

# Los procesos químicos como factores de alteración de materiales pétreos empleados en construcción

MIGUEL A. BELLO LOPEZ, DR. EN CIENCIAS QUIMICAS

## INDICE GENERAL

1. Introducción.
2. Factores de alteración química.
3. Transporte de los contaminantes atmosféricos hacia la piedra.
4. Medidas de conservación y prevención.
5. Conclusiones.

### 1. INTRODUCCION

Desde hace ya unos años, existe un interés creciente por los procesos de deterioro que están sufriendo una gran parte de los monumentos, y fundamentalmente aquellos construidos en piedra.

Ha de aclararse, en primer lugar, que el proceso de deterioro es algo inherente a las características intrínsecas de los materiales empleados. En el caso de la piedra, desde que es extraída de la cantera comienza a sufrir una serie de procesos físicos, químicos y fisicoquímicos a fin de alcanzar unas nuevas condiciones de equilibrio con el nuevo medio circundante. Los procesos que tengan lugar en la piedra dependerán, en condiciones **normales** del microclima del entorno más inmediato así como de los esfuerzos a los que se vea sometida como parte del conjunto arquitectónico; de esta forma, un mismo material puede tener, a lo largo del tiempo, un comportamiento muy diferente dependiendo de su ubicación definitiva, tanto geográfica como de uso. No obstante, la velocidad con que actúan estos procesos degradativos **normales** es generalmente muy baja, al menos en sus etapas iniciales, por lo que cabría esperar una mayor durabilidad en muchos materiales pétreos que actualmente se encuentran en un muy avanzado estado de alteración.

El seguimiento histórico de muchos edificios y elementos ornamentales realizados en piedra ha puesto de manifiesto que hasta principios de este siglo, el deterioro producido era ciertamente el que cabía esperar de acuerdo con las características de los materiales, condiciones ambientales, esfuerzos y tiempo desde su puesta en obra; sin embargo, es a partir de este momento cuando se comienza a apreciar una aceleración creciente en los procesos degradativos, mucho más acusada ya en nuestros días, que no puede explicarse en base al incremento

paulatino que se produce en la velocidad de todo proceso de alteración.

Ciertamente, el entorno más inmediato a los monumentos ha ido sufriendo, en general, serias transformaciones en lo que respecta a urbanismo, por ejemplo en el incremento de altura en las edificaciones y, lo que es más importante, en el aumento en las concentraciones de ciertos contaminantes atmosféricos con posibles efectos, tanto primarios como secundarios, sobre la integridad de los materiales pétreos y que son el origen de diversos procesos químicos de alteración denominados genéricamente **procesos de corrosión**.

Conviene señalar, asimismo, que la alteración en un monumento particular depende de un cúmulo de factores tanto intrínsecos como extrínsecos al material o materiales empleados, por lo que aunque se pueden aplicar ciertas generalizaciones, para poder explicar la diversidad y grado de alteración de un monumento se debe realizar un estudio exhaustivo en el que se considere toda la problemática particular del edificio en cuestión, así como todos los ensayos necesarios para establecer el tipo o tipos y grado de alteración presentes<sup>1</sup>.

### 2. FACTORES DE ALTERACION QUIMICA

La importancia de factores químicos en la alteración de materiales pétreos radica no solo en su papel como agentes primarios de alteración, sino también en su posible efecto sinérgico sobre el progreso de otros diversos procesos de muy diversa índole.

Para una mayor claridad, los factores químicos de alteración han sido divididos en dos grandes apartados, por una parte se analizarán aquellos que tienen un origen netamente natural, y por otra aquellos derivados directa o indirectamente de la intervención humana.

## 2.1 Factores naturales

Al considerar los procesos de alteración química no se debe perder de vista que existen una serie de procesos naturales que pueden conducir a una degradación de las estructuras pétreas a través de mecanismos de tipo químico.

El principal factor de alteración química de origen natural es el **dióxido de carbono**, y aunque las actividades humanas han contribuido a su incremento en la atmósfera, su abundancia en condiciones normales hace que su papel pueda ser relevante en atmósferas consideradas **limpias**.

