

Pátinas, historia de una tecnología para la protección

M. Álvarez de Buergo, C. Vázquez-Calvo

Instituto de Geología Económica (CSIC-UCM). Facultad de CC. Geológicas. C/ José Antonio Nováis 2, 28040 Madrid, España, alvarezm@geo.ucm.es

ABSTRACT

This paper focuses on patinas, considering them as thin films or coverings on the surface of building materials result of the application of past treatments with protective and/or aesthetical purposes. A methodology for the study of patinas is presented, including their first detection on a building, the aspects to consider regarding location in façades, height, colour, continuity, etc, as well as the analytical techniques to use for their characterization, mainly microscopic and microanalysis techniques, being the most useful the portable ones. Minerals usually found in patinas are calcite, gypsum, calcium oxalates and phosphates, iron oxides and hydroxides and silicates. These minerals account for the different original constituents of patinas. Besides this mineral fraction, an important organic fraction is frequently found, which accounts for the organic additives added to the mixture. The existence of patinas on the surface of stones usually contributes to protect them, their lack resulting on the accelerated ageing of the stone. Their knowledge will contribute to avoid their indiscriminate remotion, and to protect and preserve them, not only as a sustainable protective treatment but also as an important element of the building history of our heritage.

INTRODUCCIÓN

Desde la antigüedad, sobre la parte más externa de edificios y monumentos se han aplicado películas y recubrimientos, bien se construyeran aquellos con tierras (tapiales, adobes, ladrillos) o con piedra.

El término *pátina* resulta a veces confuso por englobar diferentes acepciones, generalmente relativos a su origen. Nosotros nos referiremos a ella como una cubierta fina formada en la superficie de un objeto, en este caso un material de construcción, por el paso del tiempo, resultado de procesos naturales y de la intervención del hombre.

El origen de estas *pátinas*, en muchos casos, es debido a tratamientos de protección que se aplicaban en la antigüedad, de forma rutinaria, para proteger e igualar el color de diferentes piedras. En otros casos su origen es debido a procesos de envejecimiento natural de la piedra, producidos por actividad biológica o por reacciones físico-químicas entre la superficie de la piedra y el medio ambiente externo.

Los primeros antecedentes bibliográficos sobre este tipo de recubrimiento se encuentran en las obras de Vitrubio en el siglo I, pero ya existen evidencias en el siglo VI a C., de que paramentos pétreos de templos griegos eran revestidos con una lechada de cal pigmentada. Más concretamente podemos fijarnos en la obra de Cennini "*Il libro dell'Arte*", un códice de la primera mitad del siglo XV, el cual recoge las tradiciones técnicas sobre el tema anteriores a 1437.



Figura 1: Detalle del Partenón en donde se observa la presencia de pátinas.

En España, el químico Cabrera en 1996, ya menciona la existencia de estas pátinas de recubrimiento que se aplicaban como protección, indicando cómo se podían diferenciar distintos tipos de pátinas según la época de su aplicación. Así, menciona las pátinas de yeso que era habitual aplicar sobre los monumentos anteriores al siglo XVI, y las pátinas de cal que se aplicaron a partir del siglo XVII.

Son muy abundantes los trabajos que intentan explicar la presencia de oxalatos cálcicos, minerales frecuentes en este tipo de pátinas que recubren las piedras de monumentos. Son de destacar los congresos monotemáticos: "The oxalate Films: Origin and significance in the conservation of works of art", celebrado en Milán (Italia) en 1989 y "The oxalate films in the conservation of works of art" (II International Symposium) celebrado también en Milán en 1996.

Uno de los principales debates sobre las pátinas, como ya se ha mencionado, es su origen. La primera interpretación acerca del origen de una pátina amarillenta encontrada sobre el mármol del Partenón (figura 1), de aspecto similar a un barniz, la hizo Liebig en 1853, de la cual dijo se debía a *la acción prolongada de los líquenes durante siglos*. A este origen *natural* (favorecido por la presencia de microorganismos y su actividad), se han acogido posteriormente muchos autores que han estudiado este tipo de películas (Cipriani & Franchi, 1958; Alunno & Tabasso, 1973; Del Monte & Sabbioni, 1987; Del Monte, 1990; Caner & Boke, 1989; Krumbein et al, 1989; Rossi-Manaressi et al, 1989, etc.).

