DETERMINACIÓN DE SULFATO DE BARIO, ÓXIDOS DE TITANIO Y PARTÍCULAS DE CARBONO EN LA CAPA SUPERFICIAL DE LOS MONUMENTOS HISTÓRICOS-ARTÍSTICOS

José Luis Pérez Rodríguez⁽¹⁾, M^a Carmen Jiménez de Haro⁽¹⁾ y Celia Maqueda⁽²⁾

Resumen

La caracterización cualitativa y cuantitativa de determinadas fases presentes en la superficie de los materiales ornamentales presenta grandes dificultades por encontrarse en muy baja proporción, además de otras dificultades analíticas. En este trabajo se describe un método para aislar el sulfato de bario y los óxidos de titanio presentes en capas superficiales de edificios localizados en áreas contaminadas. Previa extracción de compuestos orgánicos e iones solubles, se procede a un ataque ácido empleando una mezcla de HF, HNO₃ y HClO₄. El residuo aislado por este método se caracterizó mediante microscopía electrónica de barrido, análisis químico por dispersión de energías de rayos X y difracción de rayos X. Estimándose los porcentajes de carbono, barita (sulfato de bario), anatasa (óxido de titanio) y rutilo (óxido de titanio) presentes en las capas superficiales.

Palabras clave: anatasa, barita, difracción de rayos X, dispersión de energías de rayos X, materiales ornamentales, partículas de carbono, rutilo.

1. INTRODUCCIÓN

Los materiales que cubren la superficie de los edificios provienen del material original, sus productos de alteración y de depósitos secos y húmedos. En estos depósitos se encuentran también sustancias que proceden de otras partes de la fachada. Mac-Mahon y Denison [1] han publicado un estudio de parámetros empíricos de deposición atmosférica. Los materiales depositados en esta capa permanecen durante largo tiempo en la superficie y son responsables de importantes procesos de alteración.

Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla, Centro Mixto C.S.I.C.-U.N.S.E. Avda. Américo Vespucio s/n. 41092 Sevilla.

⁽²⁾ Instituto de Recursos Naturales y Agrobiología, C.S.I.C. Apdo. 1052. 41080 Sevilla.

JOSE LUIS PEREZ RODRIGUEZ, Mª CARMEN JIMENEZ DE HARO Y CLEEX MAQUEDA

Las costras negras, o capas de envejecimiento en materiales ornamentales de monumentos y edificios históricos en áreas urbanas, se pueden considerar productos de interacción entre la atmósfera y el material original y el depositado. El constituyente mineralógico principal de estas costras es el sulfato de calcio dihidratado (yeso), que se forma por el fenómeno de sulfatación, transformación de los componentes de calcio de la roca en yeso [2]. En ocasiones, estas capas superficiales pueden actuar como protección contra la deposición seca y el ataque externo físico y químico, así como capas hidrofóbicas.

El análisis químico de estas capas indica un aumento en la concentración de hierro, azufre, cloro, fósforo, carbón y ciertos metales pesados si se compara con material sin alterar. Los constituyentes principales de estas capas externas son silicatos minerales, oxihidróxidos de hierro, sulfatos, hollín, partículas de los neumáticos de los coches, asfalto, distintos iones, etc. Además, hay numerosos compuestos orgánicos. Del Monte *et al.* [3] y Fassina [4] han encontrado dos tipos de partículas esféricas en costras negras, una con superficie irregular rugosa y la otra con una superficie suave. Ausset *et al.* [5] encontraron seis grupos de microesférulas con diferente composición química en un estudio del volumen de micropartículas del aire de la iglesia de Saint-Trophine, en Arles.

El análisis químico ha revelado que en las capas superficiales de los materiales ornamentales de áreas contaminadas pueden estar presentes más de 100 componentes [6]. Pérez-Rodríguez *et al.* [7], Saiz [8] y Saiz y García del Cura [9] han estudiado la composición de capas superficiales de la Catedral de Sevilla.

Aunque hay muchos trabajos sobre los elementos presentes en las capas superficiales contaminadas, se ha prestado poca atención a la presencia de componentes de titanio y bario, especialmente al último. Titanio y bario están presentes como elementos mayoritario y traza en las rocas empleadas como material ornamental [10]. Además, se puede añadir bario como conservante a la superficie de materiales ornamentales [11 y 12].

