

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. MacMahon 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.

⁽¹⁾ Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla, Centro Mixto C.S.I.C.-U.N.S.E. Avda. Américo Vesputio s/n. 41092 Sevilla.

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

crita 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 amoníaco (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: SO₄²⁻, 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.

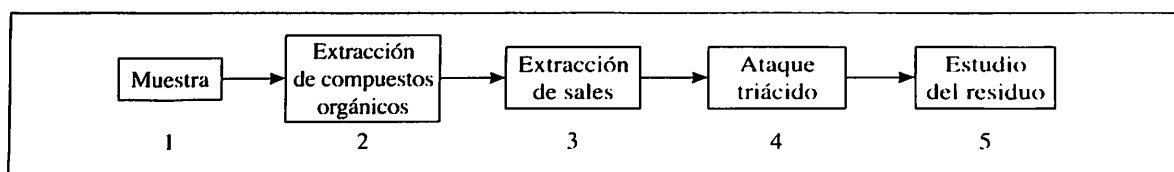


Figura 1. Diagrama de flujo para la obtención del residuo.

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.

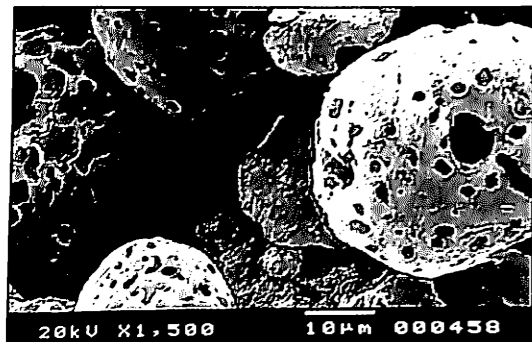
La proporción de partículas de carbono presentes en el residuo se determinaron calentando la muestra a 800 °C. La barita, la anatasa y el rutilo no mostraron cambios a esta temperatura. En las muestras estudiadas la proporción de carbono varía entre el 60 y el 75%.

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.

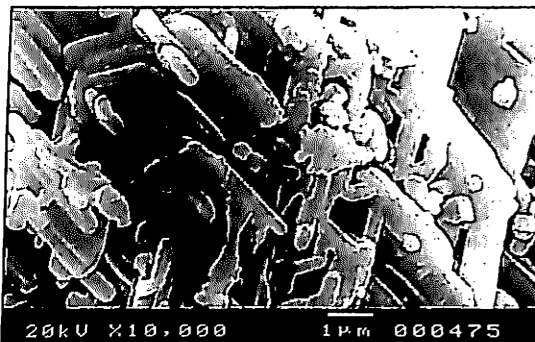
El estudio por SEM del residuo después de eliminar el carbono mostró partículas con tres morfologías distintas. En la fotografía 3 se muestra una morfología característica de rutilo. El análisis químico por EDX (figura 2b) confirmó la presencia de titanio. Otras partículas mostraron una morfología completamente 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.

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-

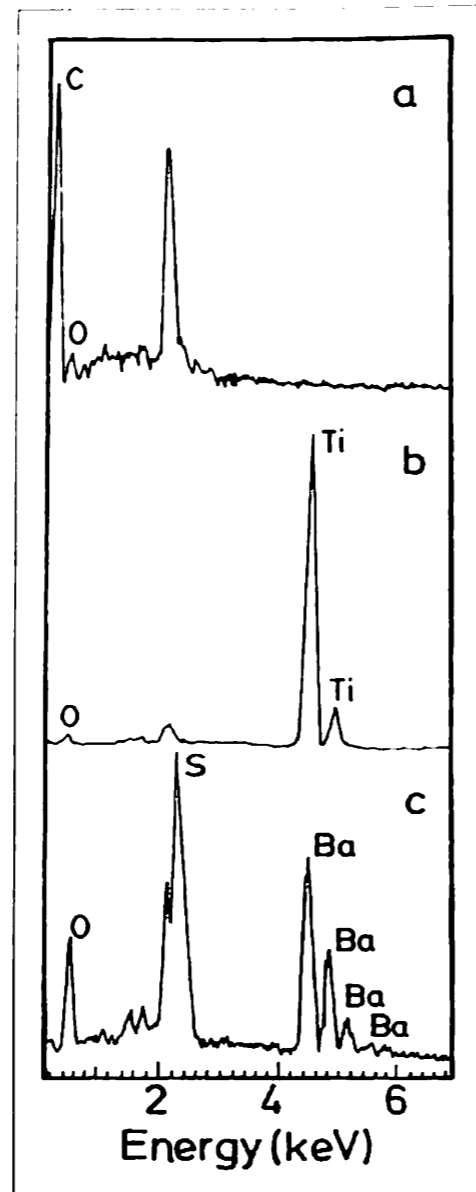


Figura 2. Análisis por EDX de partículas constituidas por: a) C; b) Ti, O; c) S, Ba, O.