Otra escuela, la del origen *artificial o antropogénico*, la creó Knoll en 1968, cuando atribuyó el origen de las pátinas a la transformación de productos de diversa naturaleza (leche, queso, huevo, orina, sangre, aceites, ceras, etc.), aplicados en épocas pasadas como tratamientos estéticos y/o protectores. A esta corriente se sumaron igualmente numerosos autores (Matteini & Moles, 1986; Kouzeli et al, 1988; Alessandrini et al, 1989; Capponi & Coddacci, 1989; Fassina, 1989; Lazzarini & Salvadori, 1989, etc.).

Se ha constatado que la pérdida de las pátinas acelera el proceso de deterioro del sustrato por lo que su presencia es beneficiosa, en general, para la conservación de la piedra (figura 2).

El estudio de las pátinas, ya sean naturales o artificiales, y de sus mecanismos de deterioro permitirá determinar los mecanismos de conservación así como evitar su eliminación en intervenciones de limpieza, como ya ha ocurrido en numerosísimos casos, siempre y cuando no se constate que suponen un riesgo para la conservación del material.

Además, su estudio también es importante porque constituyen un dato histórico-constructivo, es decir, nos pueden hablar sobre cómo eran las tecnologías de construcción tradicionales, y qué materiales se utilizaban. Y, por último, si sabemos cómo y con qué se hicieron, existe la posibilidad de su reproducción.

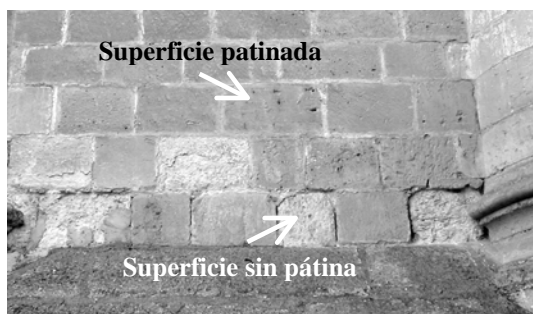


Figura 2: Detalle de una fachada del monasterio de Santa María de la Vid (Burgos). En la imagen se observa el deterioro de la piedra en las superficies sin pátina.

La posibilidad de su aplicación como material de restauración evitaría el uso en muchos casos excesivo e indiscriminado que desde mediados del siglo XX se ha realizado, de productos sintéticos para la protección de los materiales pétreos de monumentos históricos.

DETECCIÓN Y ANÁLISIS DE LAS PÁTINAS

A veces un simple vistazo de la superficie de los materiales pétreos es suficiente para indicar su presencia (figura 2), aunque su constatación requiere el uso de técnicas de análisis algo más sofisticadas. En la mayoría de los casos, el indicio de su presencia se acusa por las diferencias de color que presentan respecto al material pétreo. En otros muchos casos, su presencia ha pasado inadvertida debido a la suciedad que se había depositado sobre ella. En los casos más afortunados, labores de limpieza han permitido que salgan a la luz.

MÉTODOS DE ESTUDIO DE LAS PÁTINAS

Cuando se aborda el estudio de las pátinas en un edificio, hay que indicar una serie de cuestiones (Alvarez de Buergo & Fort, 2002, 2003; Alvarez de Buergo et al, 2002):

- Localización de las mismas en las partes bajas, esquinas, portadas o elementos ornamentales; si existe más de una variedad pétreo, si sólo se encuentra en una ellas o en todas; si sólo aparece en la fachada principal o en todas las fachadas, etc. Esto es importante porque, en general, no siempre se aplicaban estas pátinas a la totalidad del edificio; existía una tendencia a resaltar determinadas zonas del mismo, zócalos, partes ornamentales, portadas o fachadas principales.
- Caracterización cromática de las pátinas: ¿aparecen con la misma intensidad cromática en todas las zonas?. Las pátinas se conservan mejor en las zonas menos expuestas o más protegidas.
- Conservación/deterioro de la pátina. Indicar dónde se conservan mejor y dónde están más deterioradas e incluso perdidas. Donde están más deterioradas, ¿por qué parece que se han perdido? ¿por procesos de descamación?, ¿cómo está la piedra que aparece bajo la pátina?.
- Si existen cerca edificios o monumentos de la misma época y construidos con el mismo tipo de piedra, ¿presentan igualmente la pátina?.
- Si las canteras de procedencia originales están localizadas, ¿cómo es el aspecto de la piedra en cantera?, ¿presentan igualmente pátina?. Este es uno de los principales puntos a considerar sobre si las pátinas son naturales o han sido aplicadas intencionadamente por el hombre (artificiales).

