

INFORME TÉCNICO-CIENTÍFICO

**ESTUDIO DE LA EFICACIA DE UN
TRATAMIENTO DE BIO-CONSOLIDACIÓN EN
LAS COLUMNAS DEL PATIO DE LOS LEONES
DE LA ALHAMBRA, GRANADA**

Granada, 29 de Septiembre del 2017

ÍNDICE

I. INTRODUCCIÓN

II. OBJETIVOS

III. DESCRIPCIÓN DE LAS MUESTRAS Y TÉCNICAS DE ANÁLISIS

IV. INTERPRETACIÓN DE LOS RESULTADOS

V. DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS

VI. CONCLUSIONES

ESTUDIO DE LA EFICACIA DE UN TRATAMIENTO DE BIO- CONSOLIDACIÓN EN LAS COLUMNAS DEL PATIO DE LOS LEONES DE LA ALHAMBRA, GRANADA

I. INTRODUCCIÓN

En este informe se presentan los resultados obtenidos a partir de los análisis realizados sobre 5 muestras de mármol que han sido tomadas por la restauradora Dña. Elena Correa bajo las indicaciones de Tesela SL, por petición del cliente KBYO-biological.

II. OBJETIVOS

Realizar el estudio mineralógico, morfológico y textural de las muestras para evaluar la eficacia y profundidad del tratamiento de consolidación, mediante las siguientes técnicas analíticas:

- Microscopía óptica en luz transmitida y reflejada (MO): observación de las muestras previa al estudio mediante SEM.
- Microscopía electrónica de barrido de alta resolución (HRSEM): observación de texturas e identificación de las fases minerales según su morfología.
- Microanálisis cualitativo por energía dispersiva de rayos X (EDX): identificación de la composición elemental de las fases observadas al SEM en las distintas capas.
- Espectrómetro RAMAN acoplado a un microscopio electrónico de barrido de presión variable (VPSEM): estudio morfológico y químico para distinguir entre polimorfos del carbonato cálcico.
- Difracción de Rayos X (DRX): identificación de fases minerales y polimorfos del carbonato cálcico.

III. DESCRIPCIÓN DE LAS MUESTRAS Y TÉCNICAS DE ANÁLISIS

La descripción de las muestras se detalla en la siguiente tabla. Para cada muestra se indican su nombre, tipo y sitio donde se tomó (ver fotografías en ANEXO I), su estado cuando se muestreó, la preparación y los análisis realizados por TESELA.

Nombre muestra (Ref. de TESELA)	Tipo de muestra (Ref. de TESELA)	Lugar de la toma (Ref. de TESELA)	Tipo de aplicación (Ref. de Elena Correa)	Estado de la muestra (Ref. de TESELA)	Preparación de la muestra	Análisis realizados
1A	marmol	Zona interior debajo de pátina	Columna en la que se aplicó el tratamiento con papeta	Fragmentos	Molienda; metalización	HRSEM; VPSEM-RAMAN ⁱ ; DRX ⁱ
1B	marmol y pátina	Zona exterior e interior	Columna en la que se aplicó el tratamiento con papeta	Fragmento	Lámina delgado-pulida; metalización	MO; HRSEM-EDX; VPSEM-RAMAN ⁱ
2A	marmol	Zona interior debajo de pátina	Columna en la que se aplicó el tratamiento con pulverización	Fragmentos	Molienda; metalización	DRX; HRSEM; DRX ⁱ
2B	marmol y pátina	Zona exterior e interior	Columna en la que se aplicó el tratamiento con pulverización	Fragmento	Lámina delgado-pulida; metalización	MO; HRSEM-EDX
3A	marmol	Zona interior debajo de pátina	Columna sin tratamiento	Fragmentos	Metalización	HRSEM

Tabla 1. Relación de las muestras en la que se detalla su nombre, el tipo de muestra, el lugar de la toma, el tipo de aplicación y su estado cuando se muestreó, la preparación y la analítica que se le ha realizado. Las siglas se refieren a MO: Microscopía Óptica; HRSEM-EDX: Microscopía electrónica de barrido de alta resolución con microanálisis de rayos-X; VPSEM-RAMAN: Microscopía electrónica de barrido de presión variable con espectrometría Raman; DRX: Difracción de rayos-X.

Las diferentes técnicas de análisis utilizadas en éste informe han sido llevadas a cabo con los siguientes equipos:

El estudio mediante Microscopía Óptica (MO) se ha llevado a cabo con un microscopio de luz polarizada Carl Zeiss Jenapol-U equipado con una cámara digital (Nikon D7000), que permite la observación de las distintas capas (en condiciones de luz transmitida y reflejada),

ⁱ Tal y como se ha acordado con el cliente, los resultados de las técnicas VPSEM-RAMAN y DRX se adjuntarán en anexo posteriormente a la entrega de este informe.

la identificación de los componentes minerales, y la observación de la textura de la muestra. Para la observación al microscopio óptico, se han preparado láminas delgado-pulidas de las muestras.

Para el estudio mediante Microscopía Electrónica de Barrido se usó un microscopio electrónico de alta resolución en emisión de campo (HR-FESEM) Carl Zeiss SMT AURIGA (FIB), equipado con un sistema de microanálisis de Espectroscopía de Rayos-X Dispersivos (SEM-EDX), que permite observar y analizar la composición química de las muestras.

Se ha utilizado también un microscopio electrónico de barrido de presión variable (VPSEM) Zeiss SUPRA40VP, equipado con un analizador químico estructural (SCA), espectrómetro Raman.

Previamente a su observación al SEM, las muestras en fragmentos y las láminas delgado-pulidas se metalizaron con carbono.

La difracción de Rayos-X (DRX) se ha realizado con un difractómetro PAN-alytical X'Pert3 equipado con rendija automática, que permite determinar de forma semi-cuantitativa la composición mineralógica de las muestras. El tratamiento de los datos se ha llevado a cabo mediante el programa informático X Powder 12. Previamente al análisis de difracción de Rayos-X, las muestras se han molido en un mortero de ágata para reducirlas a polvo con un tamaño de granos muy fino.

IV. INTERPRETACIÓN DE LOS RESULTADOS

IV.1. MUESTRAS TRATADAS CON PAPETA

1A

ESTUDIO MEDIANTE MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO HRSEM

El estudio realizado por microscopía electrónica de barrido con electrones secundarios (SE) ha permitido observar el carbonato cálcico precipitado por la actividad carbonatogénica de las bacterias existentes, debido al tratamiento de bio-consolidación realizado.

En general, se observan muchas partículas de carbonato cálcico de tamaño nanométrico, precipitadas sobre la superficie de los cristales de calcita del mármol (Fig. 1), aunque en algunas ocasiones se han observado también cristales de calcita sin recubrir (Fig. 2).

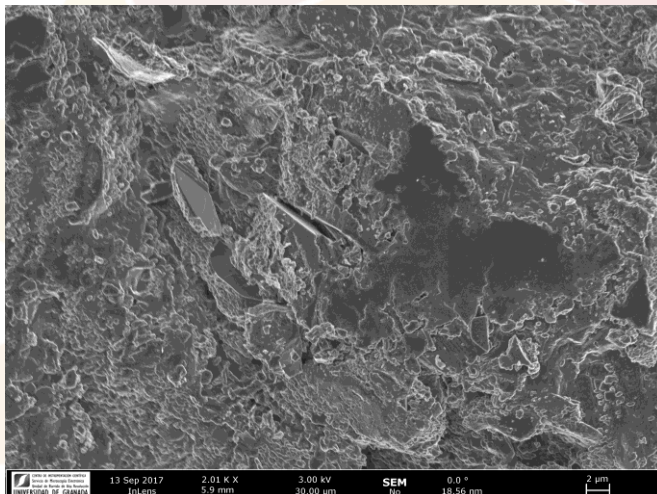


Fig. 1 Imagen HRSEM tomada con electrones secundarios:

Visión general de la muestra 1A, en la que los cristales de calcita del mármol están recubiertos por una matriz compuesta por partículas de carbonato cálcico y sustancias orgánicas.