La composición química de las costras de edificios históricos se ha analizado empleando diversas técnicas [13 y 14]. Ha sido encontrado titanio, pero no ha sido detectado bario. La determinación de bario en las costras de monumentos es compleja por varias razones, entre ellas la baja concentración, la dificultad de disolver este elemento y la interferencia del titanio en la determinación mediante la técnica de análisis químico por dispersión de energías.

Disponer de una técnica analítica para la determinación de bario y titanio en las capas superficiales de materiales ornamentales y conocer las fases en las que se presentan es importante para una mejor comprensión de los procesos de alteración y las intervenciones realizadas en el monumento. Sin embargo, no se ha descrito hasta ahora una técnica apropiada para este tópico. El objetivo de este trabajo es presentar un método experimental para aislar y caracterizar las partículas de carbono, el sulfato de ba-

III CONGRESO NACIONAL DE ARQUEOMETRIA

rio y los óxidos de titanio de las capas superficiales, depositadas o formadas en monumentos ornamentales.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

2.1. MUESTRAS

Se han estudiado capas superficiales de muestras procedentes de las puertas del Perdón, Nacimiento y Bautismo de la Catedral de Sevilla. Este monumento está localizado en un área de elevada contaminación, originada principalmente por el tráfico. El aire contaminado contiene unos valores medios de SO₂ = 62 µg/m³, NO₂ = 98 µg/m³, CO = 3.7 mg/m³ y contenido en partículas de 250 µg/m³. La temperatura de la piedra alcanza los 60 °C en verano y baja hasta 0 °C en invierno. La humedad relativa oscila entre el 80 y el 36%. Estos factores juegan un papel importante en los procesos de alteración y en la formación de la capa superficial.

2.2. Técnicas analíticas

El contenido en carbono se determinó por oxidación con dicromato potásico. El contenido en azufre se determinó en un equipo Leco, modelo 552, por formación de SO₂ en un horno de inducción y la subsiguiente valoración por el método yodométrico. El nitrógeno total se determinó mediante el método Kjeldahl. El nitrógeno de nitratos y nitritos se determinó por fijación con ácido salicílico y reducción con tiosulfato sódico, valorando a continuación en un aparato Kjeldahl [15]. El fósforo se determinó mediante el método de Murphy y Riley [16]. SO₂, NO₂ y CO se determinaron con un analizador de gases portátil Lancom, modelo 6500. La temperatura y la humedad relativa se han obtenido mediante los sensores apropiados unidos a un registro de datos. Las fases cristalinas se caracterizaron mediante difracción de rayos X (XRD) empleando un equipo Siemens, modelo Kristalloflex D501. La estimación cuantitativa de las fases presentes se realizó siguiendo el método propuesto por Chung [17]. El estudio de microscopía electrónica de barrido (SEM) se realizó con un equipo Jeol JSM5400 acoplado con un analizador químico por dispersión de energías de rayos X (EDX). Las muestras se hicieron conductoras recubriendo con oro antes de ser examinadas. Los compuestos orgánicos se determinaron mediante cromatografía y espectrometría de masas. Los aniones solubles en agua se disolvieron empleando ultrasonidos y midiendo la concentración mediante cromatografía líquida de alta resolución (HPLC) con un equipo Shimadzu. El análisis químico de la roca se realizó mediante fluorescencia de rayos X (XRF), empleando un equipo Siemens, modelo RS200. El estudio mediante espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS) se realizó empleando un equipo VG escalab. Los espectros de absorción de infrarrojos (IR) se registraron de 4000 cm⁻¹ a 400 cm ', empleando un espectrofotómetro Nicolet 510-FTIR.

2.3. MÉTODO DE SEPARACIÓN DE LOS COMPONENTES DE BARIO Y TITANIO

Después de extraer los compuestos orgánicos y las sales solubles, las muestras se secaron y se trataron con una mezcla ácida, empleando un método basado en el des-

JOSE LUIS PEREZ RODRIGUEZ, Mª CARMEN JIMENEZ DE HARO Y CELLA MAQUEDA

crito por Bennett *et al.* [18]. El procedimiento se describe a continuación: 0,25 g de muestra se trata con una mezcla de 5 ml de HNO₃ (20% v/v), 5 ml de HClO₄ (20% v/v), y 10 ml de HF (40% v/v), calentando hasta sequedad. Al residuo enfriado se le añade 5 ml de HClO₄ (20% v/v) y se lleva de nuevo a sequedad. El residuo sólido se trata con HCl diluido, se separa mediante centrifugación o filtración, se lava varias veces con agua destilada, y se seca a 60 °C.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Para conseguir un mejor conocimiento de la composición de las capas superficiales se propone el diagrama de flujo que se muestra en la figura 1.