TÉCNICAS DE ANÁLISIS

Uno de los problemas en los trabajos de investigación en la conservación del patrimonio arquitectónico es la toma de muestras. Hay que tener presente que estos edificios están protegidos por leyes nacionales y autonómicas y que muchos de ellos son bienes de interés cultural. Esto hace que la toma de muestras esté limitada, obligando a una selección minuciosa de los puntos de muestreo, así como a la selección de técnicas analíticas que permitan obtener la mayor cantidad posible de información con la menor cantidad de muestra posible. Por esto, y en función de los objetivos perseguidos, también es recomendable la utilización de técnicas no destructivas.

Muchas de las técnicas de análisis requieren un fragmento, lo cual se realiza tomando una escama con bisturí. Otros tipos de análisis pueden llevarse a cabo tomando únicamente parte de la superficie de la pátina, para lo cual se recurre a material instrumental mecánico de precisión, tipo vibroincisores o percutores.

Una vez tomada la muestra se procede a su observación microscópica, comenzando por su observación al estereomicroscopio o lupa binocular. Seguidamente se realizan láminas delgadas para su caracterización petrográfica mediante Microscopía Óptica de Polarización, que nos aportará datos tanto de su mineralogía como de la relación entre sus granos minerales o cristales (textura). También es importante el análisis del sustrato sobre el que aparecen. Aquí lo más interesante es obtener láminas transversales a la superficie del edificio o monumento que permitan definir una especie de microestratigrafía del mismo modo que se estudian las pinturas: ello nos aportará datos acerca de cómo es el contacto entre la pátina y el sustrato rocoso, espesores de los recubrimientos, y si existen a su vez láminas o “eventos” diferenciables petrográficamente.

La Microscopía Óptica de Fluorescencia, para la cual las muestras deben impregnarse en fluoresceína previamente, ayuda a definir y a visualizar rápidamente el sistema de fisuras existentes tanto en la propia pátina como en el contacto pátina-sustrato pétreo.

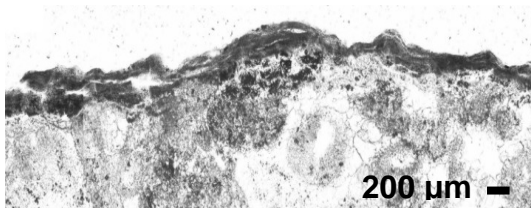


Figura 3: Microfotografía de una lámina delgada para su estudio mediante Microscopía Petrográfica. En la parte superior se observa cómo la pátina (más oscura) recubre el sustrato pétreo (inferior, tonos claros).

Otra técnica que se utiliza en el análisis de las pátinas es la Microscopía Electrónica de Barrido (MEB). Para ello sólo se necesitan muestras de dimensiones milimétricas, que una vez metalizadas con oro o platino, o bien vaporizadas con carbono, según el caso (para permitir que sean conductoras) son observadas cuando se les irradia con un haz de electrones. Esta técnica se utiliza conjuntamente con Microanálisis de Energía Dispersiva de Rayos X (EDX), que nos permite conocer la composición elemental de un punto, línea o zona concreta. Si existen restos biológicos o estructuras de su actividad, es esta técnica la que permite su visualización e identificación.

La microsonda electrónica permite (en láminas delgadas y pulidas) realizar mapas de distribución de elementos, los cuales, bien seleccionados, nos permitirán discriminar claramente entre la pátina y el sustrato, y sobre todo la composición elemental de la pátina, e incluso entre varios eventos o aplicaciones dentro de la misma pátina. Para la caracterización mineralógica se utiliza la Difracción de Rayos X (DRX), la cual permite, con poca cantidad de muestra en polvo, identificar los minerales que lo componen mediante la interpretación de los espectros o difractogramas resultantes.