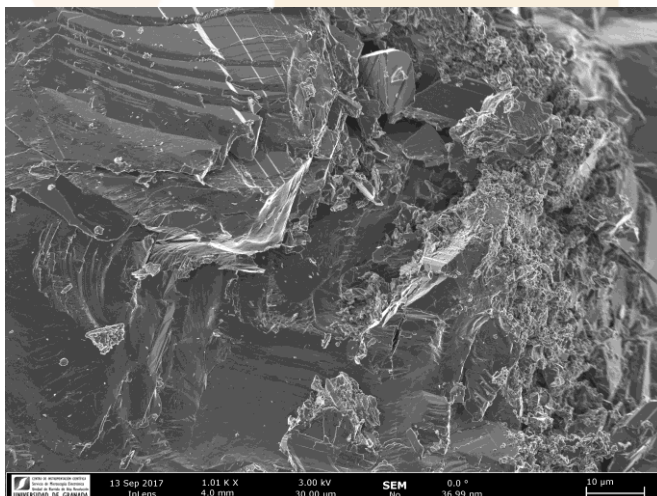


Fig. 2 Imagen HRSEM tomada con electrones secundarios:

Cristales de calcita del mármol en la muestra 1A.

Por lo general, estos cristales nanométricos tienen inicialmente una forma redondeada (Fig. 3) y van adquiriendo una morfología más escalenoédrica durante su crecimiento (Fig. 4) mostrando, además, una misma orientación (Fig. 5).

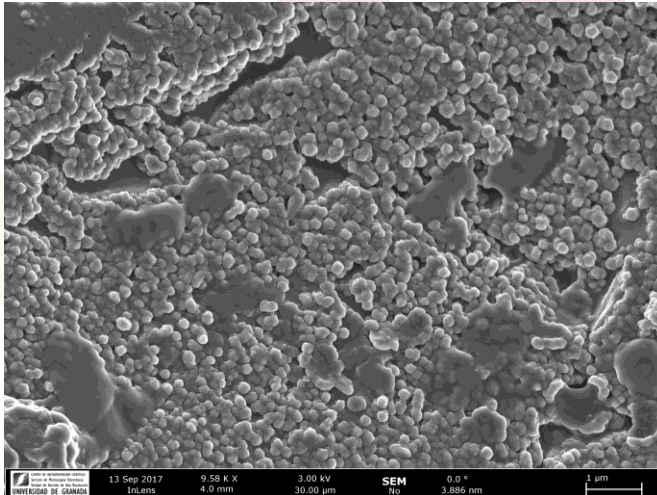


Fig. 3 Imagen HRSEM tomada con electrones secundarios:
 Nanopartículas de carbonato cálcico englobadas en sustancia orgánica (reconocible por no tener una forma bien definida y aparecer más oscura al SEM), en la muestra 1A.

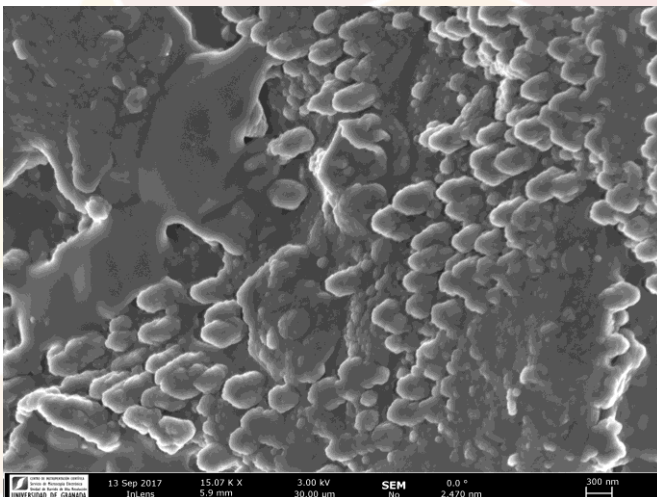


Fig. 4 Imagen HRSEM tomada con electrones secundarios:
 Crecimiento de las partículas de carbonato cálcico englobadas en sustancia orgánica (reconocible por no tener una forma bien definida y aparecer más oscura al SEM), en la muestra 1A.

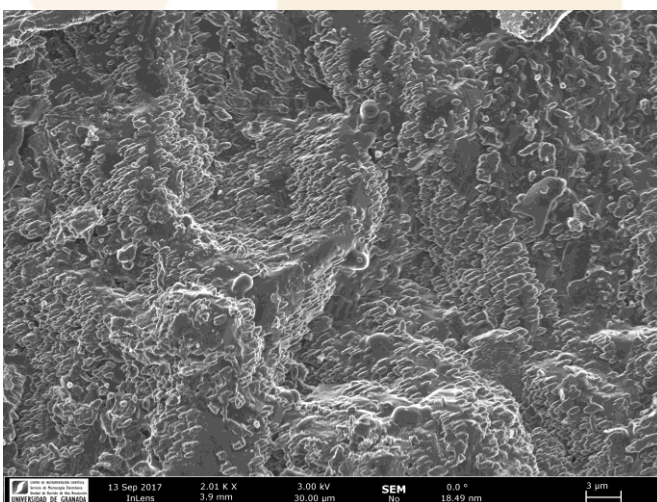


Fig. 5 Imagen HRSEM tomada con electrones secundarios:
 Cristales de carbonato cálcico con la misma orientación, en la muestra 1A.

En toda la muestra se ha observado la presencia de sustancias orgánicas (Fig. 4) y de una gran cantidad de células de baterías (de alrededor de $1\ \mu\text{m}$), algunas de ellas ya calcificadas (Fig. 6).

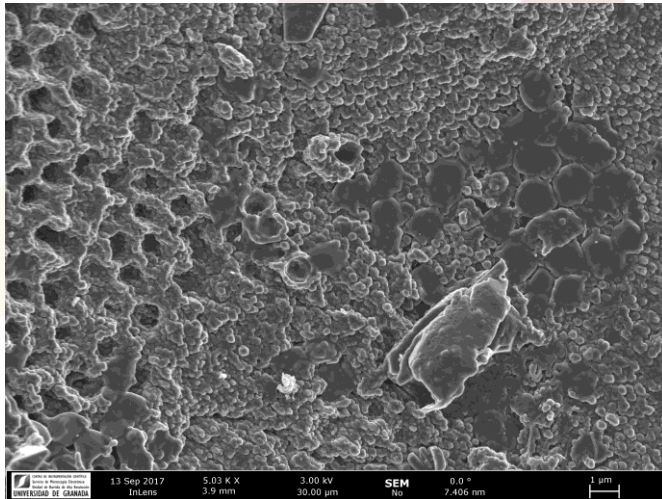


Fig. 6 Imagen HRSEM tomada con electrones secundarios:

Visión general de la muestra 1A, donde se reconocen las células activas (más oscuras), las que ya están calcificadas (huecas y con un borde parecido a la matriz) y las nanopartículas de carbonato cálcico.

