

El papel de la reproducción experimental de agentes/procesos en los estudios sobre el deterioro de la piedra en nuestro patrimonio histórico

Josep Gisbert Aguilar

Dpto. Ciencias de la Tierra. Universidad de Zaragoza España

RESUMEN. Analizamos los mecanismos de deterioro de la piedra y revisamos el efecto de la interacción con el agua (humectación-secado), la disolución de elementos del sustrato y su precipitación en forma de sales.

En lo referente a soluciones abordaremos siempre el camino de inhibir el deterioro antes que introducir presuntos “productos de mejora” en el material.

En el análisis “aislado” de la humectación/secado y cristalización de sales en un material proponemos diseñar ensayos relativamente sencillos que simulen la circulación del agua por paramentos con varios materiales y experimentar con asociaciones salinas complejas.

En el caso de las sales, la metodología de cartografía salina/geoquímica de sales que proponemos permite comprender como seca el material, así como los mecanismos de acumulación de sales en contextos complejos.

En el papel del sistema poroso probamos que la oxidación natural de la materia orgánica crea redes de poros que estaban “ocluidas” y que tras la oxidación se vuelven activas. En estos microporos además de presiones de fluido se desarrollan presiones osmóticas importantes que agravan el proceso de deterioro.

Acabamos poniendo ejemplos de nuestro recorrido profesional sobre lo anteriormente expuesto y señalando las vías de investigación que creemos más productivas.

Palabras clave. Conservación. Piedra. Sales. Poros. Humedad.

INTRODUCCIÓN

Pretendemos en este artículo realizar una aportación esencialmente metodológica. Aunque hablaremos de casos concretos, no entraremos en el detalle de los mismos (están mayoritariamente publicados) y nos centraremos en el análisis de las estrategias empleadas, sus metodologías, las hipótesis de trabajo y modelos de comportamiento conseguidos.

La ciencia de caracterización del material pétreo y sus patologías aplicada a la conservación del patrimonio histórico, requiere de un enfoque interdisciplinar y también de un recorrido de analíticas, descripciones, hipótesis y modelos dinámicos que abarcan desde el campo microscópico hasta el comportamiento global de un edificio.

La investigación de los materiales pétreos comienza en las texturas ultramicroscópicas, los isótopos, los elementos traza, la composición química de elementos mayores, la identificación de las fases minerales con sus texturas y continua en los ensayos de laboratorio con probetas de tamaño centimétrico. Pero esto es sólo la mitad del recorrido, luego hay que extrapolar estos resultados a paramentos de varios metros o decenas de metros e integrar los lienzos constructivos en el “todo” de un edificio. En este último recorrido, aunque los fenómenos están condicionados por las leyes/características microscópicas/mesoscópicas, existen leyes de comportamiento, patologías y fenómenos físicos que son específico de la escala macroscópica.

Tanto el paso de una escala a otra como la comprobación experimental en el laboratorio de fenómenos presentes en un “lienzo constructivo” o la extrapolación de un ensayo con probetas del material a fenómenos de todo el edificio, son retos a los que se enfrenta continuamente el investigador.

Este recorrido es el que pretendemos analizar y discutir, primero porque es un trayecto importante y necesario y segundo, porque –por distintos motivos– hay pocos investigadores y trabajos científicos que lo traten y/o documenten.

El fallo metodológico más frecuente es el de anclarse en una escala (generalmente la microscópica o la de ensayos con probetas) y desde su fenomenología querer explicar el conjunto de comportamientos de todas las escalas. Como veremos seguidamente, es necesario elaborar modelos de comportamiento a cada escala y saber reorganizar/simplificar los datos/leyes de un determinado nivel para que puedan usarse en las modelos de comportamiento de una escala superior o inferior.

MECANISMOS DE DETERIORO

Los mecanismos generalmente aceptados como activos en los procesos de deterioro (véase p.ej. la síntesis de STEIGERT et al 2019) son:

1. Cambio dimensional, fisuración y deformación por estrés térmico.
2. Disolución y disminución de la cohesión del material por procesos de humectación con agua líquida.
3. Precipitación de sales en el sistema poroso incluyendo la corrosión derivada de circulación de fluidos salinos.
4. Hinchamiento/contracción en los procesos de humectación/secado (agua líquida o agua vapor) por presencia de arcillas
5. Hinchamiento/contracción en los procesos de humectación/secado (agua líquida o agua vapor) por presiones osmóticas. Presencia mayoritaria de poros entre 0,1 y 1 micra.
6. Hinchamiento/contracción en los procesos de humectación/secado (agua líquida o agua vapor) por presiones de disyunción (“*disjoining pressure*”). Presencia abundante de poros inferiores a 0,1 micras.
7. Hinchamiento/contracción en los procesos de humectación/secado por presiones anómalas de vapor de agua en el sistema poroso del material.
8. Cambio dimensional, fisuración y deformación por humectación – congelación
9. Corrosión/disolución del material por efectos de contaminantes atmosféricos (generalmente con concurrencia de humedad).
10. Crecimientos biológicos (generalmente con concurrencia de humedad)
11. Procesos mixtos entre los 10 anteriores que pueden generar multitud de situaciones adicionales.

Haremos primero un recorrido por los procesos de deterioro atribuibles a los mecanismos 2 y 3 (Humectación-secado y cristalización de sales) y un segundo discurso relativo a los mecanismos 4 a 7. (Presiones asociadas a las variaciones en el estado de humectación del material); Elegimos estos dos bloques entre todos sencillamente porque son aquellos en los que nuestra experiencia profesional nos permite opinar con mayor conocimiento de causa.

HUMECTACIÓN Y SECADO ASOCIADOS A MOVIMIENTO Y CRISTALIZACIÓN DE SALES EN PIEZAS PÉTREAS Y/O PARAMENTOS ARQUITECTÓNICOS

Medida de humedad y movimiento del agua

La intrusión de agua en un edificio histórico la hemos esquematizado en la Figura 1. En ella se puede apreciar como las “entradas” al sistema son de agua (en forma líquida o como vapor

de agua). El agua líquida puede tener distintos elementos químicos en disolución según su origen, composición que se modifica al atravesar los distintos materiales pétreos y que finalmente se traducen en una “salida” en forma de vapor de agua, crecimientos biológicos y sales solubles. Estas últimas se acumulan en los poros del material o bien en eflorescencias superficiales con una composición que, globalmente, es idéntica a la de los elementos disueltos en el agua que atraviesa los paramentos.

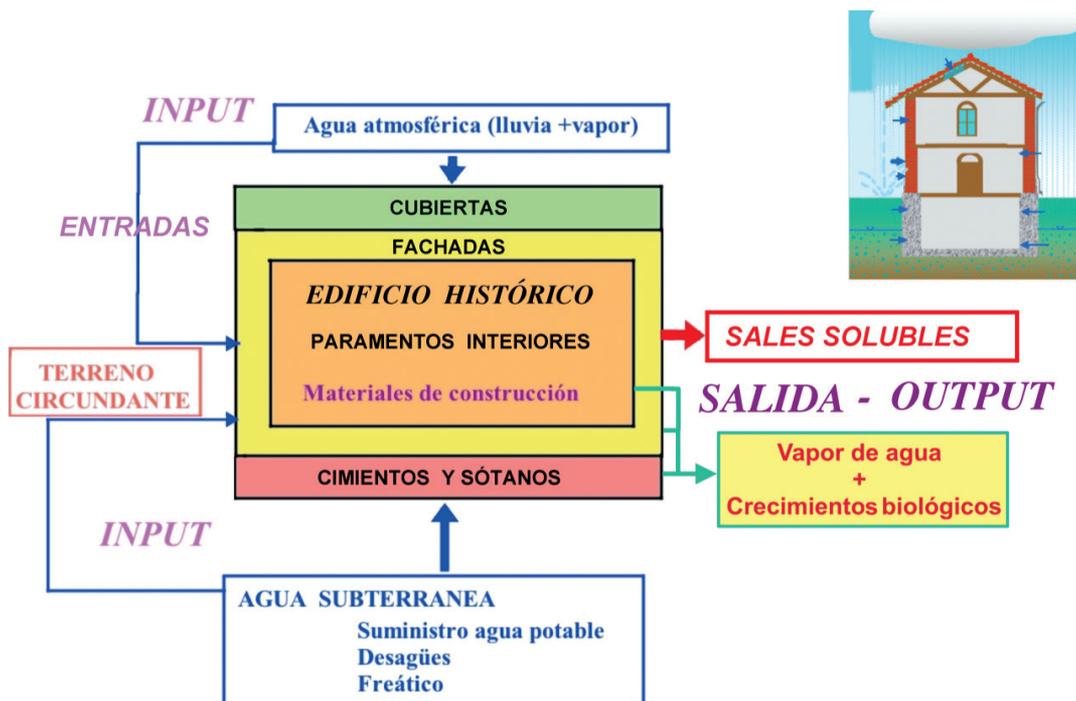


Figura 1. Esquema conceptual de la relación entre sales y humedades en un edificio histórico. Las entradas (input) de agua pueden tener distintas composiciones químicas según su origen. Esta composición se modifica al atravesar los distintos materiales pétreos de los paramentos constructivos y finalmente se traduce en una salida (output) en forma de vapor de agua, crecimientos biológicos y sales solubles. Estas últimas se acumulan en los poros de los materiales y su composición lleva la seña de identidad del tipo de agua que las ha movilizadas y de los materiales que el agua ha atravesado.

Téngase en cuenta que para documentar las entradas de vapor de agua hay que monitorizar la humedad relativa (y sus cambios) tanto en el interior como en el exterior del edificio y que este vapor de agua puede pasar a agua líquida (o a la inversa) por varios mecanismos.

Las entradas y salidas en un grupo escultórico o elemento pétreo de menor tamaño son conceptualmente semejantes a las de la Figura 1 pero mucho más sencillas.

La humedad en probetas de laboratorio se estudia y caracteriza con protocolos sencillos muy precisos conocidos desde principios del siglo XX. Más compleja es la caracterización de los flujos de humedad en grandes paños arquitectónicos. Las

técnicas para identificar cómo se mojan y con qué dinámica secan los paramentos se basan en sensores de contacto (por conductividad o impedancia), fotografía de infrarrojo (termografía) o mapas de sales superficiales. En la Figura 2 tenemos representado un paramento analizado por los tres sistemas.

Los sensores de contacto tienen la ventaja de que pueden suministrar la cantidad absoluta de humedad en el momento de la medida siempre que se haya realizado una medida previa de patrones en el laboratorio, con probetas del mismo material que el del paramento (registro de los valores del sensor de contacto en la probeta y posterior determinación de contenido en humedad por secado/pesada).

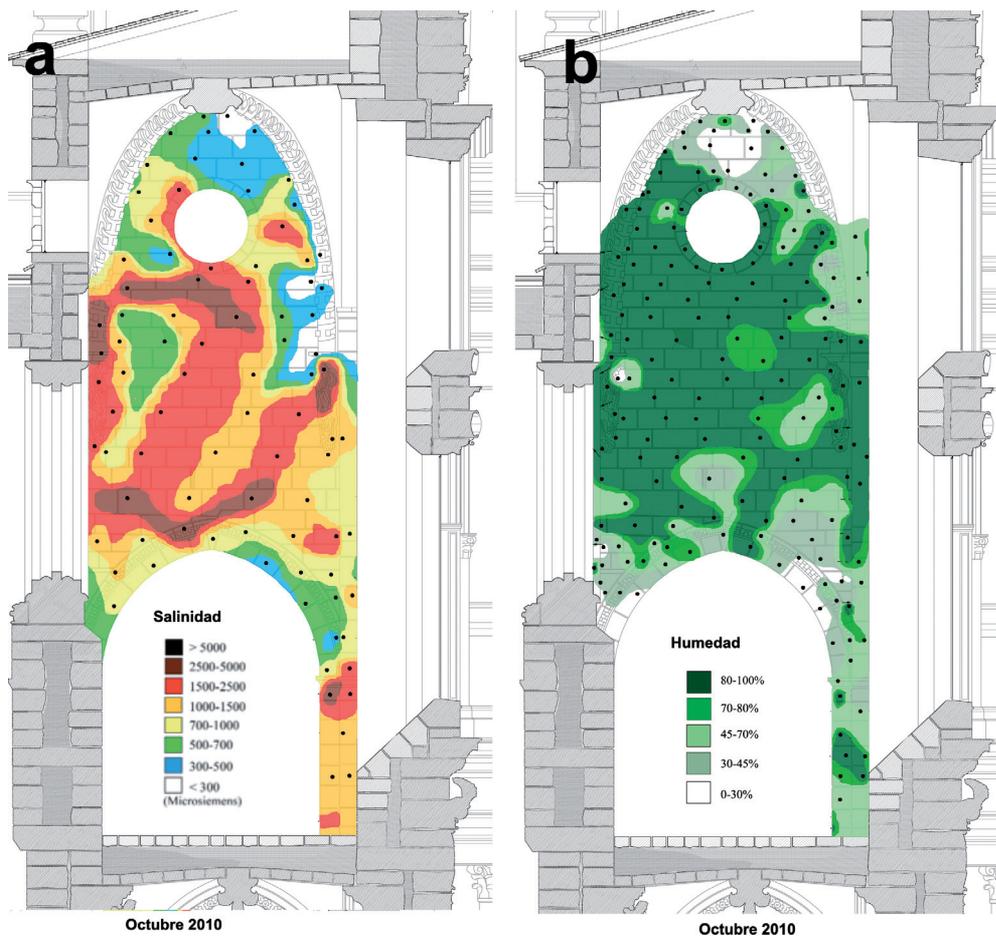
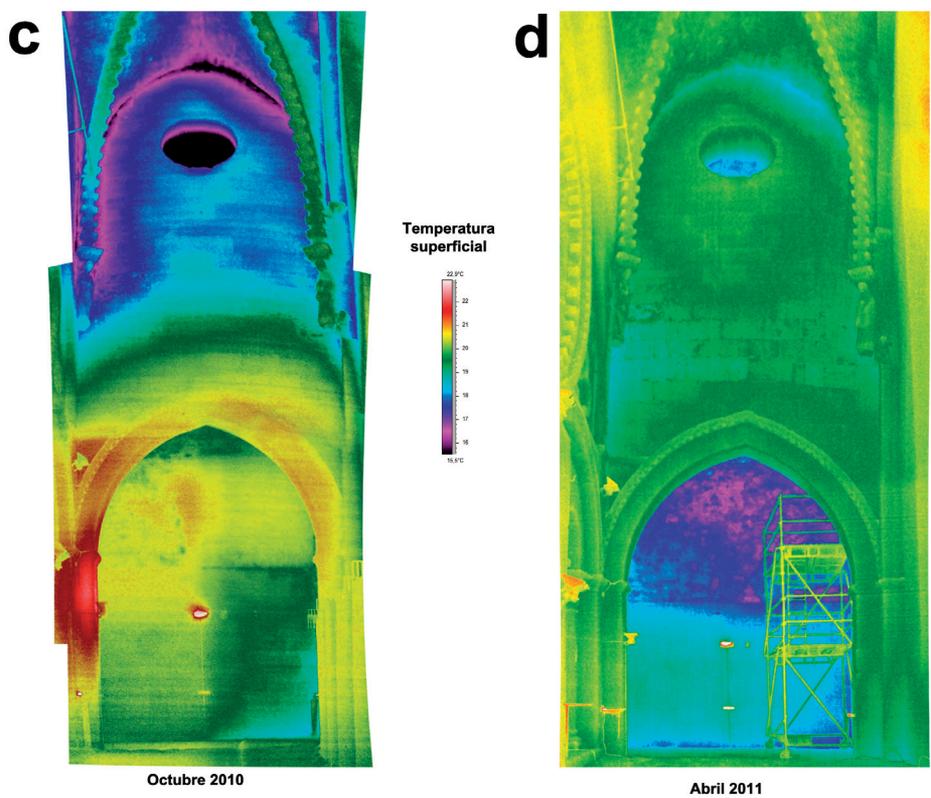