El dióxido de carbono se disuelve en el agua de lluvia para dar lugar a una solución ácida que puede disolver los carbonatos de calcio y magnesio de piedras y morteros por formación de los bicarbonatos correspondientes; el grado en que se de esta reacción depende de muchos factores: presión parcial del dióxido de carbono, solubilidad del mineral, temperatura, tiempo de contacto con el material, impurezas de la piedra, labor a que haya sido sometida, etc. Los bicarbonatos formados, al ser más solubles que el material original, y dado que el ataque se produce con mayor rapidez en el cementante debido, entre otros, a su mayor superficie específica, la consecuencia es una progresiva desagregación del material que se hace más evidente en los elementos labrados.

Se puede producir una recristalización asociada al ataque de tal manera que en el caso de una nueva cristalización de la calcita previamente disuelta, su estructura se hace más porosa, lo que abre nuevas vías para un ataque más profundo por dióxido de carbono u otros compuestos, o por otros factores de alteración no necesariamente químicos. La recristalización de calcita como aragonito también ha sido descrita, sobre todo en presencia de sulfatos, lo que provoca un incremento de volumen de aproximadamente un 8%, conduciendo esto a la desagregación del material por fuerzas de expansión.

Hay que tener en cuenta también en este apartado aquellos procesos químicos, que tienen lugar fundamentalmente en las zonas bajas de las edificaciones, debidos al **ascenso por capilaridad de agua** del subsuelo que puede llevar disueltos ciertas sustancias susceptibles de reaccionar con los materiales pétreos; lógicamente, la existencia y magnitud de este fenómeno depende de la importancia del ascenso capilar, si se produce, y de la composición del subsuelo.

Asimismo, se ha de tener presente la influencia que sobre la estabilidad de la piedra tiene la presencia de determinadas formas de vida, tanto animales como vegetales. Las **plantas superiores** que crecen con frecuencia en todo tipo de hendiduras tienen varios efectos indeseables: aparte de su efecto disgregante por penetración

de las raíces, estas provocan reacciones químicas en el sustrato, así como retención de humedad, factor este de gran importancia para el progreso de la mayor parte de las reacciones químicas. **Algas, musgos y líquenes** tienen también efectos parecidos pero sin el poder disrompiente de las raíces, que no poseen; la presencia de oxalatos en la superficie de la piedra se asocia generalmente a la presencia de líquenes. Es muy frecuente la proliferación de aves en estas antiguas edificaciones, generalmente **palomas**, cuyos excrementos, además de producir un desagradable efecto estético, por su composición y carácter ácido provocan reacciones en los materiales pétreos con formación, esencialmente, de fosfatos.

## 2.2 Factores antropogénicos

### 2.2.1 Contaminantes atmosféricos

En relación con toda la atmósfera terrestre, el total de contaminantes atmosféricos emitidos por procesos naturales excede a los emitidos por actividades humanas; no obstante, se estima que para el año 2000, la cantidad de contaminantes de origen antropogénico será aproximadamente igual a la emitida por la naturaleza, en concreto, para el dióxido de azufre, las fuentes de polución en 1976 ya eran más importantes que los correspondientes procesos naturales<sup>2</sup>. En ambientes urbanos e industriales, las concentraciones locales de muchos contaminantes sobrepasan, a veces muy ampliamente, las medias establecidas para el conjunto de la atmósfera terrestre, y los niveles de muchos de ellos han de asociarse, necesariamente, a las actividades humanas de la zona.

Así como en zonas industriales los contaminantes presentes van a depender en gran medida de las actividades fabriles, la atmósfera de zonas netamente urbanas debe sus niveles de contaminación fundamentalmente al tráfico y calefacciones, lo que hace muy similares las problemáticas planteadas al respecto de su efecto sobre la alteración de la piedra.

Los procesos de combustión producen grandes cantidades del **dióxido de carbono** y cantidades apreciables de **monóxido de carbono**, y aunque este último compuesto no supone por sí mismo ningún peligro para los materiales pétreos, su mecanismo de eliminación en la atmósfera a través de radicales OH, hace que el dióxido de carbono producido se sume al ya existente con los efectos comentados en el apartado anterior.

Los **óxidos de nitrógeno** ( $\text{NO}_x$ ), subproductos en los procesos de combustión, no provocan como tales alteraciones en los materiales pétreos, al menos en gran medida, pues aunque se han descrito procesos fotoquímicos que tienden a

oxidarlo a ácido nítrico, sobre todo en presencia de **ozono**, no han sido detectados vapores de ácido nítrico en atmósferas urbanas, y sí nitratos orgánicos e inorgánicos, lo que indica que debido a su alta reactividad, el ácido nítrico formado reacciona rápidamente en la atmósfera con otros componentes. Su papel fundamental en la alteración de materiales pétreos estriba en su intervención en procesos fotoquímicos de oxidación del dióxido de azufre en la atmósfera<sup>3</sup> que serán comentados más adelante.