1B

ESTUDIO PETROGRÁFICO MEDIANTE MICROSCOPIA ÓPTICA

La observación al microscopio óptico permitió reconocer la presencia de algunas capas (2 o 3) de color rojizo-pardo sobre la superficie del mármol (Fig. 7), cuyos cristales son fácilmente reconocibles por el doble sistema de exfoliación y la elevada birrefringencia, ambas propiedades ópticas típicas de la calcita.

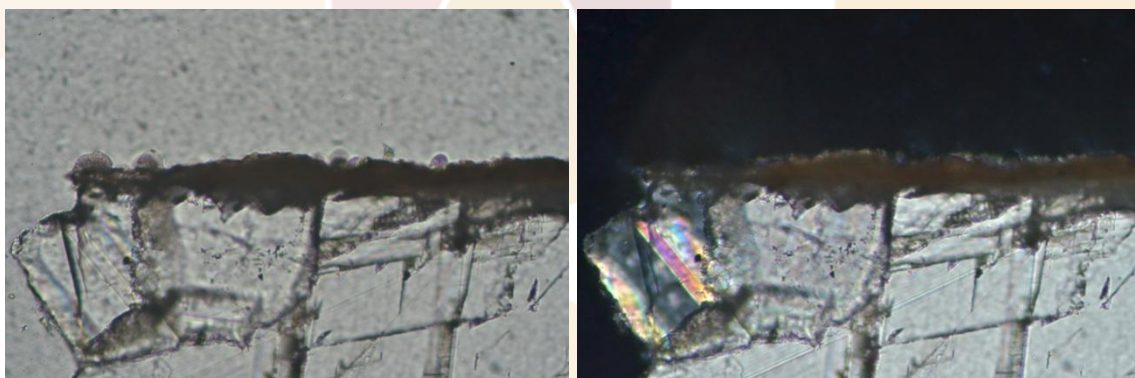


Fig. 7 Imágenes MO en luz transmitida con nicols paralelos (un solo polarizador, izqda.) y cruzados (dos polarizadores, dcha.) (campo de visión, $cv= 0,72\ \text{mm}$): Visión general de la muestra 1B, donde se reconocen los cristales de calcita del mármol recubiertos por una pátina superficial compuesta de varias capas.

ESTUDIO MEDIANTE MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO HRSEM/EDX

El estudio realizado por microscopía electrónica de barrido con electrones retrodispersados (BSE) ha permitido observar la precipitación de carbonato cálcico tanto en la capa superficial como en las fisuras del mármol (Fig. 8, espectros EDX 1, 2 y 3 ANEXO II_1B). Se ha detectado también la presencia de fases de silicatos (algunos son filosilicatos, por su morfología y composición; Fig. 9, espectros EDX 4 y 5 ANEXO II_1B), compuestos del hierro (óxidos/hidróxidos, ver ANEXO II_1B) y yeso (Fig. 10, espectro EDX 6 ANEXO II_1B).

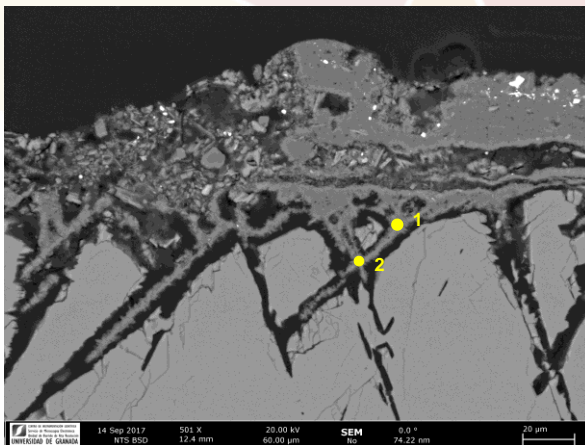


Fig. 8 Imagen HRSEM tomada con electrones retrodispersados:

Visión general de la muestra 1B, donde se reconocen la pátina superficial, las fisuras de los cristales de calcita del mármol y el carbonato cálcico precipitado. Los puntos indicados en la imagen se refieren a los espectros EDX n. 1 y 2 presentados en el ANEXO II_1B.

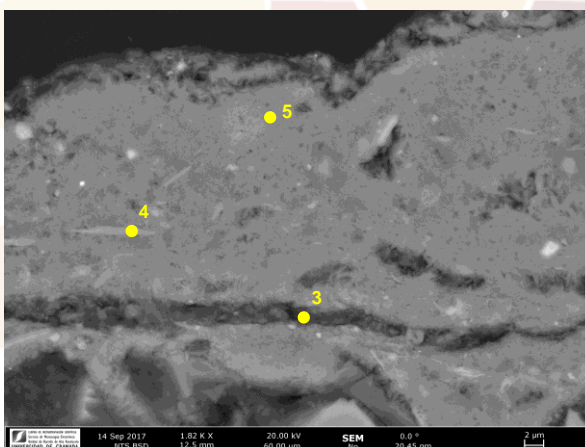


Fig. 9 Imagen HRSEM tomada con electrones retrodispersados:

Pátina superficial de la muestra 1B, donde se observan las láminas de los filosilicatos. Los puntos indicados en la imagen se refieren a los espectros EDX n. 3, 4 y 5 presentados en el ANEXO II_1B.

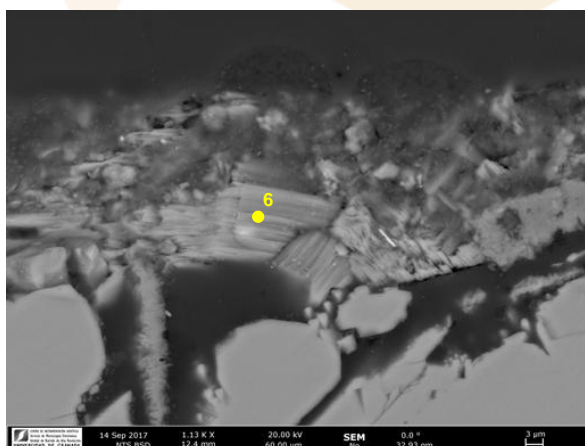


Fig. 10 Imagen HRSEM tomada con electrones retrodispersados:

Zona de la pátina superficial de la muestra 1B, donde se observan cristales de yeso. El punto indicado en la imagen se refiere al espectro EDX n. 6 presentado en el ANEXO II_1B.

IV.2. MUESTRAS TRATADAS CON PULVERIZACIÓN

2A

ESTUDIO MEDIANTE MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO HRSEM

Al igual que en la muestra 1A, encontramos partículas de carbonato cálcico de tamaño nanométrico recubriendo la mayoría de los cristales de calcita del marmol (Fig. 11). En esta muestra, sin embargo, no hemos observado cristales con la misma orientación, sino más bien aglomeraciones de estas partículas, las cuales están englobadas en una matriz orgánica (Fig. 12), y células de baterías (Fig. 13), algunas de ellas ya calcificadas (Fig. 14).

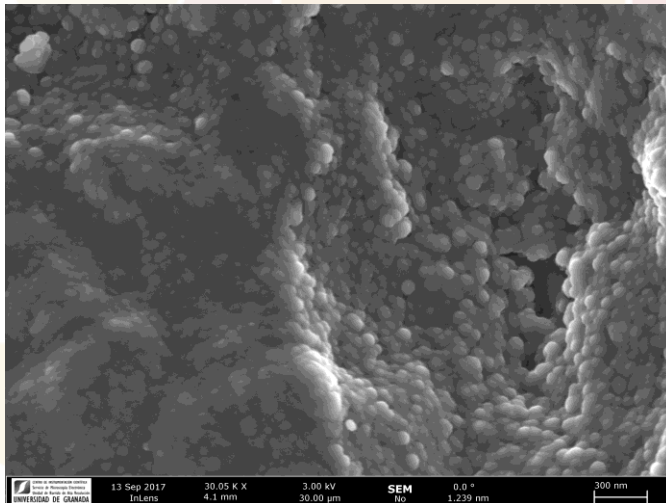


Fig. 11 Imagen HRSEM tomada con electrones secundarios: Matriz compacta de nanopartículas de carbonato cálcico, en la muestra 2A.