Figura 2. Mapas de humedades, sales y fotografía de infrarrojo de la tribuna del pórtico en la Catedral de Santiago de Compostela (lado S).

- a. Cartografía de sales en los poros superficiales del paramento. Octubre 2010
- b. Cartografía de humedades superficiales (Valores en los 3 cm superficiales medidos con sensores de humedad). Octubre 2010
- c. Imagen termográfica. Octubre 2010
- d. Imagen termográfica. Abril 2011.



La cartografía de sales es la metodología que muestra de forma más clara los puntos de intrusión de agua y el recorrido de la misma (entrada en la parte baja/lateral-izquierda del óculo y laterales inferiores de los nervios del arco en un punto más bajo en el lado derecho que en el izquierdo); tras penetrar, el agua circula hacia abajo por gravedad.

ARBOTANTE (2011)

El sensor que mide por impedancia es más fiable que el que mide por conductividad, pues este último sufre desviaciones importantes por la presencia de sales.

La termografía mide la temperatura superficial del paramento, este parámetro está relacionado con la humedad, pero influyen muchas otras variables (temperatura ambiente, temperatura del agua que penetra, corrientes de convección del aire, humedad del aire...) así la interpretación es complicada, aunque si se hace adecuadamente, se obtiene informaciones adicionales relativas al clima del edificio. Es una de las técnicas más rápidas, pero no necesariamente la más sencilla de ejecutar ya que hay numerosas situaciones en las que es complicado de realizar fotos apropiadas (presencia de andamios, distancias y perspectiva de la cámara para poder ensamblar las fotos parciales, etc.).

Los mapas de sales se construyen con una red de puntos sobre el paramento donde se mide la conductividad de un extracto salino realizado con un material absorbente y agua destilada (BLANCO et al 2005 y BLANCO et al 2010). El dato mide la salinidad de 1 cm² de esa superficie en el punto medido. Tal como podemos apreciar en la Figura 2a, la disposición de máximos y mínimos refleja los puntos de penetración de agua y la forma de secado del paramento. Es, sin duda, la cartografía más informativa de las citadas, pudiendo realizarse de forma rápida y con bajo costo; su único inconveniente radica en la necesidad de andamios o máquinas elevadoras para los datos en altura, aunque hoy en día podría implementarse un dron para tomar esas medidas.

En paramentos con fábricas complejas pueden realizarse cartografías (de humedad o de sales) que reflejen los contenidos sólo en las juntas de sillar o sólo en sillares/ladrillos. Esto puede ser importante porque en ocasiones sales y humedades tienen comportamientos selectivos según el material y su posición en la fábrica arquitectónica.

Medida de contenidos salinos y movimiento de la sal

Gran parte de los estudios sobre sales en monumentos se basan en el muestreo de eflorescencias (DOEHNE 2002) que en nuestra opinión es un muestreo sesgado e incompleto. Nosotros hemos desarrollado una metodología distinta basada en la extracción de la sal de los poros del material mediante fibra de celulosa y agua destilada. Este método tiene numerosas ventajas, por un lado, se obtiene una representación completa de las sales presentes incluso de aquellas como el cloruro cálcico que, por tener una humedad higroscópica muy baja, nunca se presenta como una fase sólida.

Por otra parte, con el análisis químico del agua se pueden calcular unas fases salinas teóricas en base a una norma que nos traduce la composición química del agua a fases minerales (BODINE et al 1998). Obviamente también tiene su interés conocer las fases cristalinas reales que están presentes en el edificio, pero esta tarea es complicada/costosa y como tal sólo creemos oportuno abordarla cuando hay indicios de que ese conocimiento en el detalle mineralógico es relevante en la prevención del daño.

La aproximación al problema a través de la geoquímica del agua permite un análisis global y completo del enjambre salino presente y facilita la comparación para clasificar distintas composiciones y el origen de la sal.

Frecuentemente –sobre todo en la cartografía superficial– trabajamos con conductividad del agua sin pasar necesariamente a realizar analíticas. Una vez más la simplificación es útil pues abarata los costos temporales/económicos. Considerado como paso previo incrementa la precisión en la identificación de las sales pues localizados los máximos salinos, es en estos lugares donde se muestrea con papetas de celulosa para realizar los análisis químicos.

Movimiento de la sal en los paramentos

Este problema está muy poco estudiado a pesar que uno de los primeros trabajos y más emblemáticos sobre sales en paramentos (ARNOLD A. and ZEHNDER K 1985) incluía datos sobre movimientos/zonación de distintas especies salinas en la parte alta de un paramento constructivo; con posterioridad son muy escasos los investigadores que han abordado el problema con esta perspectiva, destaquemos por su interés el trabajo de Smith et al 2011 que modelizan el movimiento de la sal y sus relaciones con biofilms en un paramento. Trabajos muy recientes han abordado este problema, pero sólo a escala de probeta y en el laboratorio (NUNES et al 2021). Estos autores abordan dos problemas prácticos: a) la propagación del daño según el para método de intrusión/evaporación y b) ventajas e inconvenientes de los distintos métodos de medir las acumulaciones de sal. En otros casos, cuando se pretende modelizar el deterioro sin una hipótesis operativa a contrastar, el resultado es que el proceso es muy complicado o, en otras palabras, que no hay conclusiones claras (McCABE et al 2013).

Nuestro equipo ha desarrollado modelos de movimiento diferenciales de la sal en una roca en probetas de laboratorio (Figura 3). En rocas macroporosas este modelo indica que, tras una penetración de líquido salino y posterior secado, parte de la sal se acumula en el centímetro superficial

y otra parte lo hace en el núcleo interno de la probeta dejando entre estas dos zonas una zona relativamente libre de sales (Figura 3b). En rocas microporosas hay poca discriminación salina y el modelo en reloj de arena parece reflejar el grado de penetración del líquido salino inicial –sin casi modificaciones posteriores– que siempre es mayor en la dirección paralela a la estratificación (Figura 3c).

En rocas microporosas, sin embargo, hemos detectado velocidades de movimiento de la sal

bastante rápidos (migración de la posición de eflorescencias en 20-30h) colocando gradiente de humedad entre dos caras de una probeta (Figura 3e). En otras palabras, los flujos de vapor de agua son eficaces en las rocas microporosas a la hora de generar movimientos de sales, mientras que en los materiales macroporosos es el agua líquida la que puede “mover” a las sales presentes. En muchas rocas con sistemas porosos mixtos es muy probable que una combinación de ambos tratamientos permita desalojar la sal de su sistema poroso.

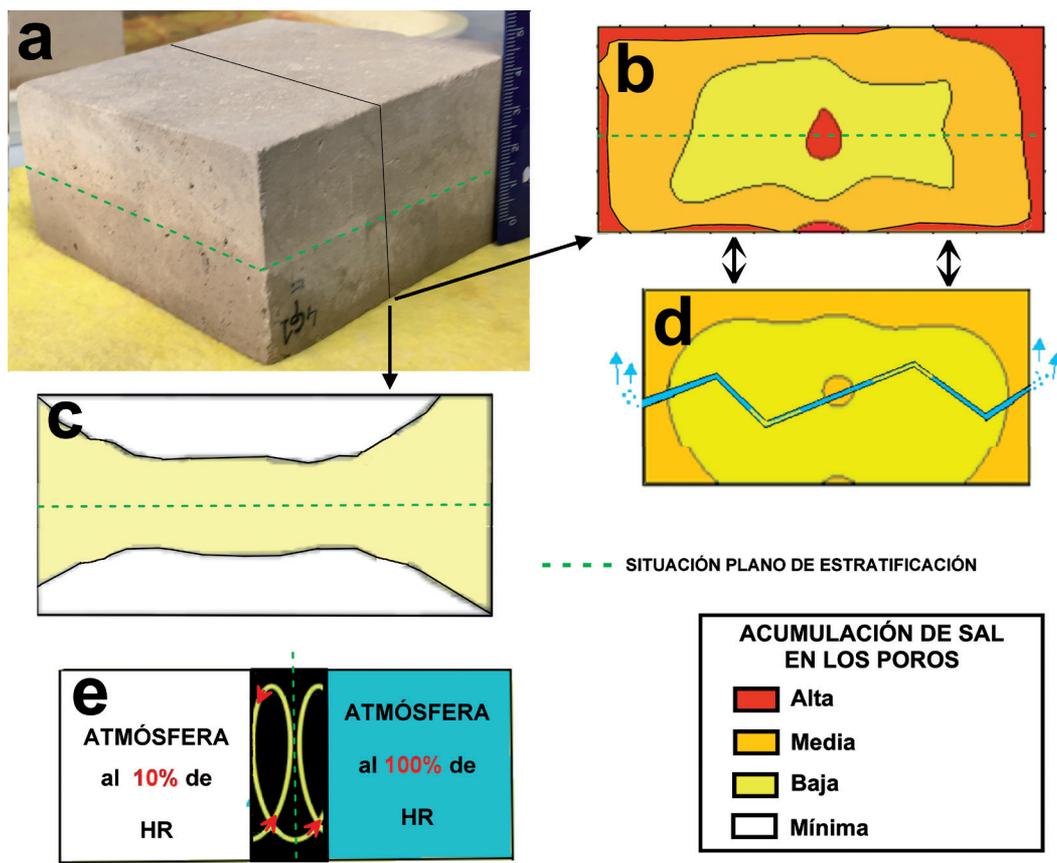


Figura 3. Distribución de la sal en los poros de las probetas tras absorción de agua salina y posterior secado.

