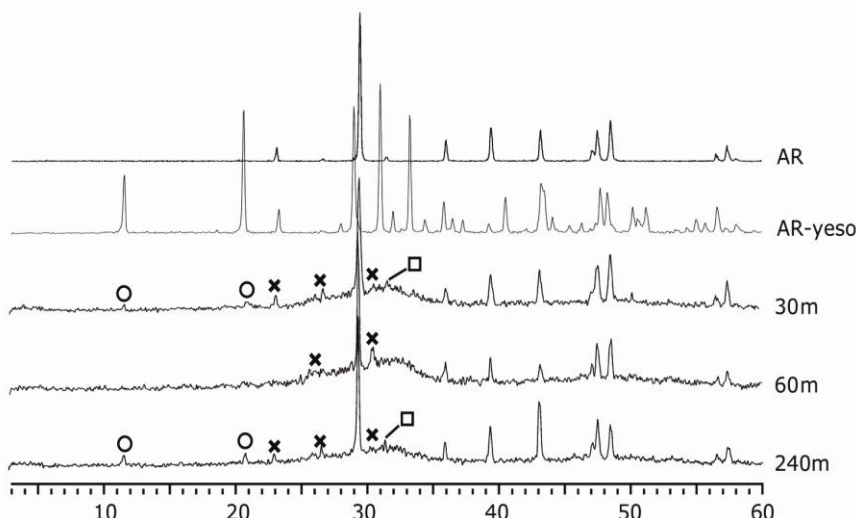


fig 1. Difractogramas de las muestras sana (AR), alterada con costra de yeso (AR-yeso) y tratadas con DAP durante 30 (30m), 60 (60m) y 90 (90m) minutos y lavadas posteriormente. Leyenda: HAP, cuadrado; OCP y otras fases fosfatadas cálcicas, estrella; yeso, círculo.

mayor tiempo de aplicación, mayor ha sido el espesor de la película que ha variado, aproximadamente, entre 15 y 35 μm ; 3) se han podido distinguir con claridad las zonas superficiales ricas en NH-S (más DAP en exceso); 4) tras el lavado de las probetas la fisuración de la película de HAP aumenta ligeramente en 30m y algo más en 60m mientras que en 240m el proceso de fisuración es muy intenso así como la pérdida de fragmentos de la propia película, evidenciando un peor comportamiento; 5) el lavado produce la limpieza de las zonas ricas en NH-S y DAP observadas previamente.

El registro de la diferencia de color indica que no hay una mejora en las muestras limpiadas y consolidadas respecto a las alteradas, es decir, por el momento no hemos conseguido que las muestras recuperen el color original. De hecho, a mayor tiempo de aplicación se han obtenido peores resultados al aumentar la luminosidad y disminuir el cromatismo.

Mediante SEM-EDX se han distinguido tres tipos de hábitos en los cristales de HAP, observando que predomina el hábito acicular cuando ha reemplazado al yeso (solo superficialmente con un espesor entre 10 y 30 μm) y columnar o en escamas (este último tapizando el interior de los poros) cuando ha precipitado directamente de la solución. En función del tiempo de aplicación, la proporción de cada hábito ha variado, destacando que en la muestra 60m predomina el hábito acicular en superficie y en escama en profundidad, mientras que en 30m es el columnar y

en 240m es en escamas. Por otra parte, se ha encontrado entre la película superficial de consolidante y el sustrato calcítico sano una capa compuesta únicamente por HAP de aspecto masivo (Fig. 2), y cuyo espesor ha aumentado con el tiempo de aplicación, variando entre 150 y 350 μm .

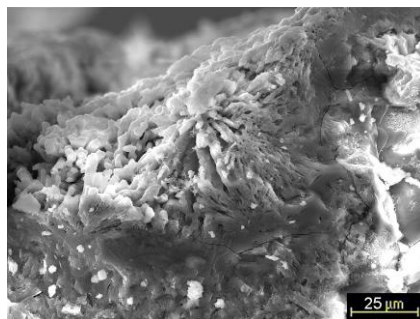


fig 2. Detalle en perfil de la costra superficial y zona consolidada en una muestra tratada 60 minutos con DAP.

CONCLUSIONES

A partir de los resultados obtenidos se ha podido observar que la reacción de sustitución de yeso por hidroxiapatito (o en general, fases fosfatadas cálcicas) ocurre en un periodo de tiempo relativamente corto, viendo que dicha reacción se completa en menos de una semana y ocurriendo en condiciones ambientales. Asimismo, se ha determinado que la cantidad de yeso se reduce considerablemente mientras que la formación de HAP, y principalmente de sus fases precursoras, se observa independientemente del tiempo de aplicación. No obstante, de los tres tiempos de actuación expuestos en este estudio, el que muestra mejores

resultados ha sido el de 60 minutos, ya que se ha conseguido una eliminación total del yeso, una penetración del consolidante hasta una profundidad de 150-250 μm y una superficie consolidada más homogénea. Una exposición mayor a 60 minutos provoca la formación de superficies más fisuradas e importantes puntos de pérdida de material por descamación o pozos de disolución debido al efecto de capilaridad entre la papeta y la muestra. De igual forma, se ha evidenciado que el tiempo de aplicación ha repercutido proporcionalmente en el espesor de la película de consolidante así como en la cantidad de hidroxiapatito/fosfato octacálcico precipitado. El cambio de color registrado entre la roca alterada y la tratada no es significativo, no pudiendo por el momento recuperar el color original de la roca. Finalmente, tras el lavado superficial con agua destilada se ha confirmado la total remoción del exceso de fosfato de amonio sin reaccionar así como del subproducto de la reacción, el sulfato de amonio, concluyendo así que el método de limpieza y consolidación mediante la reacción de yeso y fosfato amónico es favorable para el tratamiento de los materiales pétreos deteriorados en atmósferas contaminadas.

AGRADECIMIENTOS

Este estudio ha sido financiado por el grupo de Investigación RNM179 de la Junta de Andalucía y por el Proyecto de Investigación MAT2012-34473.

REFERENCIAS

- Martín, J.D. (2004): XPOwder, a software package for powder X-ray diffraction analysis. Lgl. Dep. GR 1001/04.
- Matteini, M. (1987): "In review: An assessment of Florentine Methods of Wall Painting Conservation Based on the Use of Mineral Treatments", in "The Conservation of Wall Paintings: Proceedings of a Symposium organized by the Courtauld Institute of Art and the Getty Conservation Institute", London, 1987, 137-146.
- Molina, E., Cultrone, G., Sebastián, E. (2011): Descripción petrográfica y química de dos materiales pétreos empleados en el Patrimonio Construido de Andalucía. *Macla*, **15**, 133-134.
- Sassoni, E., Naiudu, S., Scherer, G.W. (2011): The use of hydroxyapatite as a new consolidant for damaged carbonates stones. *J. Cult. Herit.*, **12**, 346-355.