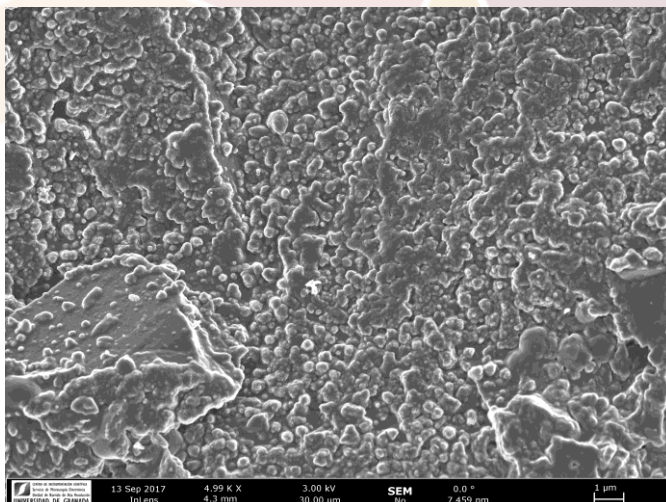


Fig. 12 Imagen HRSEM tomada con electrones secundarios: Aglomeración de nanopartículas de carbonato cálcico englobadas en sustancia orgánica (reconocible por no tener una forma bien definida y aparecer más oscura al SEM), en la muestra 2A.

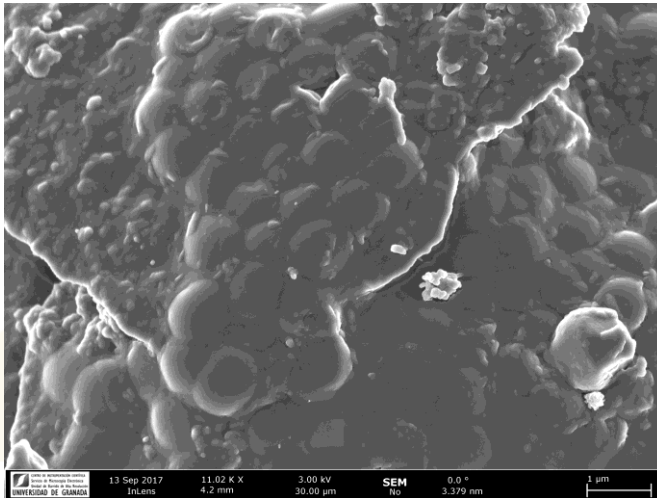


Fig. 13 Imagen HRSEM tomada con electrones secundarios: Células activas de bacterias, en la muestra 2A.

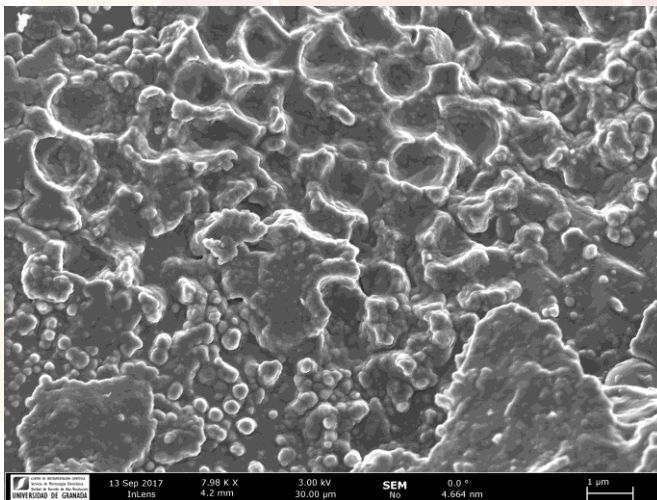


Fig. 14 Imagen HRSEM tomada con electrones secundarios: Células calcificadas de bacterias, en la muestra 2A.

2B

ESTUDIO PETROGRÁFICO MEDIANTE MICROSCOPIA ÓPTICA

De nuevo, se observan distintas capas de (hasta 4 reconocibles) de color rojizo-pardo sobre la superficie del mármol (Figs. 15). En algunos puntos de la muestra, estas capas están despegadas de la superficie de la piedra (Fig. 16 *izqda.*) y en la zona de despegue, entre la capa inferior y los cristales de calcita del mármol, se observan pequeños cristales con elevada birrefringencia (Fig. 16 *dcha.*).

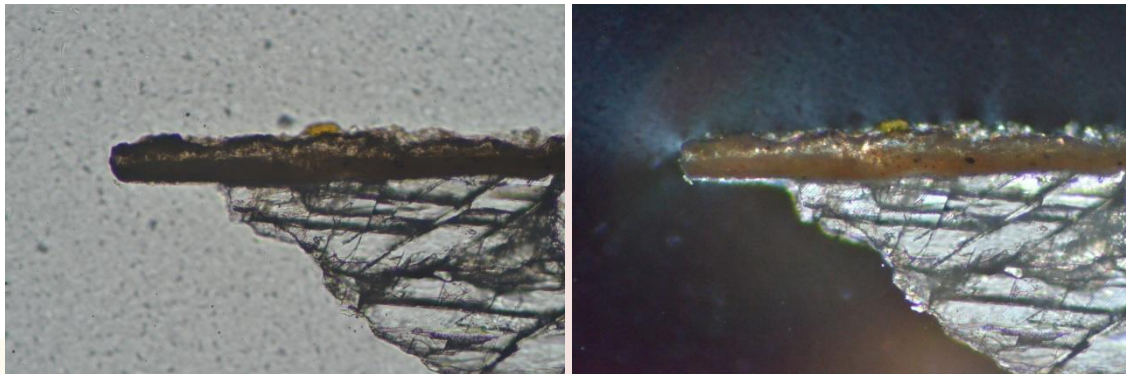


Fig. 15 Imágenes MO en luz transmitida con nicols paralelos (un solo polarizador, izqda.) y cruzados (dos polarizadores, dcha.) (campo de visión, $cv= 0,72$ mm): Visión general de la muestra 2B, donde se reconocen los cristales de calcita del mármol recubiertos por una pátina superficial compuesta de varias capas.

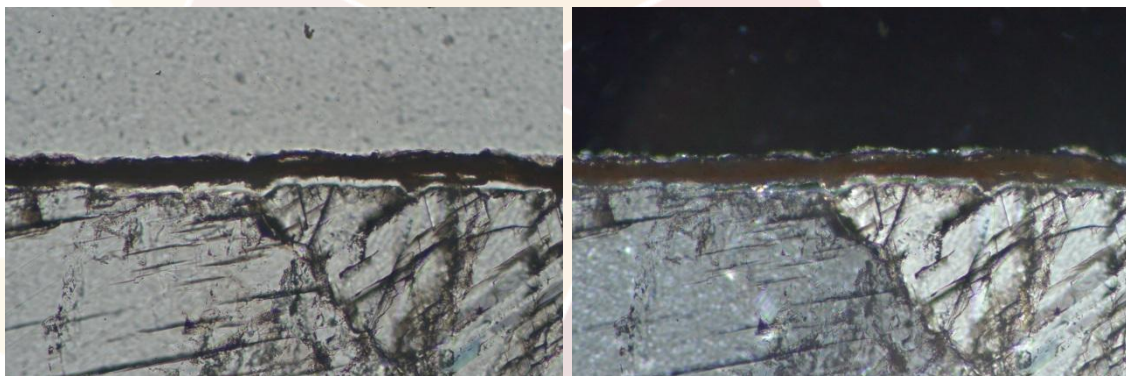


Fig. 16 Imágenes MO en luz transmitida con nicols paralelos (un solo polarizador, izqda.) y cruzados (dos polarizadores, dcha.) (campo de visión, $cv= 0,72$ mm): Visión general de la muestra 2B, donde se aprecia la zona de despegue de la pátina superficial de los cristales de calcita del mármol.