- Probetas de roca usadas en los experimentos
- Distribución en una probeta de roca macroporosa (poros de 1 micra o superiores pero siempre muy bien conectados)
- Distribución en una probeta de roca microporosa. Porcentajes bajos de porosidad (<3%) y tamaños inferiores a 1 micra. Algunos poros ligeramente mayores dispuestos paralelamente a la estratificación condicionan la intrusión de agua y consiguientemente de la sal.
- Explicación del mecanismo de distribución de la sal en rocas macroporosas. Cuando la evaporación corta la continuidad del agua líquida en los capilares, queda el núcleo interior con poros rellenos de agua líquida que al retroceder hacia el centro geométrico de la probeta arrastran consigo a parte de las sales.
- Manera de inducir movimientos rápidos en rocas microporosas con gradientes de vapor de agua. La sal no llegará a la superficie de la cámara con 100% de HR; se detiene en los poros donde se alcanza su humedad higroscópica. Modificado de BLANCO et Al 2005b

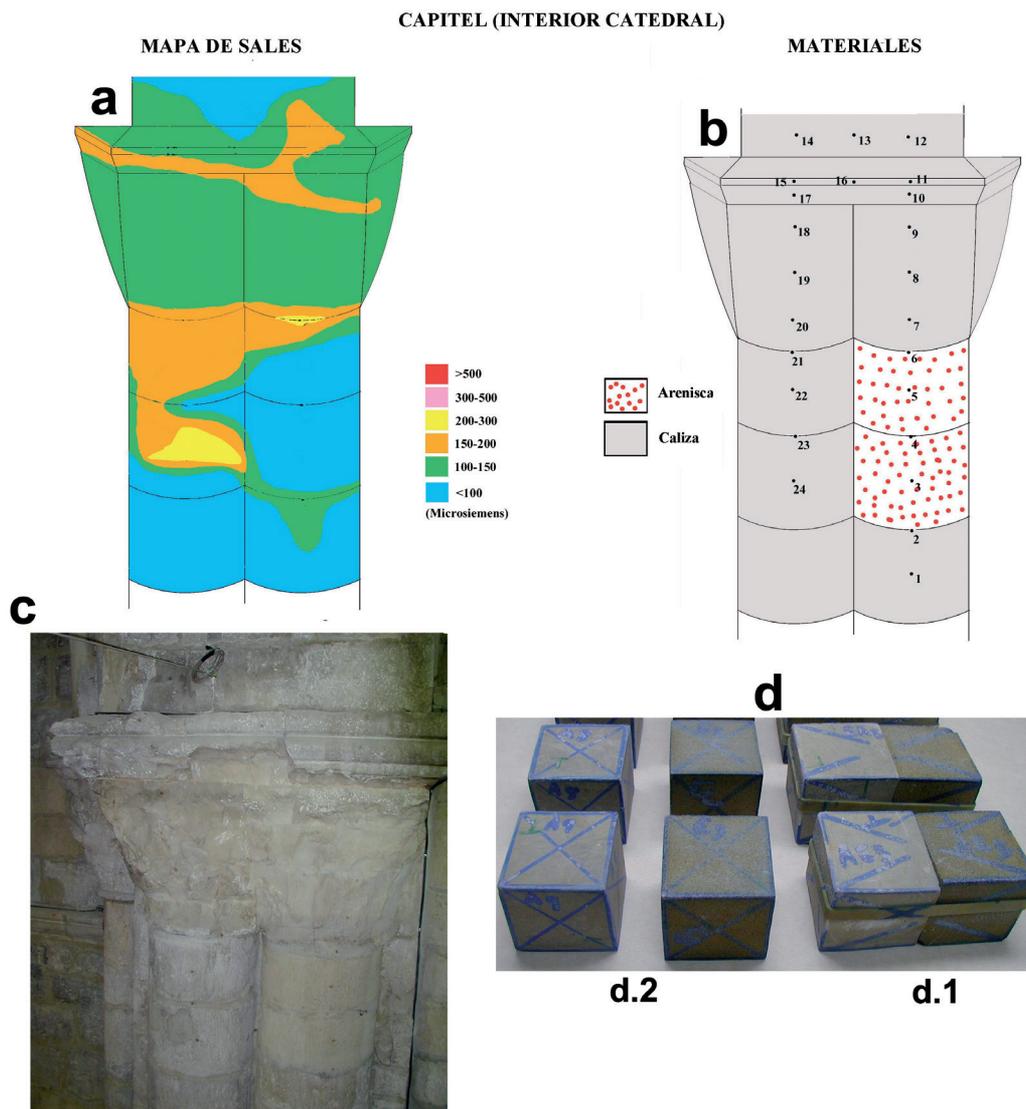


Figura 4. Migración de sales en un capitel del paño interior de la catedral de tudela al w de la puerta norte.

- a. Cartografía de sales en superficie. Nótese la acumulación en la caliza en las zonas adyacentes a los sillares de arenisca y también hacia la parte alta del capitel.
- b. Cartografía litológica
- c. Foto del conjunto de la pieza estudiada
- d. Probetas emparejadas (d.1) e individuales (d.2) del ensayo de sales para modelizar la dinámica encontrada en los paramentos. Modificado de ARBOTANTE 2003

Movimientos entre distintos materiales

En la Catedral de Tudela documentamos un ejemplo interesante. Esta iglesia está construida originalmente con una caliza relativamente microporosa (85% de poros de una micra muy bien conectados) pero en época reciente se han reparado/restaurado algunos sillares con arenisca Miocena de carácter macroporoso (65% poros de 4 a 8 micras muy bien conectados y 20% de poros mayores). En el análisis de patologías se creyó detectar de “visu” que, la caliza en contacto con

las areniscas, poseían más eflorescencias salinas como si la arenisca expulsara su contenido salino hacia la caliza. Para comprobarlo se realizaron unos mapas de sales en un capitel con grandes deterioros debidos a una gotera recién reparada (Figura 4c) y que tenía, en su fuste (Figura 4b), una reparación con sillares de arenisca.

El mapa de sales confirmaba (Figura 4a) que en la zona de la caliza más próxima a los sillares de arenisca se acumulaba sal, mientras que la arenisca poseía un contenido salino inferior al de la caliza promedio. Dado que conocíamos la

petrofísica de las dos rocas parecía adecuada la hipótesis de que la arenisca, al secar más rápidamente, cedía parte de su contenido salino a la caliza. Es coherente que la sal, dado su carácter higroscópico, se mueva persiguiendo la humedad. Para confirmar esta hipótesis se realizó un ensayo convencional de cristalización de sales con probetas de caliza y arenisca. En unos casos las probetas estaban aisladas, pero en otros una caliza estaba “adherida” a una arenisca con una goma elástica (Figura 4d). En las probetas emparejadas (Figura 4d.1) las calizas retuvieron un 20% más de sal que cuando sufrían el ensayo individualmente (Figura 4d.2). Lo contrario sucedía con las areniscas y la pérdida de estas últimas era del mismo orden que la ganancia en las calizas. Es decir, cuando coexisten diferentes materiales con distintas velocidades de secado, las sales tenderán a sufrir una concentración selectiva en el material que seca más tarde.

Confirmada la hipótesis se puede hablar de “rocas o materiales de sacrificio” parafraseando el término que ya se usa en los morteros. Al mismo tiempo es interesante insistir que hay que escoger la roca (o el material) de reposición de forma que el elemento de reposición atraiga las sales y sanee a la parte histórica.

Maticemos no obstante que los llamados “morteros de sacrificio” recogen la sal superficial porque ocupan toda la superficie, no porque sequen más lentamente. Un conjunto de muro con sillares pétreos revestido con un mortero de sacrificio se comportaría como una de las probetas macroporosas (Figura 3b) en la que la sal superficial se acumula en la capa en contacto con la atmósfera, el revestimiento de sacrificio. Pero tal como hemos comprobado otra parte de la sal se moverá hasta la parte interior del muro, a la región que más tarde en secar.

Hay un precedente de experimentos en este sentido para sanear una bóveda (LARSEN PK 2001) pero intentaron que la sal caminara del microporoso (ladrillo) al macroporoso (mortero) y no vieron suficiente eficacia en el método.

Ejemplos en paramentos de mortero/ladrillo

Las pinturas al fresco de Goya en la Basílica del Pilar son un caso interesante ampliamente estudiado (GISBERT et al 2008a y b) en el que se demuestra la adecuación del modelo de movimiento

salino durante el secado y su metodología de estudio. En la Figura 5 se aprecia la cartografía de sal en superficie en toda la bóveda con una estimación de los contenidos salinos. La cartografía permitió también documentar las partes tratadas con paraloid (caracterizadas por valores mínimos de conductividad) en la década de 1960, tratamiento sobre el que no existía referencias documentales exactas.

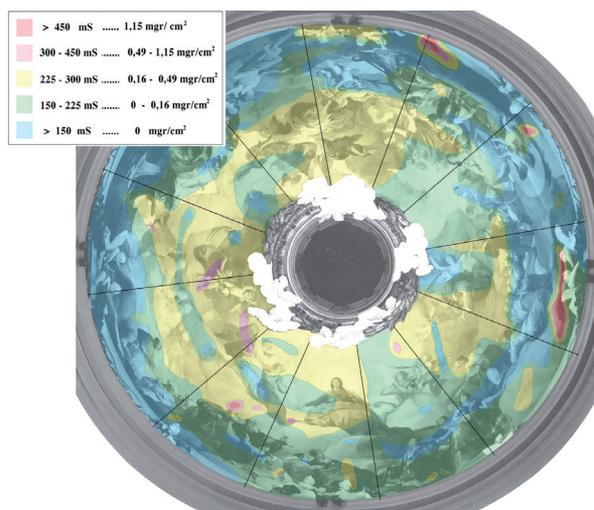
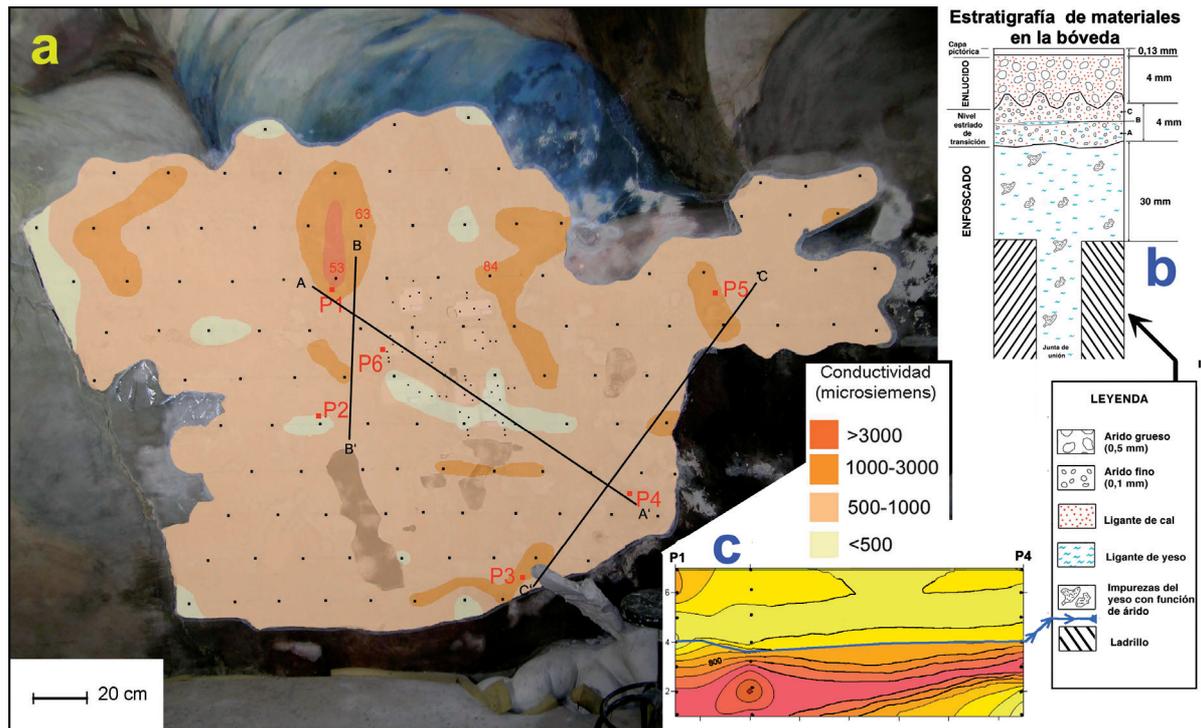


Figura 5. Cartografía superficial de sales. Frescos de Goya en la bóveda *regina martyrum* de la basílica del Pilar.

El contenido salino de la cartografía se ha estimado con las determinaciones cuantitativas de la sal extraída de las papetas en las que se realizaron los análisis químicos. Las conductividades entre 150 y 300 milisimens corresponden a los valores “base” del mortero de cal/capa pictórica en buen estado (verde-amarillo). Los valores inferiores a 150 milisimens son las zonas tratadas con paraloid en la década de 1960.

En este ejemplo, las acumulaciones de sal en la zona de la gotera que deterioraba los frescos proporcionan un caso interesante de movimientos de sales en profundidad (Figura 6).

El muro de la bóveda es de ladrillo tradicional agarrado con mortero de yeso basto que forma también el enfoscado de revestimiento. Sobre él, Goya colocó una capa de mortero mixto de cal/yeso con árido fino y superficie estriada, seguida de un mortero de cal y sobre el la capa pictórica. (Figura 6b).



- a. Mapa de sales superficiales de la superficie del enfoscado con detalle de los perfiles de sales en profundidad realizados a base de perforaciones.
 - b. Estratigrafía de materiales constructivos
 - c. Contenidos de sal en profundidad en el perfil P1-P4. La línea azul indica el contacto ladrillo-enfoscado.
- Modificado de ARBOTANTE 2002

Durante la restauración de 2003 en la zona deteriorada, se arrancó el fresco de Goya a nivel de la capa estriada (Figura 6a) y se discutía si para devolverla –tras la restauración– a su lugar original era mejor eliminar el enfoscado de yeso y colocar un nuevo enfoscado o simplemente re-adhlerirla con un mortero-cola potente de bajo espesor.

Nosotros propusimos estudiar la distribución de sales en profundidad (además de los mapas de sales superficiales) antes de tomar una decisión. El resultado de la distribución de sales (Figura 6c) evidenció que el ladrillo acumulaba una cantidad de sal mucho mayor que la del enfoscado y que si se repicaba el enfoscado original, la colocación de un nuevo enfoscado generaría migraciones importantes de sales de forma incontrolada. Esta interpretación estaba apoyada en las cartografías

superficiales de sal en otras zonas de la bóveda donde se documentaron “anillos salinos” en las restauraciones de la década de 1960 en las que se colocó mortero nuevo (con mucha agua) para reponer pequeñas zonas de pérdidas en la pintura mural (Figura 7).

Finalmente se decidió no picar el enfoscado, aunque sí creímos oportuno desalar la superficie controlando el agua en la desalación para que no alcanzara al ladrillo. El fresco se re-adhlerió con el mortero cola y hasta el presente todo ha funcionado adecuadamente.

En este caso la concentrar las sales en profundidad era resultado de un doble efecto pues al mecanismo de ruptura capilar se añadía la mayor lentitud de secado del ladrillo cuya conexión entre poros es de tipo microporoso.



Figura 7. Zona restaurada en la década de 1960 y retocada en la actuación de 2003/06
Frescos de Goya en la basílica del Pilar. Bóveda *regina martyrurum*.