Los ya más clásicos análisis de composición química (mediante Espectroscopia de Absorción Atómica) son raramente ejecutables, dada la cantidad de muestra que se requiere. La técnica LIBS (Laser Induced Breakdown Spectroscopy) también comienza a utilizarse recientemente para el análisis elemental de las pátinas, y, principalmente, para el análisis de su perfil, es decir, desde la superficie y en profundidad (Maravelaki et al, 2001 y Vazquez-Calvo et al, 2005). La Cromatografía Iónica, en la que se determinan los contenidos aniónicos y catiónicos de una sustancia, también es una técnica utilizada en el análisis de estos recubrimientos, si bien existe el inconveniente de que los oxalatos cálcicos, componentes frecuentes de estas películas, tienen una solubilidad muy baja.

Como se ha comentado anteriormente, el futuro en el análisis de pátinas está enfocado al desarrollo de técnicas analíticas portátiles. En este sentido, la Espectrometría de Fluorescencia por Energía Dispersiva de Rayos X (EDXRF) es una técnica espectrométrica que permite la identificación de los elementos de un material (figura 4), es una técnica no destructiva y el hecho de que existan modelos portátiles permite el análisis de las pátinas “in situ” (Vázquez-Calvo et al, 2004). En lo que se refiere a la fracción orgánica contenida en estos recubrimientos, y que respondería al tipo de sustancia orgánica adicionada a la mezcla original, suponiendo que ésta no se haya transformado en otro compuesto, se recurre a la Cromatografía de Gases, tanto por Pirólisis como por Espectrometría de Masas (GC-MS) (Rampazzi et al, 2004) y a la Espectroscopia de Infrarrojos por Transformada de Fourier (IRTF).

COMPOSICIÓN DE LAS PÁTINAS

El análisis mineralógico de las pátinas muestra que suelen estar compuestas por todos o algunos de estos minerales: calcita, yeso, oxalatos de calcio (whewellitita, weddellitita), óxidos e hidróxidos de hierro (hematites, goethita), fosfatos cálcicos (apatito, hidroxiapatito) y silicatos (cuarzo, feldespato, minerales de arcilla). La presencia de calcita responde a la naturaleza del aglomerante, en su mayoría cal. El yeso puede provenir bien como parte del aglomerante o como producto de alteración resultado de la contaminación atmosférica. Los minerales de hierro tienen su origen en la naturaleza de los pigmentos naturales (ocres, sienas) añadidos a la mezcla y utilizados como colorantes, y causantes en su mayor parte de la coloración típica de las pátinas. Los silicatos pueden atribuirse a diferentes procedencias, bien ser el resultado de partículas de polvo atmosférico adheridas a la superficie de las pátinas o ser constituyentes de los pigmentos naturales citados anteriormente.

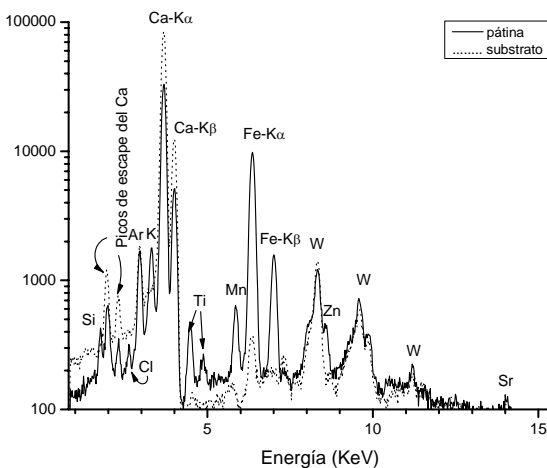


Figura 4: Espectros de Fluorescencia de Rayos X de la pátina (línea continua) y del substrato calcáreo (línea discontinua).

CONCLUSIONES

Una de las acepciones del término pátina, es la relativa a la aplicación de finas películas o cubiertas sobre la superficie de materiales de construcción (p.ej. la superficie externa de piedras), con fines estéticos y/o protectores.