ESTUDIO MEDIANTE MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO HRSEM/EDX

En esta muestra la superficie del mármol se observa corroída, con la presencia de cristales en forma de “dientes de perro”, y la capa superficial está en muchas zonas despegada de los cristales de calcita del mármol (Fig. 17).

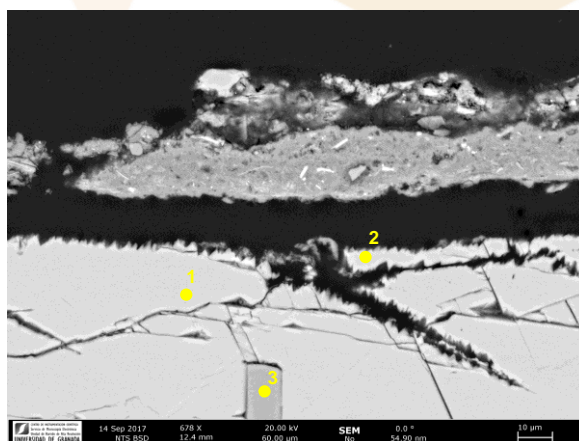


Fig. 17 Imagen HRSEM tomada con electrones retrodispersados:

Visión general de la muestra 2B, donde se observa la alteración de los cristales de calcita del mármol y el despegue de la pátina superficial. Los puntos indicados en la imagen se refieren a los espectros EDX n. 1, 2 y 3 presentados en el ANEXO II_2B.

Aunque se ha detectado la presencia de carbonato cálcico (Fig. 18, espectro EDX n. 4, ANEXO II_2B), los cristales precipitados no siempre son suficientes para rellenar todas las zonas de despegue (Fig. 19). Se detecta también la presencia de cristales de yeso (fig. 18, espectro EDX n. 5, ANEXO II_2B) dispersos entre las fases de arcillas y óxidos/hidróxidos de hierro.

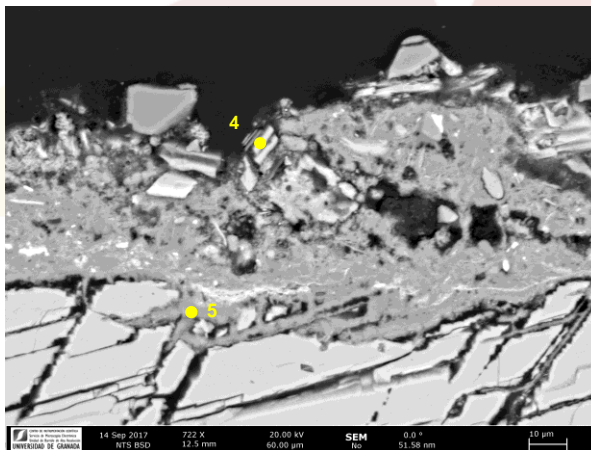


Fig. 18 Imagen HRSEM tomada con electrones retrodispersados:

Capa superficial donde se reconocen algunos filosilicatos (por su morfología laminar), carbonato de calcio (disperso en la matriz de la pátina y en las fisuras del mármol) y cristales de yeso. Los puntos indicados en la imagen se refieren a los espectros EDX n. 4 y 5 presentados en el ANEXO II_2B.

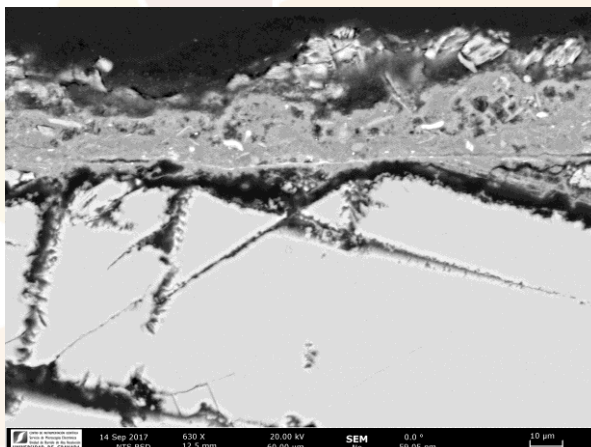


Fig. 19 Imagen HRSEM tomada con electrones retrodispersados:

Detalle de las zonas de despegue y fisuras de los cristales de calcita donde no ha precipitado carbonato cálcico.

IV.3. MUESTRA SIN TRATAR

3A

ESTUDIO MEDIANTE MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO HRSEM

El estudio realizado por microscopía electrónica de barrido con electrones secundarios (SE) ha permitido observar la textura de los cristales de calcita del mármol, que presentan en general superficies lisas (Fig. 20) pero que, en algunos casos, aparecen deterioradas y con más rugosidad (Fig. 21).

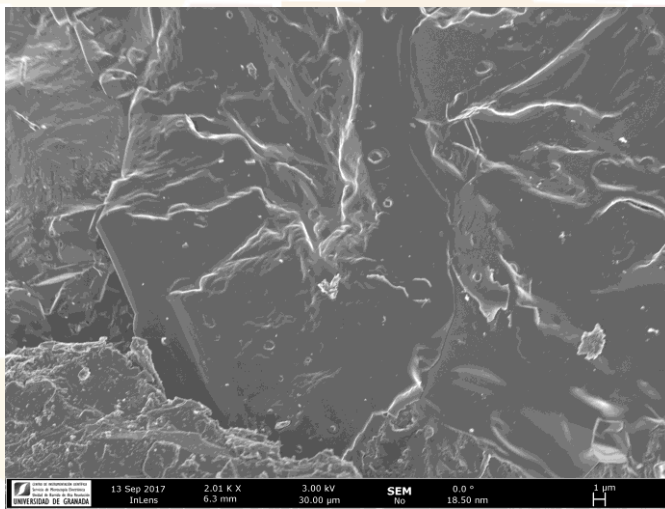


Fig. 20 Imagen HRSEM tomada con electrones secundarios: Cristales de calcita del mármol con superficies lisas, en la muestra 3A.

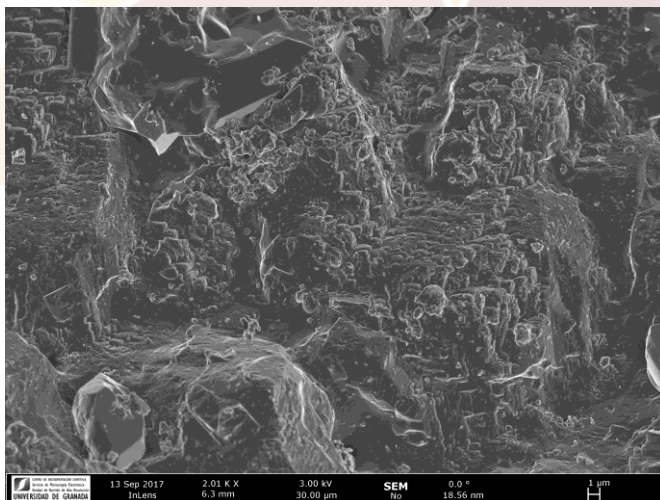


Fig. 21 Imagen HRSEM tomada con electrones secundarios: Cristales de calcita del mármol con superficies rugosas, en la muestra 3A.

V. DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS

V.1. MUESTRAS TRATADAS CON PAPETA

El carbonato cálcico precipitado en forma de nanopartículas como consecuencia de la actividad carbonatogénica bacteriana en las muestras de mármol tratado con papeta, junto con las sustancias orgánicas en la que está englobado (posiblemente EPS, sustancias poliméricas extracelulares producidas por las bacterias), dan lugar a una matriz compacta que recubre gran parte de los cristales de calcita del mármol. La presencia de células de bacterias sugiere que estas siguen activas, aunque algunas de ellas ya aparecen inactivas debido a su calcificación.

Al microscopio óptico y electrónico se ha observado la presencia de una pátina superficial compuesta principalmente por fases de arcillas, óxidos/hidróxidos de hierro (que confieren el color rojizo), y algunos cristales de yeso (de alteración). Esta pátina se debe a la antigua costumbre de aplicar una mezcla de agua y alpañata (tierra arcillosa), también llamada “aguabarro”, cuando se desprendían pequeñas escamas del mármol, para así cubrir el color blanco del mármol y homogeneizar el color con el resto de la columna.

A pesar de la existencia de esta pátina superficial sobre la superficie del mármol, se ha podido observar precipitación de carbonato cálcico dentro de esta capa así como en muchas de las fisuras que presentan los cristales de calcita del mármol. Sin embargo, en estas fisuras se han encontrado también muchas fases de silicatos procedentes de la pátina superficial rojiza que limitan en cierto modo la precipitación de sólo carbonato cálcico dentro de ellas, condicionando así la eficacia del proceso de consolidación de las bacterias allí donde más se necesita.

V.2. MUESTRAS TRATADAS CON PULVERIZACIÓN

No se han detectado diferencias significativas en la textura de las muestras tomadas de la columna tratada con pulverización con respecto a las muestras tratadas con papeta, puesto que la pulverización también induce la precipitación de nanopartículas de carbonato cálcico que tienden a aglomerarse para formar una matriz compacta que, junto con el EPS y las células de las bacterias (algunas calcificadas y otras no) recubre los cristales de calcita del mármol. Sin embargo, sí se han observado diferencias en la zona de contacto entre la capa superficial y los cristales de mármol que en muchas zonas aparece hueca (solo parcialmente rellena por cristales de carbonato cálcico nanométricos). Además, los cristales de mármol tienen una superficie mucho más alterada que en las muestras tratadas con papeta y la muestra sin tratar, aunque la presencia de cristales en forma de “dientes de perro” hace pensar que esta alteración del mármol fue anterior a la aplicación del tratamiento de consolidación.

VI. CONCLUSIONES

Este estudio se ha realizado para demostrar la eficacia de un tratamiento de bio-consolidación aplicado en las columnas del patio de los leones de la Alhambra.

Se puede confirmar que existe una actividad carbonatogénica por parte de las bacterias, y que ésta genera una matriz consolidante de carbonato cálcico englobado en sustancias orgánicas, las cuales según la literaturaⁱⁱ hacen esta misma matriz más resistente al ataque de agentes exteriores. Por lo tanto se considera este tratamiento efectivo respecto a la consolidación del mármol, y con un posible valor añadido como tratamiento de protección frente al ataque de agentes atmosféricos, que sería necesario investigar.

En base a los resultados obtenidos, el método de aplicación (papeta o pulverización) no parece ser un factor determinante en la eficacia del tratamiento, aunque es cierto que la superficie del mármol tratado no tenía el mismo grado de alteración en las dos columnas. Por lo tanto, sería necesario repetir las dos aplicaciones en zonas en las que la superficie del mármol tiene unas características texturales similares, para poder así comparar de una forma más fiable los dos métodos de aplicación.

Finalmente, consideramos oportuno destacar algunos aspectos que influyen en la eficacia del tratamiento de bio-consolidación, así como en la conservación general de las columnas:

- 1) La pátina rojiza superficial no impide la actividad carbonatogénica de las bacterias pero sí la limita, puesto que constituye una barrera hacia la radiación solar y la entrada de oxígeno, ambos necesarios para la supervivencia de las bacterias y el desarrollo de su actividad.
- 2) La pátina, además, presenta yeso de alteración que es dañino para el material, siendo una sal soluble.

Sobre la base de estas consideraciones, recomendamos que se elimine la pátina rojiza (con el tratamiento de limpieza que se considere más adecuado) antes de realizar el tratamiento de bio-consolidación aquí estudiado.

Además, se recomienda realizar un seguimiento de la eficacia del tratamiento después de su aplicación.

ⁱⁱ Rodríguez-Navarro et al. Appl. Environ. Microbiol. 75 (2009) 5981-5990.

Informe realizado por:

Tesela, asesoramiento e innovación en materiales sostenible S.L.

Autores:

Dra. Anna Arizzi

Know-how:

Dra. Anna Arizzi

Dr. Eduardo M. Sebastián Pardo

Firmado:



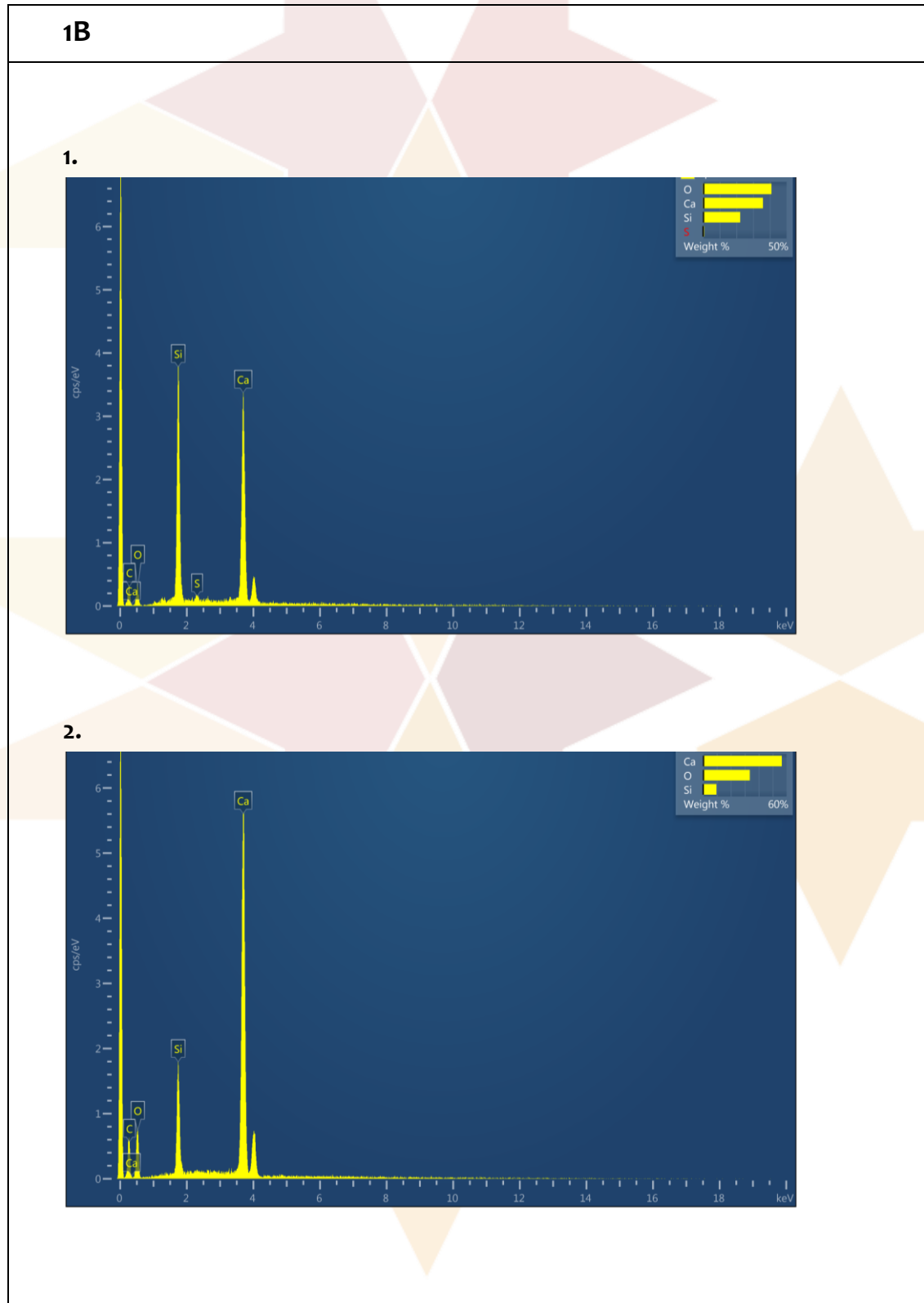
ANEXO I

Fotografías de las zonas donde se tomaron las muestras en las columnas del Patio de los leones de la Alhambra (tratadas con papeta, *foto izqda.*, y con pulverización, *foto dcha.*). La toma de muestra fue realizada por la restauradora Dña. Elena Correa bajo la supervisión de la Dra. Anna Arizzi y del prof. Eduardo Sebastián Pardo, el día 21 de Julio de 2017.

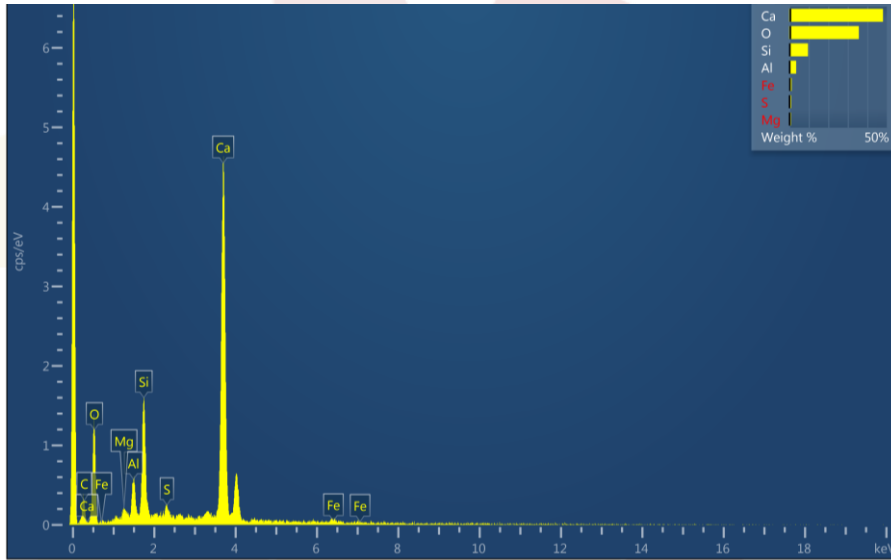


ANEXO II

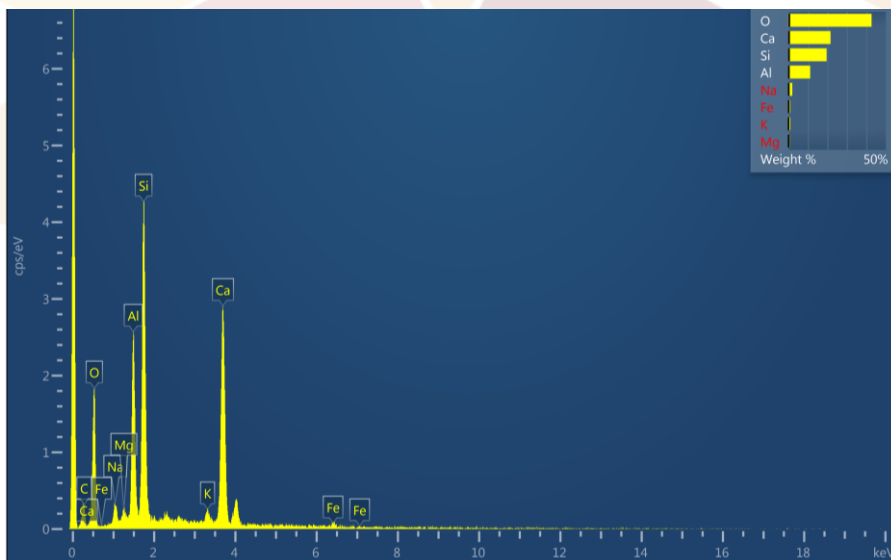
Espectros EDX obtenidos sobre las muestras 1B y 2B, analizadas mediante EDX durante las observaciones al HRSEM.



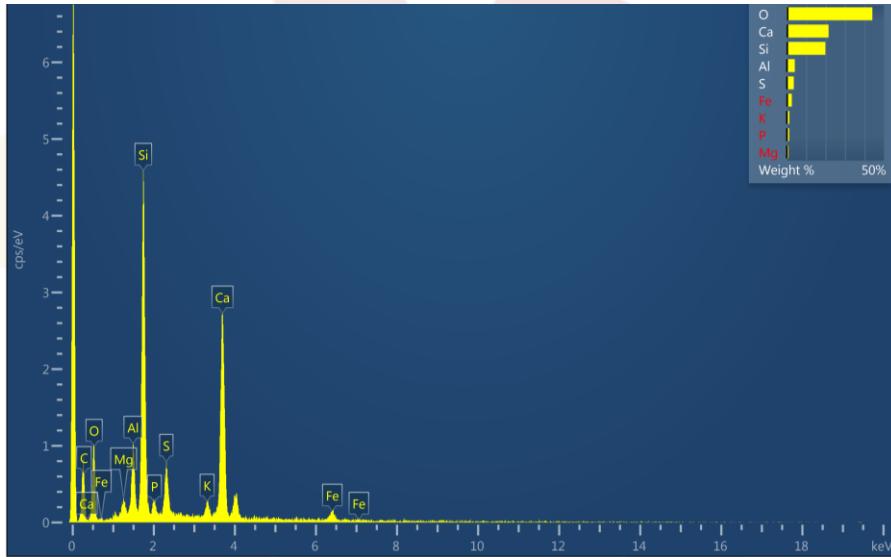
3.