Se trata de dos fotos de la misma zona, en la de la izquierda se aprecia la zona repuesta con mortero y en la segunda observamos la cartografía de sales donde se existe un anillo salino en toda la región periferal de la pérdida. Los mapas de sales en profundidad también documentaron acumulaciones de sal en el enfoscado a 1 cm bajo la superficie y, a mayor profundidad, la acumulación salina en los ladrillos. Modificado de ARBOTANTE 2002

Origen de las sales

La cartografía superficial de sales nos permite extraer y analizar las sales en las zonas de los paramentos pétreos con máximos salinos (y que no tiene porqué coincidir con las zonas con eflorescencias salinas). Tratando los datos con técnicas de geoquímica de aguas superficiales se puede establecer la procedencia del material salino; se trata de establecer unos “patrones” de posibles orígenes analizando la composición química del agua del nivel freático, del agua de lluvia tras su recorrido por las cubiertas (muestreo en un canalón, un día de lluvia) y finalmente unos patrones de materiales pétreos conseguida tras pulverizar los distintos materiales constructivos y tenerlos, un tiempo estandar en contacto con agua destilada. Estos patrones representan la composición de las posibles “fuentes” de la sal. Comparando estas composiciones se puede deducir cuál es el origen de las sales en cada tramo del paramento de un edificio. Véase por ejemplo la discriminación entre las sales de la gotera en las pinturas de Goya (GISBERT et al 2008b p. 191-3) constituidas por cloruros y nitratos frente a otro máximo salino que apareció en el lado Norte de la bóveda y que por estar constituido por bicarbonatos se interpretó como resultado de humedades de condensación. En la Figura 8 se aprecia también el caso de la iglesia de Falces (Navarra) donde se compararon los elementos disueltos en las diferentes fuentes de agua con la composición de las sales (Figura 8a) y con esos datos se confeccionó una cartografía para la dirección facultativa detallando las zonas afectadas por ascensos capilares s.str. (agua del freático que sube de cimientos)

frente a las otras zonas afectadas por humedades en la base de los muros resultado del salpiqueo de cubiertas (Figura 8b).

En dos ocasiones hemos querido poner en marcha un proyecto de investigación (sin lograrlo) que desarrolle un modelo de cálculo geoquímico-digital que permita –en la línea de la Figura 1– calcular el origen y materiales atravesados por el agua a partir de la composición de las sales extraídas en un punto del paramento pétreo de un edificio con valor patrimonial. Además de la composición salina de un punto del edificio, el programa informático necesitaría de la composición química de los “patrones” que hemos comentado al comienzo de este apartado. Esto es algo relativamente sencillo pues la Geoquímica ya realiza este tipo de cálculos en otros contextos y se trataría únicamente de adaptarlo en ciencia del patrimonio para edificios emblemáticos, que ganarían en conservación preventiva pues se podría predecir el origen del agua y las sales asociadas (y actuar) antes de que provoquen daños irreversibles.

Saneamiento y desalación

El tratamiento definitivo para sanear un material afectado por patologías salinas es su desalación. Generalmente este es un protocolo que ejecutan restauradores aplicando sorbentes con agua destilada sobre los sustratos afectados. Los avances/estudios científicos en este campo se han centrado en la composición y tamaño de poro de las papetas a aplicar sin entrar en la dinámica del agua entre fibra absorbente y sustrato.

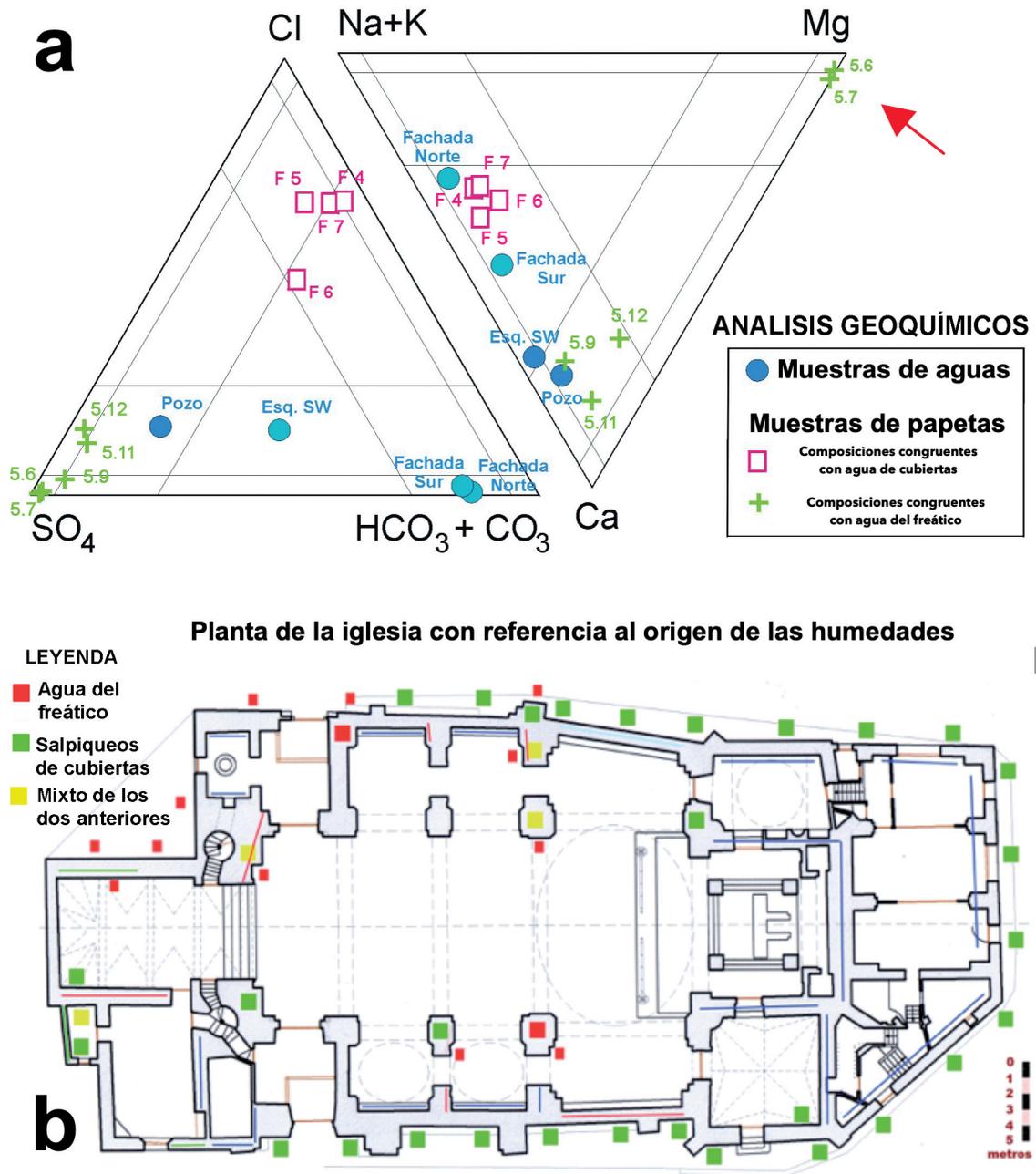


Figura 8. Geoquímica de sales en la iglesia de falces (navarra) metodología para establecer el origen del enjambre salino.

- a. El análisis del agua extraída con papetas en diferentes puntos del paramento se compara con el agua de un pozo (nivel freático) y el agua de las cubiertas (cubierta Norte y cubierta Sur) muestreadas en días de lluvia. Los análisis de papetas se agrupan por composiciones semejantes con las aguas naturales excepto unas humedades que existían en las proximidades de una solera de hormigón instalada en los años 70. La transferencia de cationes desde el ligante portland del hormigón confiere a ese enjambre salino (y por ende al agua de su papeta; flecha roja) una geoquímica especial.
- b. Esquema interpretativo para orientar al arquitecto en las actuaciones de rehabilitación para eliminar las humedades de la fábrica. Modificado de ARBOTANTE 2006

Nosotros hemos investigado esta última dinámica analizando los flujos y reflujos que caracterizan la cinética entre una fibra absorbente y un material pétreo. Ya en 2002 llegamos a la conclusión que, en el movimiento oscilatorio del agua entre la papeta y el sustrato, el primer retorno de agua hacia la papeta es el que consigue extraer más sal del sustrato. En esta línea establecimos un protocolo para “capturar” el agua en su primer retorno a la fibra absorbente. Consiste en identificar el momento del retorno y entonces aplicar sepiolita en polvo seca, no como componente de la papeta, sino cómo un material secante aplicado posteriormente en la superficie de evaporación. El “secante” captura el agua de la papeta y evita el retorno del líquido hacia el sustrato en el momento que lo decide el restaurador.

El tiempo y la conductividad de la papeta permiten determinar los flujos/y reflujos del agua en el par “papeta/sustrato”. No obstante, ya en los primeros experimentos constatamos que la colocación manual de la papeta generaba comportamientos muy irregulares con una variabilidad muy elevada en el tiempo de oscilación lo cual dificultaba el necesario control del primer retorno que es clave para una desalación eficaz. Del análisis de los datos que poseíamos llegamos a la conclusión que esta irregularidad era resultado de la colocación manual de la pulpa de celulosa y que el problema podía solucionarse con un sistema de colocación “automatizada”.

Este problema se resolvió con el desarrollo de una maquinaria que proyecta las papetas con aire comprimido y mezcla la fibra de celulosa con el agua en punta de pistola. Sorprendentemente al desarrollar este sistema (Figura 9c) además de conseguir una conexión homogénea papeta-sustrato que mantiene unos ritmos predecibles en la oscilación del líquido se consiguieron otras ventajas adicionales (Gisbert en preparación) como:

- a) Las fibras se orientan en el aire y por ende en la papeta proyectada, consecuentemente la conexión papeta – sustrato es mucho más eficaz.
- b) Se genera la papeta muy rápidamente. Esto facilita el control de tiempos de actuación
- c) Se pueden generar papetas de tamaño gigante y consiguientemente desalar grandes superficies de paramentos arquitectónicos o edificios completos. La Figura 9b muestra la desalación de la fachada SE de la Seo de Zaragoza (800 m²).
- d) La adhesión es mucho mejor que con la puesta manual y se pueden tratar bóvedas y paramentos en voladizo (techos) al tiempo que la retirada –una vez seca– es sencilla con aspirador/aire comprimido.
- e) Se puede regular la cantidad de líquido en la mezcla.

En este proceso denominado “método celuroca” los mapas de sales previos juegan también un papel importante. Dado el gran tamaño de las papetas, hay que desalar primero las zonas de máximos salinos. Si no se toma esta precaución al proyectar una papeta que abarque a la vez un máximo y un mínimo salino lo que conseguiríamos es pasar sal del máximo al mínimo.

Al acabar la desalación un nuevo mapa de sales hace la función de control de la calidad del proceso.

El sistema se ha empleado para sanear tanto edificios de patrimonio (Figura 9a) como en edificaciones modernas situadas frente al mar y afectadas por aerosoles marinos.

Recapitulación: humedades y sales

Creemos importante realizar más esfuerzos, obtener datos y modelos interpretativos a escala de “pañó constructivo” y “edificio” al estar la mayor parte de los desarrollos investigadores actuales centrados en estudios de probetas de laboratorio con aportaciones de difícil generalización a gran escala.

Los sistemas que existen para medir humedad y sales en paramentos pétreos son adecuados aunque convendría generalizar el uso de mapas de sales con la técnica que nosotros proponemos. de esta forma se podrá avanzar en modelos de humectación/secado y movilización de sales de edificios completos.

Necesitamos avances sobre el movimiento de ambos elementos (agua y sales) a través de paramentos pétreos complejos (piedra, mortero ladrillo, diversas hojas constructivas, etc.) que pueden conseguirse usando las técnicas que ya se disponen pero aplicándolas para esta finalidad específica; recuerden, por ejemplo, que hemos sugerido y realizado mapas de sales y humedades sólo del mortero en juntas de sillar método que permite discriminar el diferente movimiento que realizan sales y humedades en un material continuo (sillares) o en discontinuidades (juntas, morteros, monocapa...). Cuando hay abundantes descripciones se podrá modelizar la intrusión de agua y sales en esos paramentos complejos.

Animamos encarecidamente a otros investigadores a que aborden la construcción del modelo geoquímico digital para detectar el origen de sales y humedades en edificios emblemáticos.

También es posible desalar grandes superficies de paramentos o incluso edificios enteros. La generalización de la técnica permitirá avanzar en las técnicas de saneamiento.

En lugares donde no se pueda desalar por motivos administrativos, económicos o técnicos, convendría generalizar la cultura del control ambiental

(al menos en interiores), determinando el punto higroscópico de las mezclas salinas presentes y estabilizando la humedad del aire en un nivel que evite ciclos de humectación – cristalización.

Un adecuado uso de los parámetros ambientales puede llevar a interesantes métodos de desalación pasiva en la línea que comenzó LARSEN PK (2001). Entendemos por tal, por ejemplo, en una bóveda con pinturas afectadas con sales que

tenga una buhardilla en el dorso de la bóveda, el controlar el ambiente en bóveda y buhardilla de forma que las sales emigren desde la superficie de la bóveda hacia la superficie exterior en la buhardilla, liberando de sales a las pinturas murales. Como hemos comentado al principio del capítulo (Figura 3e) algunos experimentos nuestros apuntan a una alta eficacia de estas metodologías.