En el primer paso, se ha determinado la composición de diversas muestras de capas superficiales del monumento. Siguiendo los métodos descritos en la sección de técnicas experimentales, se ha encontrado un alto contenido de carbono (5,45%), nitrógeno en forma de nitrato y amoniaco (0,55%), fósforo (0,45%), azufre (12,3%). El estudio por XRD y SEM mostró la presencia de ilita, cuarzo, feldespato, yeso, carbonato, oxihidróxido de hierro y otras sales como NaCl. Mediante S.E.M. se detectó la presencia de una alta actividad biológica: bacterias, hongos, hifas, insectos, restos de animales, etc. Esta técnica junto con el análisis químico por EDX mostró la presencia de microesférulas con seis composiciones químicas diferentes: 1) silicio, aluminio; 2) azufre, calcio; 3) silicio, calcio, azufre; 4) hierro, manganeso; 5) fósforo, calcio; y 6) carbono. Se detectó flúor empleando XPS. Se caracterizó oxalato cálcico en algunas capas superficiales mediante XRD e IR. Empleando todas estas técnicas experimentales se ha llevado a cabo una extensa caracterización de los compuestos inorgánicos, pero no se detectaron sulfato de bario y óxidos de titanio.

En el segundo paso, se ha llevado a cabo el estudio de compuestos orgánicos extraídos mediante cromatografía y espectrometría de masas. Se ha detectado la presencia de hidrocarburos de 12 a 39 átomos de carbono, hidrocarburos isoprénicos (pristano y fitano), ácidos grasos, amidas e hidrocarburos policíclicos aromáticos (fluoranteno, pirano y antraceno).

El tercer paso consiste en la extracción de sales solubles en agua, empleando un tratamiento con ultrasonidos, y su caracterización mediante cromatografía líquida de alta resolución. Los aniones encontrados fueron los siguientes: $SO_4^{=}$, Cl, NO₃ y PO₄³. Este paso es necesario llevarlo a cabo cuidadosamente y repetir el tratamiento tres veces para obtener un residuo puro en el ataque ácido posterior.



Figura 1. Diagrama de flujo para la obtención del residuo.

III CONGRESO NACIONAL DE ARQUEOMETRÍA

Después de eliminar las sales solubles, en el cuarto paso se llevó a cabo el ataque ácido con HF-HNO₃-HClO₄, un método muy útil para la disolución completa de silicatos. Mediante este tratamiento se encontraron cationes en solución como: aluminio, hierro, calcio, magnesio, sodio, potasio, vanadio, cromo, níquel, manganeso, etc., no detectándose bario.

Después del ataque ácido las muestras no se disolvieron completamente y se obtuvo un residuo (quinto paso) que representaba el 0,5% de la muestra inicial, demasiado pequeño para ser caracterizado, por lo que el tratamiento completo se repitió y los residuos se unieron. La técnica SEM mostró la presencia de muchas microesférulas en este residuo (fotografía 1). El análisis químico por EDX mostró que estas microesférulas y otras partículas irregulares estaban constituidas sólo por carbono (figura 2a). Galleti *et al.* [19] han encontrado inclusiones de partículas de carbono en costras negras. Estas partículas de carbono, especialmente microesférulas, tienen una gran superficie y actúan como catalizador para transformar SO₂ a SO₃. Muchas de estas microesférulas se han podido modificar durante el ataque ácido, disolviéndose parcialmente de tal modo que sólo permanece una estructura de carbono. Se han detectado otras partículas constituidas de azufre y bario, pudiendo estar también constituidas por titanio, aunque resulta difícil de confirmar debido al solapamiento de los picos de titanio y bario.

Es posible separar por sedimentación del residuo en agua una parte de las partículas que están constituidas sólo por microesférulas de carbono (fotografía 2). El análisis químico por EDX de estas microesférulas es similar al mostrado en la figura 2a. Sin embargo, no fue posible separar todas las partículas de carbono por sedimentación, incluso empleando otros líquidos con densidades diferentes.

El diagrama XRD de este residuo se muestra en la figura 3, apreciándose que está compuesto por barita, rutilo, anatasa y un material amorfo que produce una deformación de la línea base del diagrama.