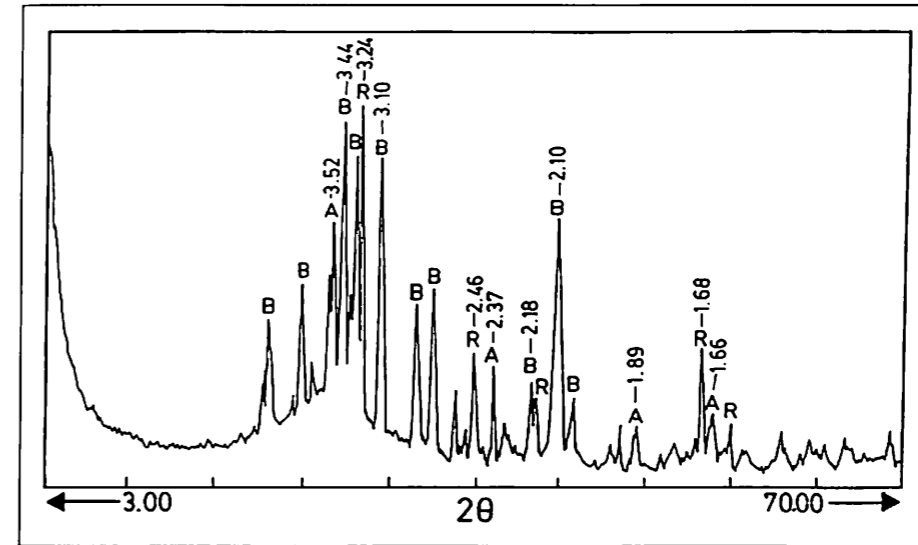


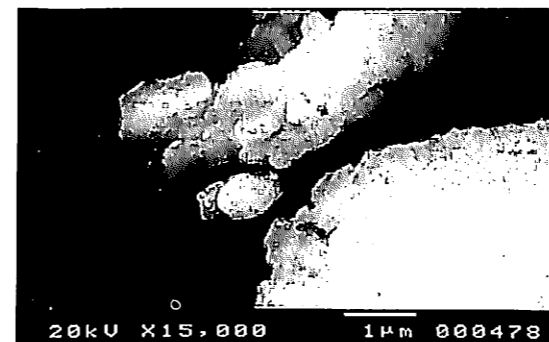
Figura 3. Diagrama XRD del residuo después del ataque ácido. A = Anatasa; B = Barita; R = Rutilo.

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

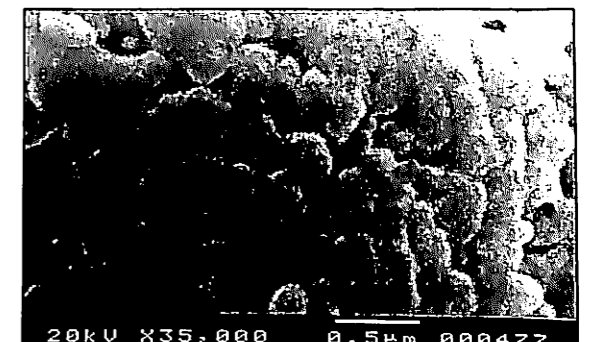
Para optimizar los resultados del análisis cuantitativo se efectuó la deconvolución de los picos solapados de titanio y bario. Para ello, se calcula la contribución de cada pico al otro mediante el uso de los coeficientes de solapamiento apropiados. La relación de intensidades S/Ba obtenida de barita 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 BaSO₄ 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.

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 mayoritarios (%)		Componentes minoritarios (ppm)	
SiO ₂	33,21	Ba	0
Al ₂ O ₃	0,11	Cl	70
Fe ₂ O ₃	0,14	Cr	40
CaO	37,25	Cu	40
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

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 Lefevre, 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*, Publication ERG CEDAM Podova, Italia.
- [12] Mora, P., Mora, L. y Philippot, P., 1977, *La conservation des peintures murales*, Editrice compositore. 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, *Agrikultrchemische Untersuchungsmethoden für Düngung und Futtermittel, Böden und Milch: Bestimmung des Gesamtstickstoffs, 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.