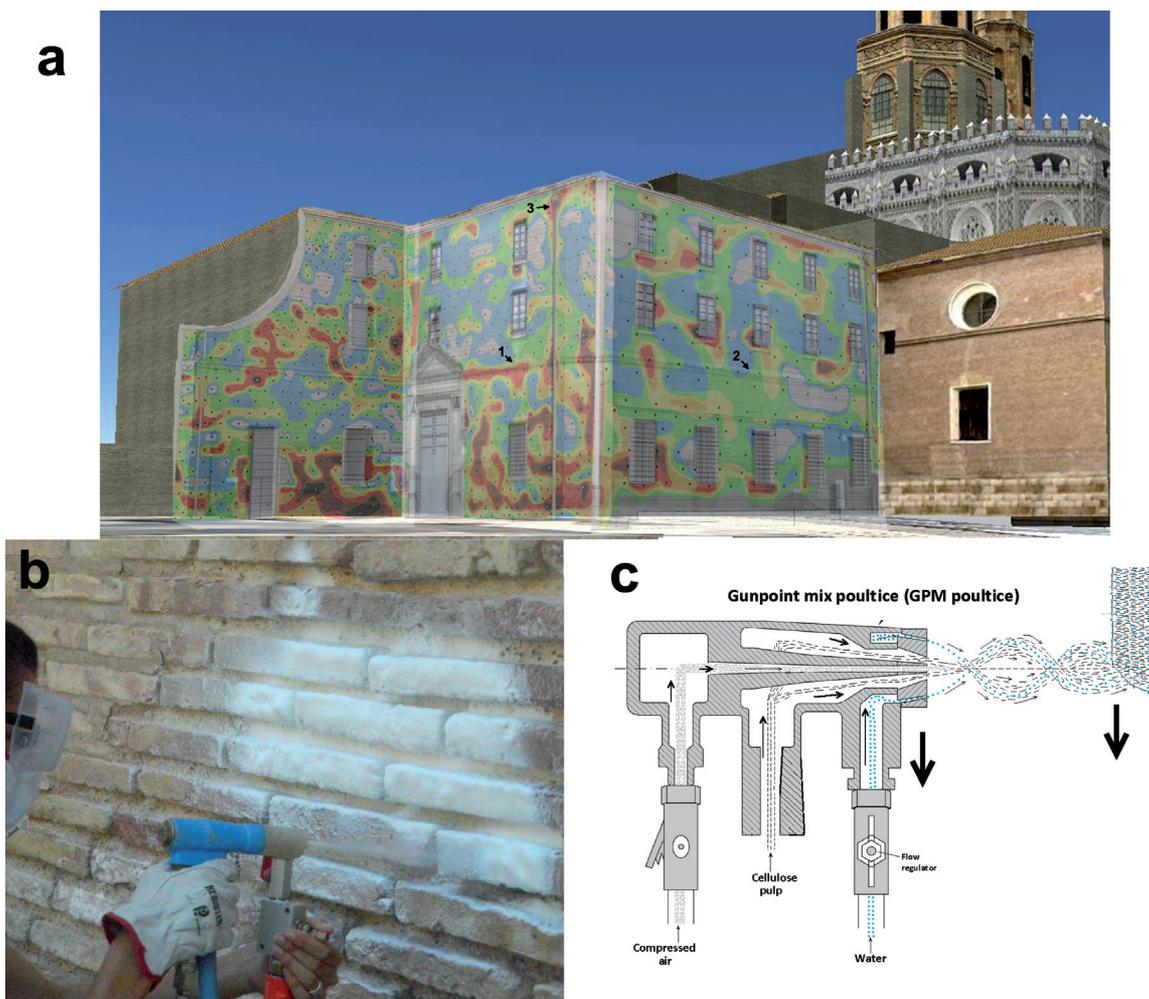


Figura 9. Distintos aspectos del protocolo de desalación. El caso de la fachada sureste en la Seo de Zaragoza

- a. El mapa de sales permite planificar los puntos de aplicación de la primera tanda de papetas colocándolas sobre los máximos salinos superficiales. El mapa de sales también informa al restaurador de posibles fallos en los paramentos que pueden repararse (p. ej. en la cornisa elevada en (1) retiene el agua de lluvia y la deriva hacia la fachada mientras que en otras partes (2) funciona adecuadamente, en (3) el máximo salino indica una fuga en el canalón de las bajantes). Modificado de ARBOTANTE.
- b. Sistema de proyección de la papeta; las macropapetas se monitorizan para ver el momento del primer retorno de agua hacia la celulosa (suele estar entre 9 y 14 minutos según la temperatura, el viento y la HR del aire) con la misma pistola se proyecta polvo de sepiolita para detener la oscilación del agua entre la roca y la papeta.
- c. Sistema mecánico de la pistola de proyección. Nótese la orientación de las fibras de celulosa en la papeta resultante.

DETERIOROS ASOCIADOS AL CAMBIO DIMENSIONAL DEL MATERIAL PÉTREO POR VARIACIONES EN EL ESTADO DE HUMECTACIÓN

El contacto de la piedra con el agua provoca expansión y retracción del material que puede acabar con su fractura y desagregación; tradicionalmente se ha atribuido a la presencia de arcillas y a su hinchamiento el origen del fenómeno como resultado de los procesos de humectación/expansión y secado/contracción; desde mediados del S.XX se había reconocido la irregularidad del proceso y la presencia de comportamientos extraños (como el de contracción por humectación) pero sin poner en duda su origen en las arcillas. El agua puede penetrar como líquido (cambio dimensional hídrico) o como vapor de agua (cambio dimensional por higroscopía).

Hay casos donde material se descompone completamente al sumergirlas en agua (RODRIGUEZ-NAVARRO C et al 1997). Es frecuente que las tasas de expansión sean muy variables, así para las areniscas de Tarifa (SEBASTIAN et al 2008) la variación media es del 26% en la dirección paralela a la capa y del 10% en la dirección perpendicular a la capa). La irregularidad del proceso en sí misma ya supone un problema a la interpretación de la hinchabilidad de la arcilla como agente de expansión toda vez que la variabilidad en el contenido de arcillas es mucho menor que el de las medidas de hinchamiento.

RUEDRICH et al 2011 p.1562 señalan que el papel de las arcillas puede ser muy variable según estén en la arenisca como litoclastos o como finos ribetes sobre los clastos, siendo sólo el primer caso el que generaría presiones importantes; no obstante, este argumento no tiene repercusiones sobre la variabilidad del proceso

El último gran trabajo que atribuye el cambio dimensional a las arcillas es el de JIMENEZ GONZALEZ (2008) al que se debe al desarrollo del ensayo de pandeo diferencial de una placa que permite medir a un tiempo expansión lineal, la relación entre los módulos de elasticidad seco/mojado y el coeficiente de succión, ensayo que complementa y supone un avance respecto a la medida del hinchamiento simple en probetas esbeltas. También es importante hacer notar que en las causas de la hinchazón en las arcillas se considera que existe una fase por incorporación de agua estructurada y otra de presión osmótica dependiente del contenido catiónico. En su tesis esta autora propone tratamientos de conservación a partir de productos que inhiben la hinchazón de la arcilla (diamino-alcanos y aminoalcoholes).

Tradicionalmente los estudios sobre el cambio dimensional se han centrado sobre areniscas que son las poseen las mayores cantidades de

arcillas y mayor cambio dimensional, toda vez que en otras rocas el fenómeno está documentado como de poca intensidad (WEDEKIND et al 2013 p.1205). Así en las calizas, los valores de expansión hídricos u higroscópicos reconocidos son inferiores (0,08 mm/m; SIEDEL H. 2010) con un máximo excepcional de 0,58 mm / m (MIRWALD PW., 1997 p. 301). Indiquemos que los valores de 1 mm/m son el límite por encima del cual empiezan a producirse deterioros importantes.

Al tratar este problema, los autores angloamericanos e hispanos, abogan por una génesis del fenómeno centrada en la expansión de las arcillas. Maticemos al respecto que los casos elegidos en estos estudios son rocas muy ricas en arcillas, hasta el punto que en algunas de ellas (arenisca de Portland; JIMENEZ GONZALEZ 2008) durante el secado desarrollan grietas de retracción en la superficie; en este sentido es muy probable que en esas rocas sea la hinchazón de la arcilla el principal mecanismo de expansión. Pero también se puede añadir que rocas tan ricas en arcillas son raras o solo poseen una importancia local en la edificación pues suele ser conocida su facilidad de deterioro por mojado.

El primero en hablar de otros mecanismos fue WEIMAN MB. (2001) sugiriendo que la diferencia de presión entre el agua líquida de los poros y la adherida por fuerzas de Van der Waals en superficies.

Posteriormente tanto RUEDRICH et al 2011 p. 1561-62 como WEDEKIN et al 2013 p. 1220-21 concluyen que las arcillas hinchables no son necesariamente las responsables fundamentales del proceso; no obstante, no excluyen que puedan jugar un cierto papel. En este caso los autores citan como principales responsables a la presión osmótica y la presión de disociación (“disjoining”) activas en determinados sistemas porosos. La escuela alemana (RUEDRICH et al 2011) con innumerables datos de medidas de expansión ha propuesto tres mecanismos: 1) “Hinchazón cristalina” o hinchazón tradicional de las arcillas, 2) “Hinchazón osmótica” 3) “Presión de disociación (disjoining)”

En la evaluación del contenido de arcilla, RUEDRICH et al 2011 p. 1560, utiliza la capacidad de intercambio catiónico (CEC) como indicador de la cantidad de arcilla expansiva. Al estudiar las tobas volcánicas, WEDEKIN et al 2013 p.1220-22, no encuentran ningún vínculo entre la CEC, el contenido de arcilla y la expansión de la humedad, pero sí dan pruebas de que está relacionada con la cantidad de microporosidad. Para estos autores es innegable que hay otros mecanismos, además de la hinchazón de las arcillas en la génesis de las presiones que inducen el cambio dimensional.

Como resumen de los antecedentes comentados *digamos* que probablemente la hinchazón de arcillas es el mecanismo de cambio dimensional más frecuente en rocas con altos porcentajes de este mineral (>10%) en sus versiones mineralógicas más hinchables. Pero incluso en estos casos hay mecanismos de presión osmótica asociados a las arcillas que se solapan con otros del mismo tipo que suceden en poros (con tamaños entre 0,1 y 1 micra) sin concurrencia de los minerales arcillosos. Este mecanismo es muy activo/potente y sufre cambios de intensidad y de sentido de cambio (expansión o retracción) en función de los cationes presentes por mecanismo mal conocidos e impredecibles en el estado actual de conocimiento. La presión de disociación (“*disjoining pressure*”) es otro mecanismo factible desde el punto de la física de superficies, pero en rocas no se han aportado casos bien demostrados de su presencia/actuación.

Revisaremos ahora el fenómeno desde el punto de vista de nuestras aportaciones en el estudio de la Caliza Campanil o Caliza del Páramo que presenta un fenómeno importante de cambio dimensional al tiempo que supone un material ampliamente empleado en el patrimonio de Aragón, Navarra, La Rioja y Castilla-León. Hay alguna litología más que presenta este comportamiento (Gisbert et al 2017 p. 200).

Patologías de la “Caliza del Páramo”

Entre 2005 y 2010, caracterizamos una patología que denominamos “Expansión por Secado (EPS)”, en la “Caliza del Páramo” (también “Caliza Campanil”, Piedra de Tudela, Piedra de Briviesca ...) empleada en la Catedral de Tudela (Navarra, España), esta patología genera efectos devastadores en la piedra por su intensidad y rapidez (Arbotante 2009). En Buj et al 2010 p. 201 establecimos que el EPS se produjo por expansión de la piedra en presencia de sales de magnesio actuando sobre la roca. El análisis porosimétrico mostró que el 99% de los poros estaban en el rango de 1 a 0,1 μm . El mecanismo de actuación de la patología se reprodujo en el laboratorio utilizando sulfato de magnesio y tiempos/temperaturas/humedades similares a las del edificio. (Figura 10a). En la reproducción experimental empleamos agua líquida con sulfato magnésico y en un experimento sobre probetas se midió la intensidad de la expansión mientras que en un ensayo de cristalización de sales (Figura 11) se reprodujeron las morfologías de deterioro presentes en la catedral. La expansión de la roca

alcanzó 1,7 mm/m pero en un 60% este cambio dimensional era irreversible y tras varios ciclos la piedra estallaba. (Figura 10b)

En la Catedral de Tudela, tras reparar las filtraciones y en un contexto sin aporte de agua líquida, la patología seguía actuando. Era evidente que la humedad que activaba el proceso provenía del aire. En el contexto de otro trabajo de restauración (GISBERT J., GALARRETA S. 2016) centrado en la Catedral de Burgos (la roca es “piedra de Briviesca”, con idéntica textura, edad y composición que la “piedra de Tudela” ambas calizas del Páramo), afectada por la misma patología, medimos las dilataciones y roturas del material reproducido experimentalmente a través de cambios en la humedad del aire en tiempos y temperaturas reales. Realizamos un secado progresivo de un fragmento de roca de la catedral de Burgos, durante 3 meses, se introdujo en una atmósfera de 95% de humedad relativa (RH), hubo dos expansiones abruptas de 6 mm / m a 15 y 90 horas de permanencia.

En estas reproducciones del mecanismo en el laboratorio con rocas de Tudela y Burgos, el experimento fue exitoso cuando se utilizaron piedras del monumento, pero fracasó cuando se utilizaron rocas frescas de cantera a pesar de la gran cantidad de ejemplares ensayados y el cuidadoso análisis realizado para asegurar que los litotipos eran idénticas a las de las catedrales (BUJ et al 2010; ARBOTANTE 2014, GISBERT J., GALARRETA S. 2016).