La proporción de partículas de carbono presentes en el residuo se determinaron calentando la muestra a 800 °C. La barita, la anatasa y el rutilo no mostraron cambios a esta temperatura. En las muestras estudiadas la proporción de carbono varía entre el 60 y el 75%.

El diagrama de XRD del residuo, calentado a 800 °C, mostró la presencia de barita, rutilo y anatasa. El fondo que estaba presente en el diagrama anteriormente mencionado desaparece después de calentar.

El estudio por SEM del residuo después de eliminar el carbono mostró partículas con tres morfologías distintas. En la fotografía 3 se muestra una morfología característica de rutilo. El análisis químico por EDX (figura 2b) confirmó la presencia de titanio. Otras partículas mostraron una morfología completamente diferente (fotografía 4) pero con una composición química similar, por lo que se atribuye a anatasa, de acuerdo con su morfología y el estudio del diagrama XRD. La fotografía 5



Fotografía 1. Imagen SEM del residuo.



Fotografía 2. Imagen SEM de esférulas de C.



Fotografía 3. Imagen SEM de rutilo.



Figura 2. Análisis por EDX de partículas constituidas por: a) C; b) Ti, O; c) S, Ba, O.

muestra otra morfología diferente con partículas constituidas por azufre y bario. El análisis químico por EDX (figura 2c) mostró el perfil de cinco picos característicos de bario.

Estos datos muestran que el residuo está constituido sólo por sulfato de bario y óxidos de titanio, después de eliminar las partículas de carbono. La disolución del sulfato de bario y del óxido de titanio presenta gran dificultad, acrecentándose el pro-

III CONGRESO NACIONAL DE ARQUEOMETRIA



blema debido a la pequeña disponibilidad de la muestra. Así, se ha llevado a cabo el análisis cuantitativo de estos elementos mediante EDX.

Para optimizar los resultados del análisis cuantitativo se efectuó la deconvolución de los picos solapados de titanio y bario. Para ello, se calcula la contribución de cada pico al otro mediante el uso de los coeficientes de solapamiento apropiados. La relación de intensidades S/Ba obtenida de barita pura se puede usar como patrón para determinar la contribución del pico de bario al pico solapado de titanio y bario.

De los datos experimentales de titanio y bario obtenidos se concluye que la muestra está constituida por 66% de $BaSO_4$ y 34% de TiO₂.

Mediante el uso de esta técnica analítica es posible determinar la composición química, pero no se pueden estimar los porcentajes de las fases cristalinas presentes en la muestra. Para esta determinación se ha utilizado la técnica de XRD empleando el método de Chung [17]. Para ello, se han medido las intensidades de los diagramas de





Fotografía 4. Imagen SEM de anatasa.

Fotografía 5. Imagen SEM de barita.

46

JOSÉ LUIS PEREZ RODRIGLEZ, Mª CARMEN JIMENEZ DE HARO Y CELLA MAQUEDA

XRD correspondientes a los siguientes planos cristalográficos: anatasa, plano (101) $2\Theta = 25,3$; barita, plano (021) $2\Theta = 25,8$; rutilo, plano (110) $2\Theta = 27,4$.

Los porcentajes estimados de los distintos componentes del residuo después del calentamiento fueron los siguientes: anatasa, 8%; barita, 74%, y rutilo, 18%.

El método propuesto permite realizar la separación y el análisis cuantitativo de carbono contenido en las partículas de carbono, barita, anatasa y rutilo, presentes en las capas superficiales de piedras ornamentales en áreas contaminadas.

El bario puede provenir de la piedra sin alterar, por lo que se procedió a su análisis mediante XRF. El análisis químico promedio de la piedra (tabla 1) muestra un alto porcentaje de silicio y calcio y pequeñas proporciones de otros cationes como: magnesio, aluminio, hierro, sodio, etc. Muchos elementos traza están también presentes, pero el bario no se ha detectado.

Estos compuestos inorgánicos podrían también proceder de depósito seco, pero no se han detectado en las partículas en suspensión en el aire contaminado tomado cerca de la Catedral de Sevilla. Sin embargo, este estudio se realizó en muestras tomadas durante un corto período de tiempo, por lo que los datos no son representativos de todos los materiales depositados.