El **amoníaco** es el único gas alcalino presente en la atmósfera en cantidades importantes, y aunque por sí mismo no tiene incidencia directa sobre los procesos de alteración de la piedra, juega un importante papel en la oxidación del dióxido de azufre en fase acuosa sobre la superficie de la piedra, produciendo un aumento del pH hacia valores en los que dicha oxidación es más efectiva.

Los **compuestos gaseosos de flúor** emitidos al aire son, fundamentalmente, flúor molecular y fluoruro de hidrógeno. El flúor molecular es demasiado reactivo para permanecer en la atmósfera mucho tiempo, por lo que el compuesto más frecuente es el fluoruro de hidrógeno, que reacciona con las piedras calizas para dar fluorita, sustancia estable y muy poco soluble. El papel de los fluoruros en la alteración de materiales calizos y silíceos ha sido puesto de manifiesto por Cortés y Martín<sup>4-6</sup> y esencialmente consiste en, además de la formación de diversos compuestos fluorados, la nucleación y crecimiento de nuevas fases cristalinas y formación de fisuras, microgrietas y orificios.

Las emisiones industriales de **cloruro de hidrógeno** no son excesivamente altas, y para explicar la presencia de HCl en zonas alejadas de núcleos industriales se ha propuesto su generación a partir del aerosol marino con el ácido sulfúrico formado por oxidación del dióxido de azufre<sup>7-8</sup>. Una evidencia del papel de HCl en los procesos de deterioro de materiales pétreos es la presencia de antarctita (cloruro de calcio hexahidratado), detectada en algunos edificios venecianos<sup>9</sup>.

En la combustión de materiales que contienen azufre, como es el caso de los combustibles fósiles, así como en procesos de tostación de minerales que contienen azufre, se producen grandes cantidades de **óxidos de azufre**, que son con diferencia los principales responsables de los procesos de alteración química de monumentos situados en zonas urbanas. La forma más abundante es el dióxido de azufre (SO<sub>2</sub>), que mediante diversos procesos catalíticos de oxidación por vía seca y húmeda<sup>10-12</sup> se transforma en el correspondiente trióxido, que combinado con el agua para dar ácido sulfúrico o bien por sí mismo, reacciona con los materiales pétreos para dar sulfatos. El producto de alteración más fre-

cuente es yeso (sulfato de calcio dihidratado) que generalmente forma gruesas costras desprendibles con facilidad dejando al descubierto material arenizado y por tanto aún más susceptible de sufrir procesos de alteración, y en su desprendimiento suelen arrastrar una parte importante del material pétreo original, lo que resulta especialmente grave en los elementos ornamentales.

La presencia de ciertos **hidrocarburos** tiene su origen en procesos de combustión incompletos; su efecto fundamental es su participación en la formación del *smog fotoquímico*, en el seno del cual se producen muy diversas reacciones químicas cuyos productos pueden tener una influencia importante en la estabilidad de los materiales pétreos.

Por último, hay que mencionar el efecto de los **contaminantes particulados** sobre los procesos de alteración química de la piedra. Las **partículas sedimentables y en suspensión** llevan frecuentemente en su composición cantidades variables de ciertos elementos metálicos que pueden actuar como catalizadores en ciertas reacciones químicas, especialmente para la oxidación del dióxido de azufre al correspondiente trióxido en la atmósfera o sobre la superficie de la piedra. Los **humos**, aparte de su efecto estético sobre los materiales pétreos, al depositarse sobre la piedra, por su gran capacidad de adsorción y enorme superficie específica, se convierten en puntos preferenciales para el progreso de muchas reacciones químicas, a lo que se une el hecho de que retienen la humedad durante bastante tiempo, favoreciéndose de este modo el progreso de la mayor parte de los procesos químicos.