Los flujos de vapor de agua

En la Catedral de Tudela y con ayuda del personal del Museo adyacente a la iglesia medimos las caídas (en gramos de roca por m^2 y día) con recogidas diarias durante 9 meses al tiempo que medimos temperatura y HR en el interior y en el exterior de la iglesia (Figura 12). El resultado evidenciaba que la inversión en la dirección del flujo de vapor de agua a través de los muros era el principal activador de la rotura y caída de fragmentos. Esta se producía en primavera y otoño cuando la HR en la catedral era mayor que al exterior por el día y por la noche se invertía la situación. Contrariamente, en verano las 24 h (la mayor parte de los días) era mayor la humedad relativa en el interior y en invierno teníamos las 24h. con la situación contraria. El problema es grave pues se detectaron caídas de hasta 38 gr./ m^2 /día (Figura 12).

En esta situación es totalmente desaconsejable la calefacción invernal, al menos sin un estricto control ambiental.

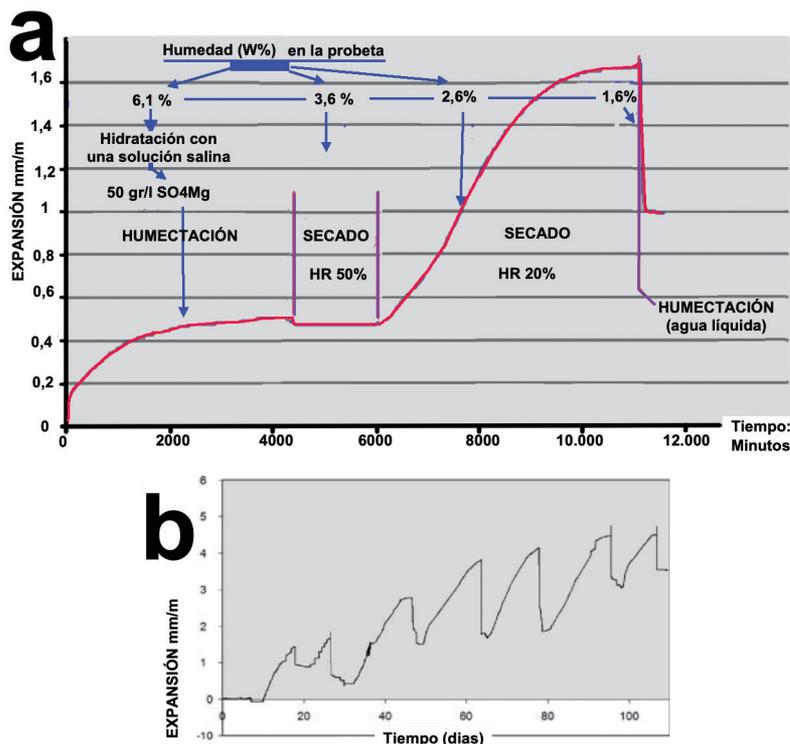


Figura 10. Reproducción experimental cuantitativa de la patología EPS

- a. Gráfica de la expansión hídrica de una probeta esbelta (tallada en dirección perpendicular a la estratificación) al humedecerse con una solución de sulfato magnésico. Hasta los 4200 minutos esta sumergida. De 4200 a 6000 minutos seca en atmósfera del 50% de humedad y de 6000 a 11.200 minutos se fuerza el secado en una atmósfera del 20% de humedad
- b. Acumulación de la expansión –parte de ella irreversible– cuando realizamos varios ciclos seguidos.

Modificado de ARBOTANTE 2003 y GIBBERT Y GALARRETA 2016

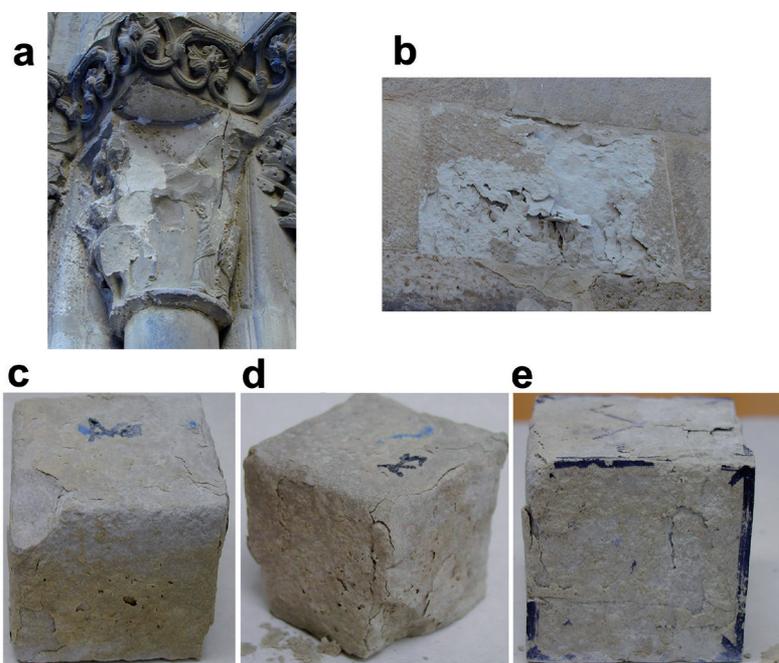


Figura 11. Comparación entre la morfología real de la patología EPS (Catedral de Tudela) y la reproducción cualitativa de la misma en el laboratorio.

- a. Deterioro de un capitel en la fachada W
- b. Deterioros en el exterior de la fachada Norte.
- b, c y e. Probetas de caliza Campanil obtenidas de un sillar antiguo de la catedral y sometidas a 4 ciclos de cristalización de sales con sulfato magnésico.

Nótese la exacta reproducción en la fisuración de toda la pieza y de las roturas en las esquinas. En la descamación la similitud es menor pues en las probetas son desprendimientos peliculares de 1-2 mm de grosor (algo más delgados que en la catedral) pero poseen bordes afilados al igual que en situaciones reales. Modificado de ARBOTANTE 2003

EVOLUCIÓN TEMPORAL DE LA HUMEDAD RELATIVA HR%

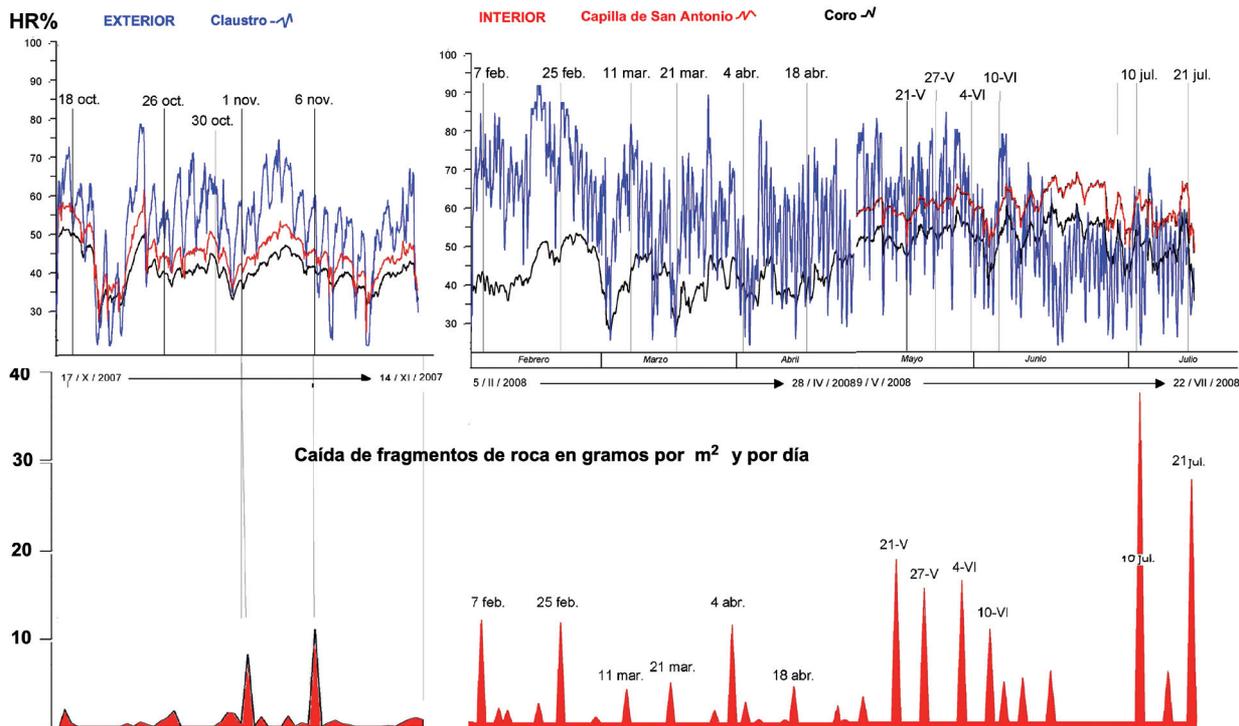


Figura 12. Gráfico de variación de humedad relativa dentro y fuera de la Catedral de Tudela con datos de avance de la patología EPS.

Las líneas de la parte superior indican la humedad relativa en el interior y exterior de la catedral. La gráfica inferior indica la caída de fragmentos de roca (por acción de la patología EPS). Nótese que en ocasiones pueden alcanzar 38 gr./m²/día.

Del análisis de la gráfica se deduce que las máximas caídas se producen cuando el flujo de vapor de agua a través de los paramentos arquitectónicos se invierte de la noche al día. Este fenómeno se produce preferentemente en otoño y primavera y parece ser que es el que controla la activación de la patología EPS. El control ambiental del interior de la iglesia podría, sin duda, ponerle freno. Modificado de ARBOTANTE 2007

Papel de las sales

En los edificios estudiados siempre hay una paragénesis compleja de una gran cantidad de sales. Sin embargo, se pudo identificar que para que ocurra la patología EPS, la relación entre el Mg y otros cationes en el grupo salino que impregna la roca debe ser mayor que 0,1; en otras palabras, el magnesio ha de ser el 10% de todo el contenido catiónico o superior. (ARBOTANTE 2009).

Otros científicos han documentado este fenómeno en sistemas contaminados con soluciones salinas de cloruro de sodio, sulfato de magnesio y nitrato de calcio (RUEDRICH et al 2007, SNETHLAGE et al 1997). Además, BALBONI et al 2010, p.1470, utilizaron sulfato de magnesio, concluyendo que las soluciones diluidas de sulfato de magnesio producen más expansión que las soluciones concentradas; este fenómeno es ubicuo en la patología EPS que se desata con concentraciones bajas de Mg. En todos los casos, estos autores atribuyen el daño por expansión

a la cristalización de fases salinas mientras que nosotros lo explicamos por presión osmótica inducida por el tamaño del sistema poroso.

Realizamos nosotros experimentos de expansión con diferentes sales y constatamos que el nitrato de magnesio podía tener más actividad expansiva que el sulfato (Arbotante 2003 pag 93); a pesar de ello, no podemos generalizar resultados pues fue un único experimento con cuatro probetas para cada tipo de sal y la variabilidad era muy grande.

Hay que señalar el caso de la arenisca Sander Schilf estudiada por SNETHLAGE R., WENDLER E (1997). Tras someter a parte de las probetas a una salinización con cloruro sódico, comprobaron que las probetas sin sal expanden al humectarse higroscópicamente y se contrae al secarse mientras que las probetas saladas hacen lo contrario (expandiendo hasta 0,5 mm/m). Además, en la probeta salada se produce una cierta tasa de expansión acumulada irreversible tal como también nos sucedía a nosotros (Figura 10b).

Se ha documentado este mismo comportamiento con otros contenidos salinos (WENDLER E., RÜCKERT-THÜMLING R. (1993).

Anisotropía de la expansión hídrica e higroscópica

Las rocas estudiadas presentan una expansión hídrica (en ausencia de sales) que oscila entre 0,2 y 0,6 mm/m, cuantitativamente presentan una altísima variabilidad (coeficientes de variación entre el 70 y el 200% según bloques). Por contra, el sistema poroso (medido por los parámetros hídricos de la roca, absorción y succión) presenta una variabilidad 10 veces menor, lo que le confiere un carácter “anómalo” al fenómeno. En cuanto a la dirección de máxima expansión, los sillares del monumento son relativamente isotropos, entendiéndose por tal que, en probetas de un mismo bloque, el máximo de expansión puede encontrarse en cualquiera de las tres direcciones (X, Y, Z). Los bloques de cantera son más anisotropos presentando en la mayoría de los casos máximos de expansión en la dirección perpendicular al estrato. Este comportamiento puede estar relacionado con la materia orgánica y su oxidación; en cantera este último proceso no se ha producido mientras que en el material envejecido en el edificio sí. Sobre todo en piezas con talla escultórica, la oxidación no tiene porqué seguir pautas relacionadas con la estratificación sino más irregulares; lo más lógico es que el oxígeno entre preferentemente en la roca según la superficie irregular de la pieza artística. Además, la alta variabilidad también puede estar originada en la distribución irregular de la materia orgánica en las rocas, fenómeno que no sucede con las otras fases minerales presentes.

Variabilidad y comportamiento contradictorio entre probetas semejantes

Este fenómeno está ligado a la humectación higroscópica, ya que todas las rocas analizadas solo presentaban la “anomalía” en las variaciones de humedad a partir de variaciones en la humedad relativa del aire; sumergidas en agua líquida la expansión hídrica presenta un comportamiento mucho más regular y ajustado a lo esperado.

Uno de los fenómenos más desconcertantes es la oscilación del cambio dimensional durante un proceso continuo de humectación (o de secado). Este fenómeno lo hemos caracterizado tanto en piezas histórico-artísticas con tiempos prolongados (4 meses; Figura 13a) como en probetas de laboratorio (Figura 13b). En conjuntos

grandes de probetas hemos documentado alterancias diferentes según diferentes probetas, así los comportamientos encontrados fueron: (Figura 13c).