En vista de los resultados obtenidos, se propone que el sulfato de bario encontrado en la capa superficial de la piedra puede estar formado por reacción del bario añadido a la roca como consolidante que, por reacción con los contaminantes, produce BaSO₄

Tabla 1. Análisis químico de una muestra de piedra. (PPC': Pérdida por calcinación a 1.000 °C.) Componentes mayoritarias (%)

Componentes mayoritarios (%)		<i>Componentes minoritarios (ppm)</i>	
SiO ₂	33,21	Ba	0
Al ₂ O ₃	0,11	Cl	70
Fe ₂ O ₃	0,14	Сг	4()
CaO	37,25	Cu	4()
MgO	0,52	Ga	0
Na ₂ O	0,10	Nb	70
K ₂ O	0,04	Pb	30
SO ₃	0,06	Rb	0
TiO ₂	0,02	Sn	140
P ₂ O ₅	0,06	Sr	130
Mn ₂ O ₃	0,01	V	50
PPC*	28,57	Y	0
		Zn	20
		Zr	20

III CONGRESO NACIONAL DE ARQUEOMETRÍA

que permanece en la piedra deteriorada. Los óxidos de titanio sí pueden provenir de la piedra original. Las partículas de carbono sólo pueden atribuirse a contaminación atmosférica.

4. AGRADECIMIENTOS

Se agradece la colaboración prestada por la Dirección General de Bienes Culturales de la Consejería de Cultura de la Junta de Andalucía.

5. **BIBLIOGRAFÍA**

- [1] Macmahon, T.A. y Denison, P.J., 1979, Atmos. Environ., 13, 571-585.
- [2] Del Monte, M. y Sabbioni, C., 1987, Boll. Geof., II, 67-78.
- [3] Del Monte, M., Sabbioni, C. y Vittori, O., 1981, Atmos. Environ., 15, 645-652.
- [4] Fassina, V., 1992, 7th International Congress on Deterioration and Conservation of Stone, 119-128, Laboratorio Nacional de Engenharia Civil, Lisbon.
- [5] Ausset, P., Banney, F. y Lefrevre, R., 1992, 7th International Congress on Deterioration and Conservation of Stone, 325-332, Laboratorio Nacional de Engenharia Civil, Lisbon.
- [6] Nord, A.G. y Tronner, K., 1992, 7th International Congress on Deterioration and Conservation of Stone, 217-225, Laboratorio Nacional de Engenharia Civil, Lisbon.
- [7] Pérez-Rodríguez, J.L., Maqueda, C., Justo, A., Morillo, E. y Jiménez de Haro, M.C., 1994, Applied Clay Science, 9, 211-223.
- [8] Saiz-Jiménez, C., 1993, Atmos. Environm., 27B, 77-85.
- [9] Saiz-Jiménez, C. y García del Cura, M.A., 1991, Science Technology and European Cultural Heritage, 527-530, Butterworth-Heinemann Ltd., London.
- [10] Govindaraju, K., 1989, Geostandards Newsletter, 1-113.
- [11] Lazzarini, L. y Tabasso, M.L., 1986, La restauration de la pierre, Publicacion ERG CE-DAM Podova, Italia.
- [12] Mora, P., Mora, L. y Philippot, P., 1977, La conservation des peintures murales. Editrice compositori. Bologna, Italia.
- [13] Leysen, L., Roekens, E., Kony, Z. y Van Grieken, R., 1987, *Analytical Chimica Acta*, 195, 247-255.
- [14] Bacci, P., Del Monte, M., Sabbioni, C. y Zappia, G., 1991, Science Technology and European Cultural Heritage, 462-464, Butterworth-Heinemann Ltd., London.
- [15] Nehring, K., 1960, Agrikultrerchemische Untersuchungsmethoden für Dünge und Futtermittel, Böden und Milch: Bestimmung des Gesamtstikstoffs, Methode van O. Foerster. Verlag Paul Parey. Hamburg.
- [16] Murphy, J. y Riley, J.P., 1962, Anal. Chim. Acta, 27, 31-36.
- [17] Chung, F.H.J., 1974, Appl. Cryst., 7, 519-525.
- [18] Bennett, H., Eardley, R.P., Hawley, W.G. y Thwaites, I., 1962, Transaction of the British Ceramic Society, **61**, 636-666.
- [19] Galleti, G.C., Bocchini, P., Cam, D., Chiavari, G., Mazzeo, R. y Fresenius J., 1997, Anal. Chem., 357, 1211.