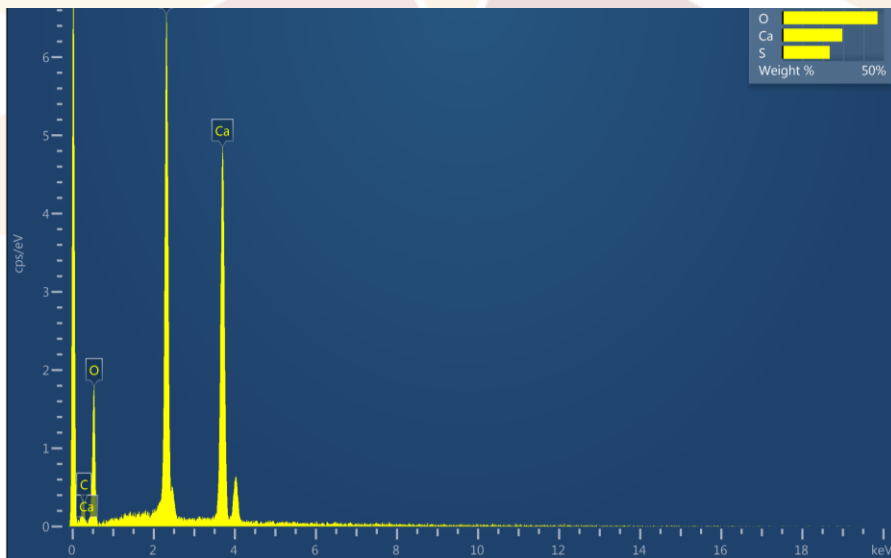
4.



5.

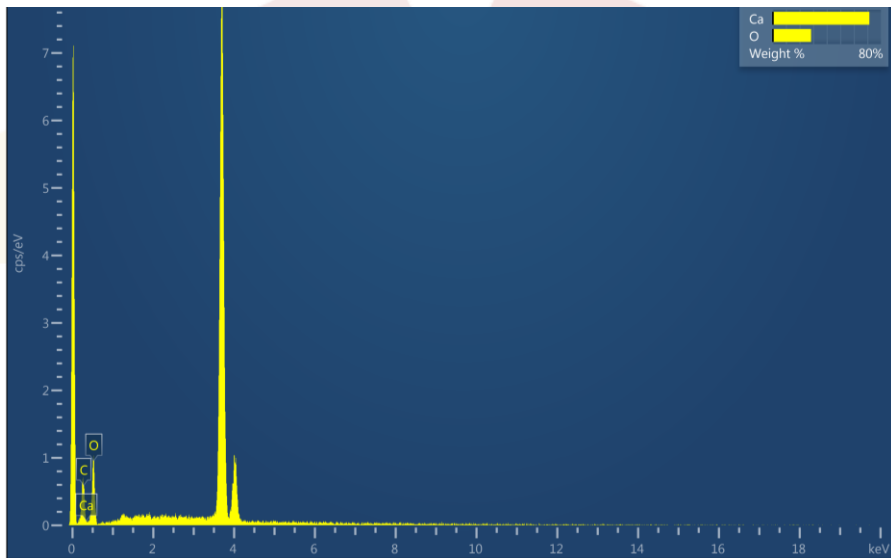


6.

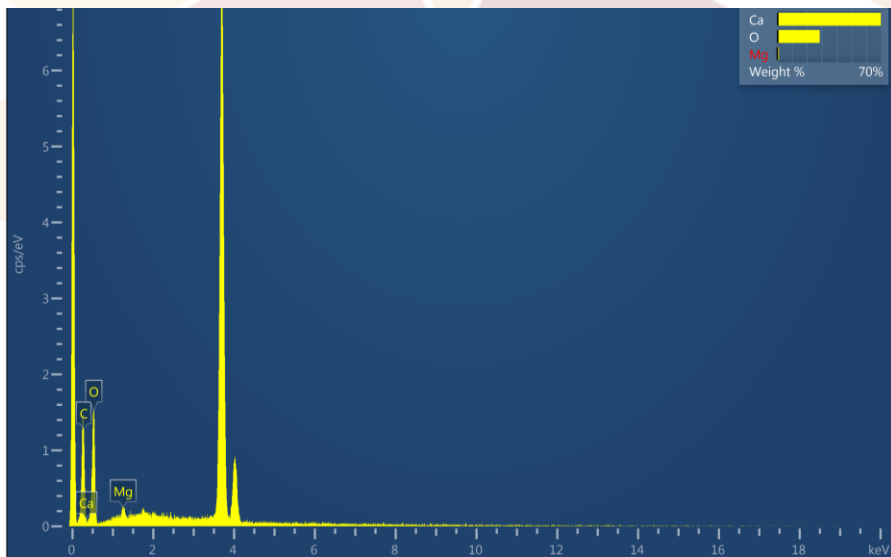


2B

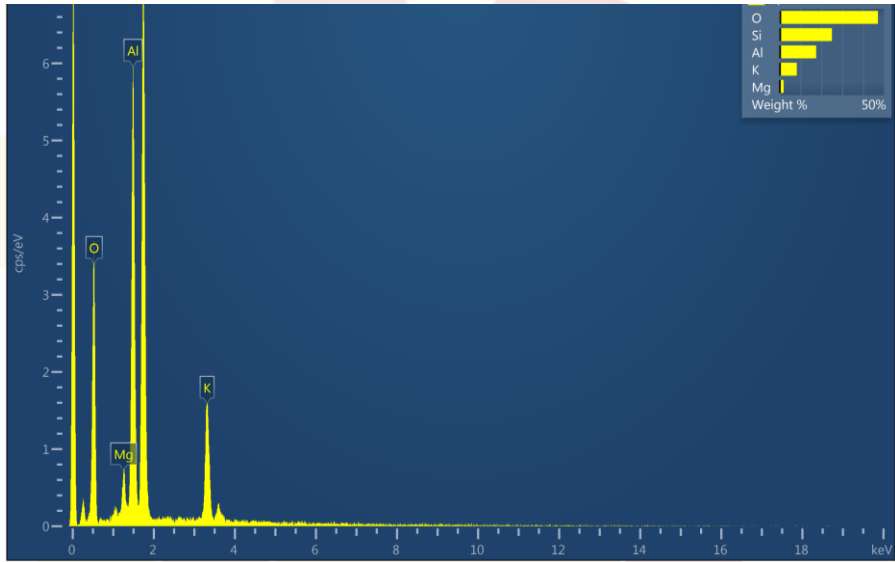
1.



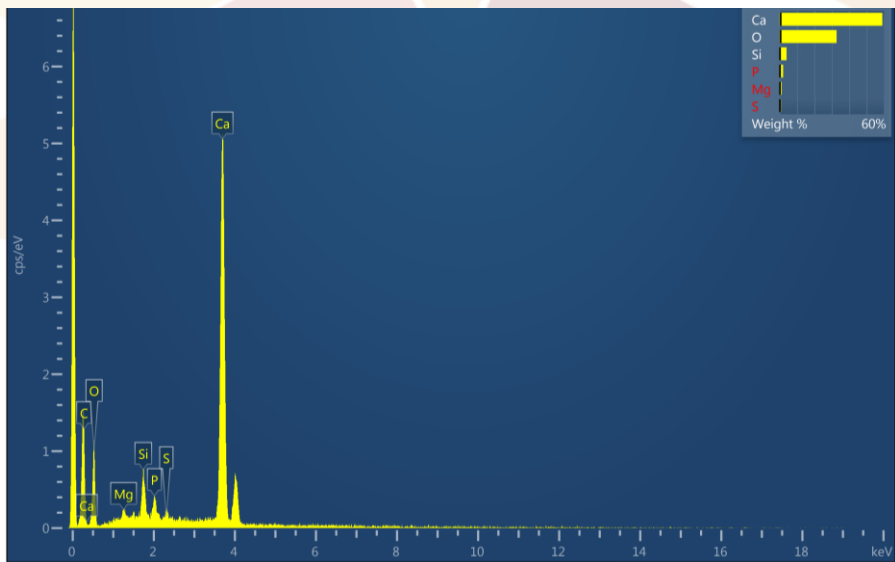
2.



3.



4.



5.