- a. Expansión higroscópica normal (29,5% de los casos): a medida que aumenta la adsorción de agua, la expansión se produce en ambas direcciones. No hay anisotropía en las muestras analizadas.
- b. Contracción – Expansión (29,5% de los casos): A niveles bajos de humedad se produce una contracción y, posteriormente, una expansión. El fenómeno es más pronunciado en dirección perpendicular a al estrato.
- c. Alternancia con expansión final (41% del total de los casos): Las probetas talladas perpendicularmente a la estratificación (42% del subconjunto) se expanden con humedades de 50% y 98% y se contraen con 80%. Los especímenes tallados en paralelo a la estratificación (58% del subconjunto) tienen un comportamiento inverso (expansión con humedad del 80% y contracción con 50 y 98% de HR).

Las presiones osmóticas pueden ser positivas o negativas y generar contracciones en el segundo caso. La oscilación de episodios de expansión con otros de contracción es probablemente resultado de una reestructuración de las tensiones osmóticas derivadas de la pérdida de agua. Cuando la roca está secando, expulsa vapor de agua al exterior. Este flujo produce una zonación de contenido hídrico en el interior del material que debe provocar presiones de vapor que se desplazan en la roca (en el proceso de secado, la zona más interior siempre conserva más tiempo la humedad inicial). Como parece evidente, esa reorganización tensional supone pasos alternantes de presiones expansivas a otras de contracción/pérdida volumétrica.

El mecanismo citado en el párrafo anterior muy probablemente está relacionado con el incremento del deterioro producido por los cambios de dirección en el flujo de vapor de agua en los muros de los paramentos pétreos (Figura 12). Su mejor comprensión puede sugerirnos medidas eficaces para la conservación preventiva.

Los comportamientos diferenciales en las probetas son probablemente resultado del diferente contenido/distribución/oxidación de la materia orgánica y también del diferente estadio tensional del que arranque el ensayo y que no podemos conocer al no tener un modelo de cómo se crea y modifica el citado “estado tensional”. De nuevo estos comportamientos podrían estar relacionados con la materia orgánica, sus distintos grados de hidratación, su variación en la distribución en la roca y su oxidación.

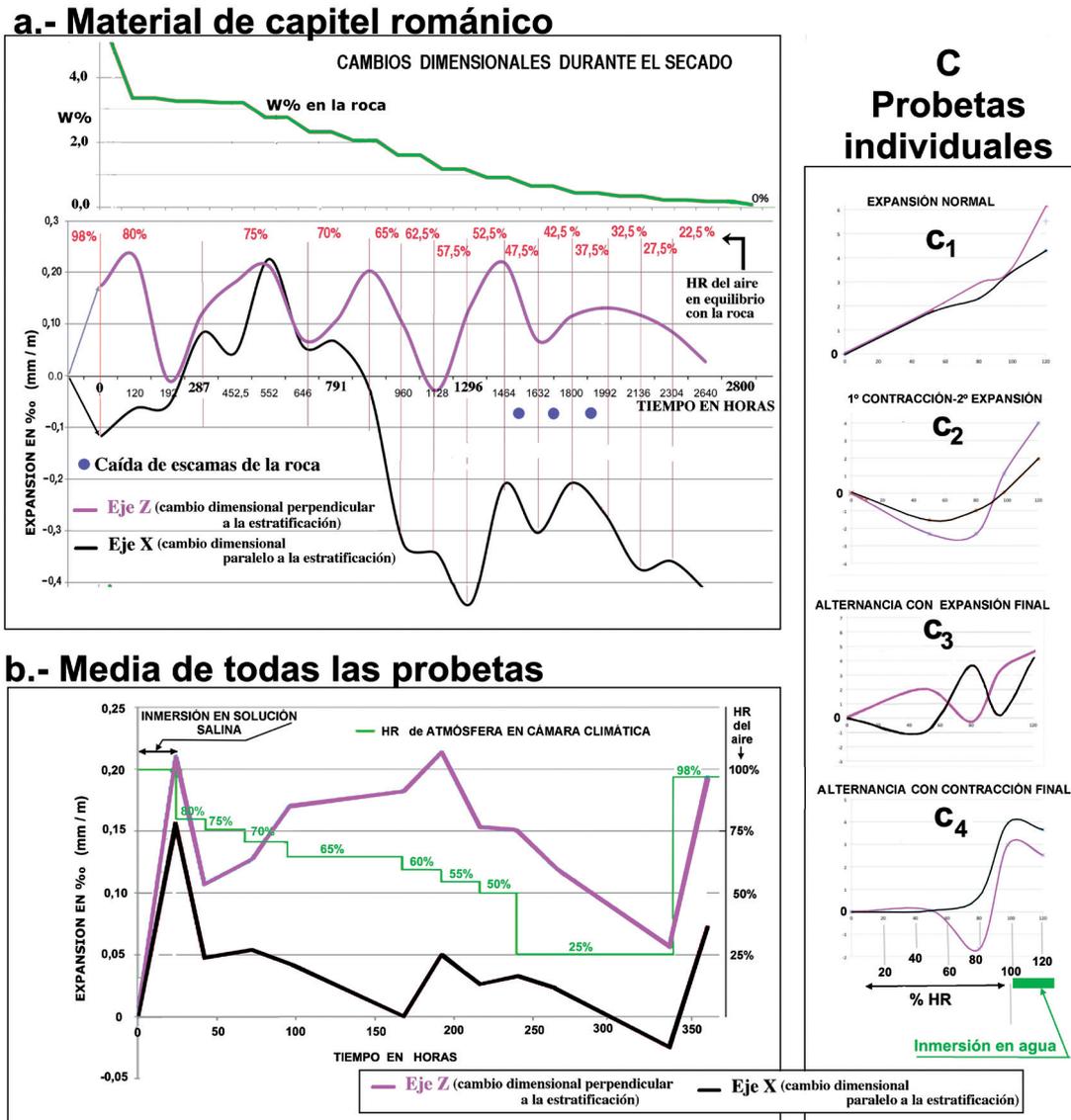


Figura 13. Comportamiento higroscópico versus cambio dimensional en de piezas histórico artísticas y probetas.

- a. Talla histórico artística del claustro de Tudela monitorizada durante 117 días durante un proceso de secado muy lento. Los dos fenómenos más sorprendentes son: (A) Los movimientos alternantes de expansión - retracción (B) El mayor cambio dimensional se produce en la dirección paralela a la estratificación y (C) El mayor cambio dimensional es previo al secado más extremo.
 - b. Valores promedio de la expansión de 30 probetas de Piedra de Briviesca tras su inmersión en una solución salina semejante a la identificada en el trasaltar de la Catedral de Burgos, posterior secado y exposición final a una atmósfera del 98% de HR. El proceso se realizó durante 15 días. El análisis del comportamiento individual (c) indica que los valores promedio no informan sobre algunos comportamientos reales.
 - c. Comportamiento de probetas individuales (21 en total) procedentes de piedra de Tudela (Navarra, 8 probetas) y piedra de Briviesca (Burgos, 13 probetas). Se parte de probetas secas y se mide al cambio dimensional higroscópico después de exponerlas a humedades crecientes. La penúltima medida es la de atmósfera al 98% y la última es la expansión al sumergirlas en agua líquida.
 - c1. Expansión "normal"
 - c2.-Contracción y posterior expansión
 - c3.-Alternancia (de sentido contrario según la dirección) y expansión final
 - c4.-Alternancia (contracción-expansión) y contracción final.
- Modificado de GISBERT y GALARRETA 2016.

Papel de la materia orgánica

Todos los autores que han tratado el cambio dimensional obvian la posibilidad de que la materia orgánica este implicada. Incluso RUEDRICH J., SIEGESMUND S 2007 p. 233, cuando estiman el porcentaje de arcillas hinchables con el CEC (capacidad de intercambio catiónico) olvidan que en los protocolos de edafología los valores de CEC se atribuyen tanto a cationes en arcillas expansiva y como a cationes en materia orgánica.

Además, la importancia de la materia orgánica en las rocas esta infravalorada por otro hecho derivado de las densidades relativas. Normalmente la proporción de un componente en la roca se da por su porcentaje en peso. Si en una roca con densidad aparente de 2,5 gr./cm³ decimos que hay un porcentaje en peso de 3% de calcita (densidad 2,66), el porcentaje de este mineral en volumen será del orden de 2,8%. Contrariamente un 3% de materia orgánica en peso (densidad de 0,8 a 1) puede suponer un 9% en volumen. Estos porcentajes tan grandes de volumen ocupado por materia orgánica son sin duda muy relevantes en la evolución del sistema poroso de la roca, pero la expresión de los contenidos en forma de peso, contribuyen a minimizar la importancia del componente.

No existe bibliografía sobre el comportamiento de la materia orgánica como inductora de presión osmótica en rocas (en nuestro caso probablemente geles de alginato, ya que la Piedra de Briviesca y la Piedra de Tudela son calizas que contienen gran cantidad de algas carofitas). El proceso probablemente sea complejo, variará según la cantidad y el tipo de cationes metálicos y el tipo de materia orgánica. A esto hay que añadirle las dificultades para realizar una analítica de los componentes originales de la materia orgánica en rocas. En nuestro caso sólo conseguimos que nos analizaran la materia orgánica por pirólisis (GISBERT et al 2017 p. 201) ya que una analítica de productos orgánicos originales es un trabajo de investigación y ningún laboratorio lo hace de forma rutinaria. Pero los datos de pirólisis no dan la información necesaria para poder caracterizar el proceso.

En nuestra opinión, en el caso de la caliza Campanil, los cambios dimensionales oscilantes provocados por la humedad del aire podrían ser el resultado de un "hinchamiento osmótico", en este caso controlado por materia orgánica o por su oxidación, al generar poros del tamaño apropiado para generar esas presiones tal como demostramos en GISBERT et AL 2017 al oxidar las probetas con ozono. Una vez que demostramos ese primer papel relevante de la materia orgánica, no es posible descartar su papel directo en la generación de "hinchazón osmótica" debido a las conocidas propiedades osmóticas de los geles orgánicos.

Este mecanismo también explica por qué la patología EPS se reproduce con extraordinaria facilidad cuando se aplica a sillares en el monumento, pero es casi imposible de reproducir en piedra de cantera. En la Figura 14 sintetizamos conceptualmente la evolución temporal del comportamiento en la caliza campanil.

RECAPITULACIÓN: CAMBIO DIMENSIONAL LIGADO A CAMBIOS DE HUMEDAD DEL MATERIAL

La caracterización del material debe hacer especial atención en la cantidad y tipo de materia orgánica además de a los minerales arcillosos hinchables y al sistema poroso. También debe ensayarse material antiguo junto a material "fresco" de cantera y compara los contenidos de materia orgánica e hinchabilidad de arcillas en ambos tipos de muestras.

Hay que estudiar casos reales y a nivel macroscópico (edificio y paramentos arquitectónicos). En su día propusimos monitorizar la catedral de Tudela con un sistema sónico que capturara selectivamente las frecuencias del crujido de las lascas al romperse y caer. Este registro suministraría una información a tiempo real del deterioro que podría cotejarse con los datos de humedad y temperatura.

Hay que potenciar la cultura del control ambiental, los edificios emblemáticos deben estar monitorizados y debe existir un protocolo sobre las condiciones de humedad y temperatura saludables y las, por contrario, que hay que evitar. Aquí hemos citado unas catedrales concretas del Norte de la península con caídas continuas de fragmentos de rocas, no obstante, en el resto de la península hemos detectado otras muchas con redes/mallas (Catedral de Cádiz p.ej.) para evitar que los fragmentos desprendidos impacten sobre los visitantes. El problema es generalizado y deberían implementarse soluciones mejores que las redes/mallas.