El análisis metodológico de las pátinas incluye tanto una descripción exhaustiva in situ, como el análisis minucioso mediante técnicas microscópicas y microanalíticas, tanto en laboratorio como con equipos portátiles in situ.

La mineralogía que se suele encontrar en las pátinas está constituida por calcita, yeso, oxalatos y fosfatos cálcicos, óxidos e hidróxidos de hierro y silicatos. La mayoría de estos minerales responden a las materias primas originales (aglomerantes, pigmentos naturales colorantes y aditivos orgánicos), a las transformaciones químico-mineralógicas producidas a lo largo del tiempo (fracción orgánica e inorgánica) y a los productos de alteración posteriores (contaminación atmosférica).

La existencia de pátinas sobre las superficies pétreas suele contribuir a la conservación del material pétreo; por ello se pretende con su estudio evitar su eliminación indiscriminada en los procesos de limpieza y fomentar su conservación y protección. Asimismo, su análisis es importante, además de como elemento de una tecnología tradicional, con vistas a su reproducción actual.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido financiado por el proyecto (BIA2003-4073) y por una beca CSIC Predoctoral Focalizada I3P (CVC), así como por un contrato Ramón y Cajal (MADB).

REFERENCIAS

- Alessandrini, G. & Bonecchi, R. (1989): *Caratteristiche composizionali e morfologiche di pellicole ad ossalato: studio comparato substrati lapidae di diversa natura*. En: *Le pellicole ad ossalati: origine e significato nella conservazione delle opere d'arte*. Centro C.N.R. "Gino Bozza" Politecnico di Milano.
- Alunno Rossetti, V. & Laurenzi Tabasso, M. (1973): *Distribuzione degli ossalati di calcio mono e 2,25 idrato nelle alterazioni delle pietre di monumenti esposti all'aperto*. En: *Problemi di conservazione*, Bologna, 375-386.
- Alvarez de Buergo, M., Fort Gonzalez, R., López de Azcona, M.C. & Mingarro Martin, F. (2002): *Analysis of the ochre patina on the limestone of Palacio de Nuevo Baztán, Madrid, Spain*. En: *Protection and Conservation of the Cultural Heritage in the Mediterranean Cities*. E. Galán & F. Zezza (eds.). Balkema, Lisse, 391-396.
- Alvarez de Buergo, M. & Fort González, R. (2002): *Characterizing the construction materials of a historic building and evaluating possible preservation treatments for restoration purposes*. En: *Natural Stone, Weathering Phenomena, Conservation Strategies and Case Studies*. S. Siegesmund, T. Weiss & A. Vollbrecht (eds.). Special Publications. Geological Society, London 205: 241-254.