### 2.2.2 Intervención humana

En cuanto a las intervenciones humanas que pueden incidir de una forma más o menos directa sobre la alteración de los materiales pétreos mediante procesos químicos, cabe destacar: el **uso de morteros de composición inadecuada** tanto durante la construcción del edificio como en intervenciones posteriores, la **aplicación de tratamientos de conservación** que bien como tales o por sus productos de degradación pueden promover procesos de alteración química en los materiales pétreos, y por último, merece una mención especial el **uso de espigas y elementos de fijación de hierro** para consolidar ciertas estructuras pétreas, generalmente ornamentales, que debido a los procesos de oxidación que sufren, con el consiguiente aumento de volumen que puede llegar hasta un 250%<sup>13</sup>, provocan en muchos casos la ruptura del material pétreo que las embute.

### 3. TRANSPORTE DE LOS CONTAMINANTES ATMOSFERICOS HACIA LA PIEDRA

Con objeto de poder proponer soluciones adecuadas para minimizar el ataque de los contaminantes atmosféricos sobre los materiales pétreos, es necesario conocer cuales son los principales mecanismos de transporte de aquellos hacia la piedra.

La **lluvia** constituye uno de los mecanismos más importantes de eliminación de contaminantes atmosféricos y en ocasiones puede presentar una notable acidez, especialmente en los momentos iniciales; este fenómeno es motivo de gran preocupación en la actualidad, y se denomina genéricamente *lluvia ácida*. Tanto las especies químicas sólidas como las líquidas y gaseosas pueden ser arrastradas y/o disueltas por las gotas de agua que incidirán posteriormente sobre la superficie de la piedra.

El fenómeno de **condensación** actúa de forma similar a la lluvia, pero las concentraciones de los contaminantes en las películas de condensado pueden ser más elevadas que en el caso de aquella. Por otra parte, normalmente la cantidad de agua condensada no es suficiente como para correr por las superficies verticales, por lo que no se suelen producir fenómenos de lavado.

Es importante también la **deposición directa de partículas sólidas**, fenómeno que se puede observar en zonas no batidas por los vientos y, fundamentalmente en las partes bajas de los edificios.

Por último, también puede ocurrir la  **fijación directa de gases con moléculas polares** sobre la superficie del material pétreo. Se ha demostrado la adsorción de moléculas de dióxido de azufre sobre mármoles en cantidades notables, lo que viene favorecido por condiciones de humedad relativamente elevadas.

### 4. MEDIDAS DE CONSERVACION Y PREVENCIÓN

Lógicamente, las medidas a tomar para preservar de los procesos químicos y conservar los monumentos realizados en piedra van a depender de gran cantidad de factores, que van desde el tipo o tipos de materiales empleados, hasta las condiciones en el entorno más inmediato al edificio, pasando por todas aquellas características singulares que puedan tener relación con la magnitud y tipo de ataque químico.

Si el monumento se encuentra situado en una zona de alta contaminación, sería importante la reducción de los niveles de los contaminantes hasta los valores más bajos que fuese posible, por ejemplo disminuyendo el tráfico en los alrededores o al menos haciendo que la circulación fuese lo más fluida posible; evitando el aparcamiento de autobuses en sus proximidades, situación por desgracia bastante frecuente en casi

todos los monumentos debido a las visitas turísticas; realizando en la medida de lo posible un adecuado planteamiento urbanístico de la zona a fin de evitar la acumulación de los contaminantes en los alrededores del edificio, etc.

Como ya ha sido puesto de manifiesto a lo largo de este artículo, el agua juega un importante papel en todas las reacciones químicas con incidencia sobre la conservación del monumento, por lo que serían interesantes todas aquellas soluciones tendientes a reducir la humedad en los materiales pétreos, como pueden ser: reparación de desagües defectuosos al objeto de evitar estancamientos del agua, lo que facilita su penetración; hidrofugación de aquellos materiales que por su textura o alteración pueden retener agua más fácilmente; evitar los riegos en las zonas bajas de los edificios; dimensionar convenientemente las cornisas y goterones para evitar que el agua de lluvia lama las paredes; prescindir de grandes masas de vegetación muy cercanas a las paredes; disminuir los procesos de ascensión capilar de agua del subsuelo; control de fuentes en los alrededores; etc.

Para evitar roturas por expansión se deben eliminar o sustituir por materiales adecuados todos aquellos elementos metálicos que se puedan oxidar y que se encuentren embutidos en la piedra.

Se debe proceder al saneamiento de juntas, con aplicación de morteros adecuados y eliminación de aquellos con efectos no deseables, así como a eliminar restos de tratamientos con efectos *nocivos*.