Para conseguir avanzar en la comprensión del fenómeno sería necesario:

- a. Estudiar más casos concretos documentando el proceso a escala micro, meso y macroscópica
- b. Trabajar en conjunto investigadores en petrología y científicos físico – químicos en la caracterización de los fenómenos ultramicroscópicos en el sistema poroso y la influencia en su desarrollo de aniones y cationes salinos en diferentes concentraciones.
- c. Generalizar el uso del ensayo de pandeo de Jiménez González (2008) en los estudios mesoscópicos

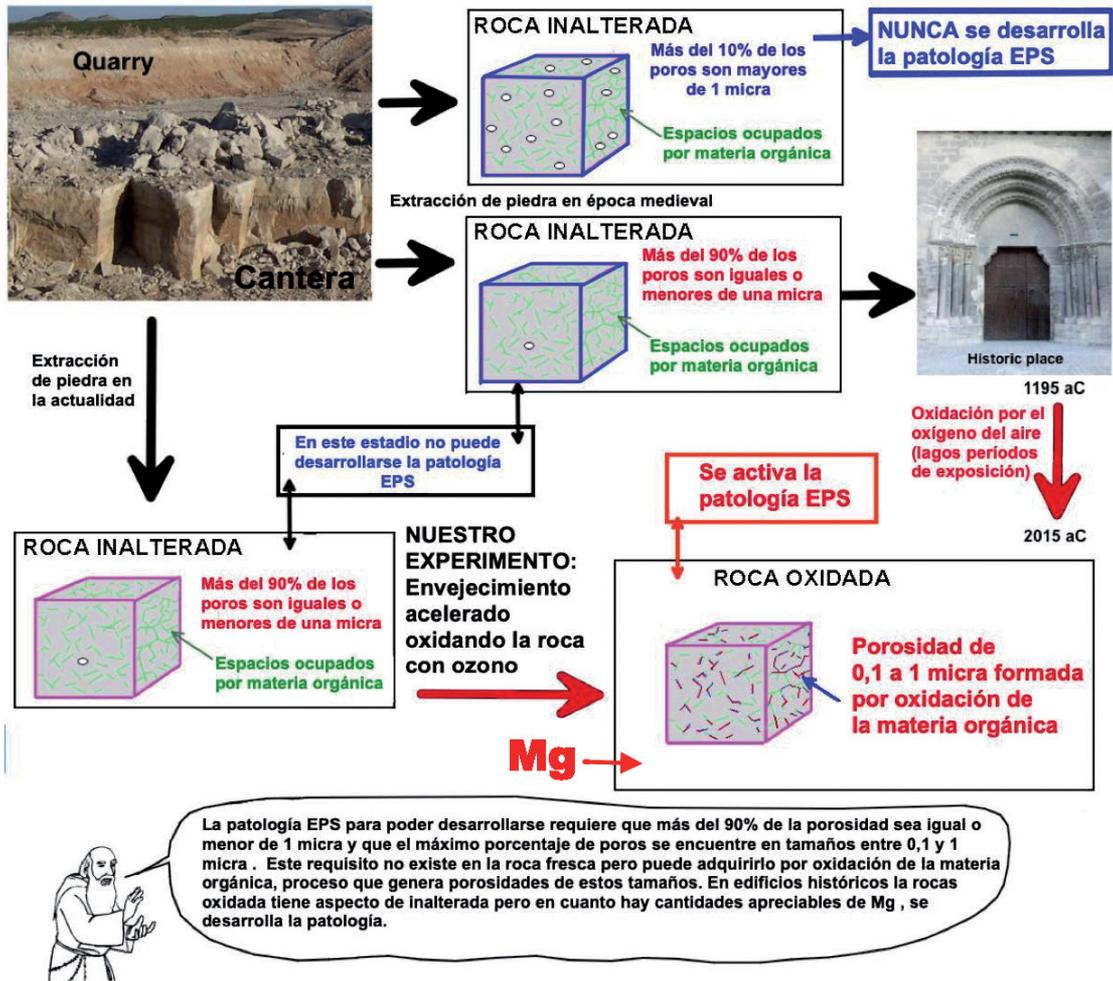


Figura 14. Modelo de comportamiento de la Caliza del Páramo.

La Caliza del Páramo (también caliza Campanil, Piedra de Tudela, Piedra de Briviesca) tiene comportamiento muy diferentes recién extraída de cantera y después de cientos de años de puesta en obra (aunque su aspecto físico no indique deterioro). Modificado de GISBERT et Al 2017

- d. Generalizar las medidas de superficies porosas ultramicroscópicas a través de ensayos de calor de hidratación, toda vez que los resultados por ensayo por fisiorción son poco significativos.

En el caso de la Caliza Campanil de Tudela y Burgos se podrían estudiar mecanismos de remediación buscando un aceite incoloro que por su viscosidad penetre preferentemente en los poros de 0,1 a 1 micras para sellarlos. Si este aceite pudiera, a posteriori, solidificarse sería un tratamiento relativamente adecuado, al menos en teoría. Obviamente el primer paso es ejecutar esta propuesta sobre probetas de laboratorio. Quedaría pendiente evaluar, en los experimentos de la prueba, si con el sellado del sistema poroso se anula la acción osmótica del magnesio sobre el que, en principio, no proponemos ningún método de remoción.

BIBLIOGRAFÍA

ARBOTANTE (Equipo) “Asesoramiento técnico de morteros y humedades en la bóveda Regina Martyrum” Informe técnico al IPCE. 2002, pp. 184.

ARBOTANTE (Equipo) “El deterioro de la piedra en la catedral de Tudela: Caracterización del problema y propuestas de salvaguarda”. Informe a Príncipe de Viana. Gobierno de Navarra 2003, pp. 114.

ARBOTANTE “Estudio de materiales constructivos y patologías asociadas en la iglesia parroquial de Falces (Navarra)”. Informe al Arzobispado de Pamplona –Tudela 2006, pp. 98.

ARBOTANTE (Equipo) “Estudio de las portadas y el claustro de la Catedral de Tudela para su adecuada limpieza y conservación” Informe a Príncipe de Viana. Gobierno de Navarra 2007, pp. 214.

ARBOTANTE (Equipo) “Síntesis de los estudios realizados en la Catedral de Tudela en el período

- 2003-2008". Informe a la Institución Príncipe de Viana (Navarra) 2009, pp. 22.
- ARBOTANTE (Equipo) "Desalación y estudio de materiales de tres paños de fachada de ladrillos en la Catedral de San Salvador (La Seo) Zaragoza". Informe a Construcciones Rubio Morte 2010, pp. 128.
- ARBOTANTE (Equipo) "Trabajos de evaluación de sales y humedades de las cubiertas de la tribuna del triforio de la catedral de Santiago de Compostela". Informe a Conselleria de Cultura y Turismo. Xunta de Galicia 2011 pp. 224.
- ARBOTANTE (Equipo) "Pruebas de laboratorio y cartografía de sales de los relieves de la girola de la Catedral de Burgos". Informe a la Consejería de cultura (Servicio de Restauración) Memoria técnica y mejoras 2014 pp. 221.
- ARNOLD A., ZEHNDER K. "Crystallization and habit of salt efflorescences on walls II" *Proceedings of the 5th Int'l Congress on Deterioration and Conservation of Stone*. Félix G ed. Presses Romandes, Lausanne, 1985 pp. 269-277.
- GISBERT AGUILAR J., FRANCO B., MATEOS I., NAVARRO P. "Deterioro de los materiales pétreos por sales: Cinética del proceso, cartografía y métodos de extracción" in *Libro de Actas I Congreso de Conservación – Restauración GEIIC. Ed. GEIIC Valencia* Noviembre 2002 pp. 287-294.
- BALBONI E., ESPINOSA-MARZAL RM., DOEHNE E., SCHERER G., WLBONI E. "Can drying and re-wetting of magnesium sulfate salts lead to damage of stone?" *Environ Earth Sci*, 2011, 63 pp. 1463-1473.
- BLANCO M., COLUCCI MF., GISBERT J., LÓPEZ P. "Protocolo para establecer la conductividad base de un material" in *Actas del II Congreso de Investigación en Conservación – Restauración del Patrimonio Cultural* ed. GEIIC Barcelona Abstracts (2) 2005 pp. 50-52.
- BLANCO M., COLUCCI MF., GISBERT J. "Modelo de distribución de las sales en materiales pétreos porosos" in *Libro de Actas del X Simposio sobre Centros Históricos y Patrimonio Cultural de Canarias* ed. CICOP 2005 pp. 60-67.
- BLANCO M., COLUCCI MF., FRANCO B., GISBERT J., LOPEZ P., SANCHEZ A. "I Sali Negli Interventi di Restauro: Cartografía e Diagnostica" in *Le Risorse Lapidiee dall'antichità ad oggi in Area Mediterranea* eds. Vanni Badino y Giuseppe Baldassarre Ed. Atti del convegno Canosa di Puglia (Bari) 2006 pp. 123-128.
- BLANCO M., COLUCCI MF., GISBERT J. "Modelo de movilización de sales en materiales pétreos porosos: Un caso de desalación" *Libro de Actas del X Simposio sobre Centros Históricos y Patrimonio Cultural de Canarias* ed. CICOP 2005 pp. 135-139.
- BLANCO M., BUJ O., COLUCCI MF., GISBERT AGUILAR J., P. LÓPEZ P., B. FRANCO B., MATEOS I., NAVARRO P. "Estudio y cartografía de sales en paramentos pétreos: Innovaciones tecnológicas con este propósito". *La Ciencia y el Arte n°2* Ministerio de Cultura 2010 pp. 162-170.
- BODINE MW., JONES BF. *The Salt Norm: Chemical-Mineralogical Characterization of Natural Waters* ed. US Geological Survey. Water Resources Investigation Report 86 1998, pp. 1296.
- BUJ O., GISBERT AGUILAR J., FRANCO B., MATEOS I., BAULUZ B. Decay of the Campanile limestone used as building material in Tudela Cathedral (Navarra, Spain) *Geological Society*, 2010, 331 pp. 195-202.
- DOEHNE E. Salt weathering: a selective review. *Geological Society* 2002, 205 pp. 51-64.
- GISBERT J., FRANCO B., COLUCCI M. F., MATEOS I., NAVARRO P., BLANCO M., BUJ O. "Salt crystallization in the Goya's frescos (Zaragoza, Spain): features, desalination and restoration criterio" *Salt weathering on buildings and stone sculptures, Copenhagen, Dinamarca, Proceedings from International Conference.*, 2008 pp. 229-236.
- GISBERT AGUILAR J., FRANCO B., MATEOS I., NAVARRO P., LOPEZ P. (b) "Evaluación del contenido y distribución de sales en las pinturas murales de Goya en la bóveda "Regina Martirum" del Pilar de Zaragoza". *Revista del Instituto del Patrimonio Cultural de España. Ministerio de Cultura Bienes Culturales*, n° 8, "Ciencias Aplicadas al Patrimonio", 2008 pp. 183-195.
- GISBERT J., GALARRETA S. "Experimental modelling of the pathology that affects the Burgos Cathedral "Trasaltar": Expansion/breakness by changes in humidity of air in presence of magnesium salts" *REHABEND 2016 Abstract Books* 2016 pp. 459-465.
- GISBERT J., BUJ O., BAULUZ B., PEDDIS F., CUCURU F. Deterioration caused by dimensional change in stone (EDB pathology): the role of the organic matter-pore network-salt combination. *Journal of Cultural heritage*. 2017, 34 pp. 198-207.
- GISBERT AGUILAR J. Poultrices generated mechanically with compressed air: "Gunpoint mix system". Characterization and properties. Comparison with "handmade" poultrices. (*en preparación*) 2022.
- JIMENEZ GONZALEZ I. "Efecto de los ciclos de humedad-sequedad en el deterioro de rocas ornamentales que contienen minerales de la arcilla". Fac de Bellas Artes Dpo de Escultura Tesis doctoral Universidad de Granada 2008 pp. 242.
- LARSEN PK. The Development and Testing of a Salt Extracting Mortar. *Internationale Zeitschrift für Bauinstandsetzen und Baudenkmalpflege. International Journal for Restoration of Buildings and Monuments*, 2001, 7, pp. 79-80.
- NUNES C, AGUILAR SANCHEZ AM., GODTS S., GULOTTA D., IOANNOU I., LUBELI B., MENENDEZ B., SHAHIDZADEH N., SLIZKOVA Z.,

- THEODORIDOU M. "Experimental research on salt contamination procedures and methods for assessment of the salt distribution" *Construction and Building Materials* 2021, pp. 98-114.
- McCABE S., SMITH BJ., McALISTER JJ., GOMEZ-HERAS M., McALLISTER D., WARKE PA., CURRAN JM., BASHEER PAM. Changing climate, changing process: implications for salt transportation and weathering within building sandstones in the UK *Environ Earth Sci.* 2013, 69, pp. 1225–1235.
- MIRWALD PW. Physikalische Eigenschaften der Gesteine. *Naturwerkstein und Umweltschutz in der Denkmalpflege*, Ebner, Ulm 1997, 84, pp. 284–308.
- RODRIGUEZ C., HANSEN E., SEBASTIAN E., GINELL W. *The role of clays in the decay of ancient Egyptian limestone sculptures*. J. Am. Inst. Cons. 1997, 36, pp.151–163.
- RUEDRICH J., SIEGSMUND S. Salt and Ice crystallization in porous sandstones. *Environmental Earth Sciences* 2007, 52(2), pp. 225-249.
- RUEDRICH J., BARTELTSEN T., DOHRMANN R., SIEGSMUND S. Moisture expansion as a deterioration factor for sandstone used in buildings. *Environ Earth Sci.* 2011, 63, pp. 1545-1564.
- SEBASTIAN E., CULTRONE G., BENAVENTE D., LINARES FERNANDEZ L., ELERT K., RODRIGUEZ-NAVARRO C. "Swelling damage in clay-rich sandstones used in the church of San Mateo in Tarifa (Spain)". *Journal of Cultural Heritage* 2008, 9, pp. 66 –76.
- SIEDEL H. Historic Building Stones and Flooding: Changes of Physical Properties due to Water Saturation *Journal of performance of Constructed Facilities* 2010, 24(5), pp. 452-461.
- SNETHLAGE R., WENDLER E. Moisture cycles and sandstone degradation. In: *Saving our architectural heritage: conservation of historic stone structures*. Baer NS, Snethlage R (eds) Wiley, Chichester, 1997 pp. 7–24.
- STEIGER M., CHAROLA AE., STERFLINGER K. Weathering and Deterioration *Stone in Architecture*. in SIEGSMUND S. and SNETHLAGE R (eds.) Springer 4th Edition 2019. pp 227-316.
- WEDEKIND W., LOPEZ-DONCEL R., DOHRMANN R., KOCHER M., SIEGSMUND S. Weathering of volcanic tuff rocks caused by moisture expansion *Environ Earth Sci* 2013, 69, pp.1203–1224.
- WEIMAN MB. *Hygrische Eigenschaften von Polymerbeton im Vergleich zu porösen mineralischen Werkstoffen im Bauwesen*. Thesis, ed Technical University, Zurich, 2001, 32, pp. 149.
- WENDLER E., RÜCKERT-THÜMLING R. Gefügesträngendes Verformungsverhalten bei Salzbe-frachteten Sandsteinen unter hygrischer Wechselbeanspruchung. In *Werkstoffwissenschaften und Bausanierung, Kontakt und Studium*, : Witmann FH (ed) Expert Verlag, Ehningen bei Böblingen, 1993, 3, pp. 11818–11830.