- Alvarez de Buergo, M. & Fort Gonzalez, R. (2003): *Protective patinas applied on stony façades of historical buildings in the past*. Construction and Building Materials, 17: 83-89.
- Cabrera Garrido, J. M. (1996): *Estudios de recubrimientos de fachadas antiguas: la pátina de la piedra y el color de la arquitectura*. En: XI Congreso de Conservación y Restauración de Bienes Culturales, Castellón, Diputación de Castellón, Servicio de Publicaciones, 869-876.
- Caner, L.N. & Boke, H. (1989): *Occurrence of calcium oxalates on marble monuments in Anatolia*. En: Le pellicole ad ossalati: origine e significato nella conservazione delle opere d'arte. Centro C.N.R. "Gino Bozza" Politecnico di Milano.
- Capponi, G. & Codacci-Pisanelli, B. (1989): *Il problema delle pellicole ad ossalati nel duomo di Lucca*. En: Le pellicole ad ossalati: origine e significato nella conservazione delle opere d'arte. Centro C.N.R. "Gino Bozza" Politecnico di Milano.
- Cennini, C. (1437): *Il libro dell' Arte*. Traducido al inglés por Daniel V. Thompson, Jr. Nueva York: dover Publications, Inc. 1993, por Yale University Press. World Wide Web. <http://www.noteaccess.com/Texts/Cennini>
- Cipriani, C. & Franchi, L. (1958): *Sulla presenza di whewellite fra le croste di alterazioni dei monumenti romani*. Bollettino del Servizio Geologico, 79: 555-564.
- Del Monte, M. & Sabbioni, C. (1987): *The origin of calcium oxalates on historical buildings, monuments and natural outcrops*. The Science of The Total Environment, 67(1): 17-39.
- Del Monte, M. (1990): *Microbioerosions and biodeposits on stone monuments :pitting and calcium oxalate patinas*. En: Avanced Workshop "Analytical Methodologies for Investigation of Damaged Stones", Pavia.
- Fassina, V. (1989): *Le pellicole ad ossalato - Lo stato delle conoscenze attuali*. En: Le pellicole ad ossalati: origine e significato nella conservazione delle opere d'arte. Centro C.N.R. "Gino Bozza" Politecnico di Milano.
- Kouzeli, K., Beloyannis, N., Talias, C. & Dogani, Y. (1988): *Ancient and Byzantine conservational treatments on the Parthenon*. En: Deterioration and Conservation of Stone. Institute of Conservation and Restoration of Cultural Property and Nicholas Copernicus University, Torun, Poland.
- Knoll, H. (1968): *Die Trajanssäule*. Rep. Instituten für Anorganische Chemie, Freie Universität Berlin.
- Krumbein, W.E., Petersen, K. & Schellnhuber, H.J. (1989): *On the geomicrobiology of yellow, orange, red, brown and black films and crusts developing on several different types of stone and objects of art*. En: Le pellicole ad ossalati: origine e significato nella conservazione delle opere d'arte. Centro C.N.R. "Gino Bozza" Politecnico di Milano.
- Lazzarini, L. & Salvadori, O. (1989): *A reassessment of the formation of the patina called scialbatura*. Studies in Conservation, 34: 20-26.
- Liebig, J.V. (1853): *Ueber den Thierschit*. Liebigs Annalen der Chemie und Pharmazie, LXXXVI, 113-115.
- Matteini, M. & Moles, A. (1986): *Le patine di ossalato di calcio sui manufatti in marmo*. OPD Restauro-Restauro del Marmo/Opere e problemi: 65-73.
- Maravelaki-Kalaitzaki, P., Anglos, D., Kilikoglou, V. & Zafiroopoulos, V. (2001): *Compositional characterization of encrustation on marble with laser induced breakdown spectroscopy*. Spectrochimica Acta Part B-Spectroscopy, 56 (6): 887-903.
- Rampazzi, L., Andreotti, A., Bonaduce, I., Colombini, M.P., Colombo, C. & Toniolo, L. (2004): *Analytical investigation of calcium oxalate films on marble monuments*. Talanta, 63: 967-977.
- Realini, M. y Toniolo, L. (eds). (1996). "*II International Symposium The oxalate films in the conservation of works of art*". EDITEAM S.A.S. Castello d'Argile (BO). 539 p.
- Rossi Manaresi, R., Grillini, G.C., Pinna, D. & Tucci, A. (1989): *Presenza di ossalati di calcio su superfici lapidee esposte all'aperto*. En: Le pellicole ad ossalati: origine e significato e nella conservazione delle opere d'arte. Centro C.N.R. "Gino Bozza" Politecnico di Milano.
- Vázquez-Calvo, C., Álvarez de Buergo, M., Fort, R., Gómez-Tubio, B., Ortega Feliu, I. & Respaldiza, M. (2004): *Análisis de Pátinas históricas del Patrimonio Arquitectónico mediante Fluorescencia de Rayos X Portátil*. En: 6ª Reunión de la Red Temática del CSIC de Patrimonio Histórico y Cultural, Sevilla, 35-36.
- Vázquez-Calvo, C., Alvarez de Buergo, M. & Fort, R. (2007): *Overview of recent knowledge of patinas on stone monuments: the Spanish experience*. En: Building Stone Decay: Diagnosis to Conservation. R. Prikryl & B. Smith (eds.). Geological Society Special Publications 271, London, 295-307.
- Vitrubio. Los diez libros de arquitectura (sic), facsímil de la edición madrileña de 1582. Madrid, Albatros Ediciones, 1977, libro 6, capítulo 9, 179-181.
- VV.AA. (1989): Proceedings of Symposium on The oxalate films: origin and significance in the conservation of works of art. Centro C.N.R. "Gino Bozza" Politecnico di Milano.