Por último, es esencial una buena labor de mantenimiento evitando la proliferación de plantas superiores, acumulación de excrementos de aves y de residuos carbonosos y, en definitiva, para detectar y corregir en sus primeras fases los diversos procesos de alteración que puedan producirse.

### 5. CONCLUSIONES

A la vista de todo lo expuesto, queda patente que la alteración que sufren los materiales pétreos de obras monumentales es un proceso a veces extremadamente complejo en el que se encuentran involucrados muchos y muy variados factores que con frecuencia superponen sus efectos sobre la piedra provocando problemáticas muy particulares. Desde el punto de vista de los procesos químicos de alteración, los más importantes son en general aquellos promovidos por contaminantes atmosféricos.

Queda claro que una buena labor de conservación y mantenimiento, a veces con soluciones ciertamente simples, es esencial para evitar el progreso de los procesos de corrosión. En cuanto a las medidas de prevención ajenas al monumento en sí (disminución del tráfico, control de los aparcamientos, medidas urbanísticas, ...), estas exigen una firme

voluntad por parte de las autoridades competentes para que se hagan efectivas.

Por último, resta decir que el conservador, además de un técnico cualificado, debe ser la voz especializada que haga llegar a las autoridades y a la luz pública todos los problemas existentes y las posibles soluciones creando una conciencia colectiva respecto al extraordinario valor de muchas obras arquitectónicas que, de no mediar prontas soluciones, perderán irremediablemente en un plazo no muy lejano su condición de majestuosas joyas de la creación humana.

### **BIBLIOGRAFIA**

- 1 MARTIN, A.: *Ensayos y Experiencias de alteración en la Conservación de Obras de Piedra de Interés Histórico Artístico*. Fundación Ramón Areces, 1990.
- 2 GRANAT, L., ROHDE, H. y HALLBERG, R.: *The Global Sulphur Cycle*. SCOPE Report 7, Ecology Bulletin (Estocolmo), 1976; Vol. 22, pp. 89-134.
- 3 GRAEDEL, T. E., FARROW, L. A. y WEBER, T. A.: *Kinetic Studies of the Photochemistry of the Urban Troposphere*. Atmospheric Environment, Vol. 10, 1976; pp. 1095-1116.
- 4 CORTES, V. y MARTIN, A.: *The effects of atmospheric pollution by fluorides on stone alteration. Siliceous materials*. Int. Symp. on the Deterioration and Preservation of Stones. Venecia, 1979; pp.1-12.
- 5 CORTES, V. y MARTIN, A.: *The effects of atmospheric pollution by fluorides on stone alteration. Calcareous materials*. Ibid., 1979; pp.13-22.
- 6 CORTES, V. y MARTIN, A.: *The effects of atmospheric pollution by fluorides on stone alteration. The enhancing of the deterioration actions by water and other natural agents*. Ibid., 1979; pp. 23-24.
- 7 ERIKSSON, E.: *The yearly circulation of chloride and sulphur in nature: meteorological, geochemical and pedological implications*. Part II Tellus 12, 1960; pp. 63-109.
- 8 ROBBINS, R., CADLE, R. y ECKHARDT, D.: *The conversion of sodium chloride to hydrogen chloride in the atmosphere*. Journal of Meteorology, Vol. 16, 1952; pp. 53-56.
- 9 LAZZARINI, L. y BEGOLLI, R.: *Frecuency, causes and forms of alteration of greek marbles and stone in Venice*. II Int. Symp. "The Deterioration of Building Stones", Atenas, 1976; pp. 201-212.
- 10 CALVERT, J.G., SU, F., BOTTENHEIM, J.W. y STRAUSS, O.P.: *Mechanism of the homogeneous oxidation of sulphur dioxide in the troposphere*. Atmospheric Environment, Vol. 12, 1978; pp. 197-226.
- 11 EGGLETON, A.E. y COX, R.A.: *Homogeneous oxidation of sulphur compounds in the atmosphere*. Atmospheric Environment, Vol. 12, 1978; pp. 227-230.
- 12 SIDE-BOTTOM, H.: *Photooxidation of sulphur dioxide*. Procc. 1st European Symp. on the Physico-Chemical Behaviour of Atmospheric Pollutants, Ispra, 1979; pp. 247-253.
- 13 WINKLER, E.M.: *Stone properties, durability in man's environment*. Ed. Springer-Verlag. Vienna, 1975.

