

# ESTUDIO DE LAS COSTRAS NEGRAS PRESENTES EN LA FACHADA DE LA CATEDRAL DE LA HABANA MEDIANTE ESPECTROSCOPIA DE PLASMA INDUCIDO POR LÁSER (LIBS)

STUDY OF THE BLACK CRUSTS IN THE FAÇADE OF THE CATHEDRAL OF HAVANA USING LASER INDUCED PLASMA SPECTROSCOPY (LIBS)

IVETTE RAVELO CABRERA<sup>a</sup>, LESTHER MOREIRA OSORIO<sup>b†</sup>, MIGUEL A. ARRONTE GARCÍA<sup>c</sup>,  
LUÍS V. PONCE CABRERA<sup>c</sup>, EUGENIO RODRÍGUEZ GONZÁLEZ<sup>c</sup>

a) Centro Nacional de Conservación, Restauración y Museología (CENCREM), Cuba, laboratorio@cencrem.cult.cu

b) Instituto de Ciencia y Tecnología de Materiales (IMRE), Universidad de La Habana, Cuba. lesther.moreira@gmail.com

c) CICATA-IPN, Unidad Altamira, México.

† autor para la correspondencia

La Catedral de La Habana, símbolo emblemático de la Ciudad Colonial, ubicada en un área de gran desarrollo urbano, con cercanía al mar y dentro de una zona industrial, muestra un deterioro en la estabilidad de su fachada. Dado su valor patrimonial se hace necesario la determinación elemental y rápida de los elementos que intervienen en el proceso de deterioro de la estructura pétreo. La espectroscopia de plasma inducido por láser (LIBS) es considerada una de las técnicas más dinámicas y prometedoras en el campo de la espectroscopia analítica, pues se trata de una técnica prácticamente no destructiva y capaz de realizar la determinación cualitativa en tiempo real. Haciendo uso de un sistema LIBS portátil desarrollado en el Laboratorio de Tecnología Láser de la Universidad de La Habana, se estudian las costras negras depositadas en las cornisas y columnas de la fachada de la catedral a tres alturas diferentes. Los resultados obtenidos son comparados con otras técnicas analíticas, entre ellas Difracción de Rayos X (DRX).

Havana's Cathedral, the Colonial City's emblematic symbol located in an area of great urban development, near the sea and inside an industrial area, it shows to deterioration in its facade. Given its patrimonial value it is necessary the quick determination of the elements involved in the process of stone decay. Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) is one of the most dynamic and promising techniques in the field of the analytic spectroscopy, because it is practically a nondestructive technique able to carry out qualitative determinations in real time. Making use of a portable LIBS developed in the Laboratory of laser Technology of the University of Havana, the black crust deposited in the cornices and columns of the Havana Cathedral's facade are studied to three different heights. The results are compared with other analytic techniques, such as X-ray diffraction (DRX).

**Keywords.** Laser ablation 79.20.Eb, laser spectroscopy 42.62.Fi, electric breakdown 51.50.+v, 52.80.-s, 77.22.Jp

## INTRODUCCIÓN

Entre las construcciones patrimoniales de Cuba más importantes La Catedral de La Habana es una de las más representativas, por su valor histórico y arquitectónico, considerándose la Catedral y su Plaza el conjunto más armonioso de la capital cubana.

Construida en el siglo XVIII, la Catedral está localizada muy cerca de la línea costera, donde recibe un gran embate del viento marítimo, que no solo trae consigo el aerosol marino, sino que también arrastra contaminantes origi-

nados en la zona industrial enclavada en la Bahía de La Habana, así como en el entorno urbano de sus alrededores y que influyen directamente en la superficie del material pétreo

Fue utilizada para su construcción, roca caliza coralina oriunda de la isla, típica de las edificaciones habaneras de su época, que está constituida fundamentalmente por calcita ( $\text{CaCO}_3$ ), aunque puede contener óxido de hierro, que en algunas ocasiones es el responsable de la coloración rosácea o crema y pre-

senta incrustaciones de corales, propios de su origen sedimentario.[1] A pesar de la gran estabilidad que ha demostrado tener esta piedra como material de construcción, la misma no está exonerada de la acción de la naturaleza en su deterioro, efecto que con el desarrollo urbano e industrial se ha intensificado hasta la actualidad.[2]

Una de las afectaciones más comunes en la roca caliza está caracterizada por la presencia de costras de color oscuro sobre la superficie, conocidas como costras negras o costras de sulfín. El sulfín se forma por la combinación del  $\text{SO}_2$  de la atmósfera con el agua que se condensa en la superficie de la piedra, dando lugar a la formación de ácido sulfúrico. Este disuelve al carbonato de calcio de la piedra, formándose  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (yesificación). Por otro lado, el crecimiento microbiano contribuye también a la formación de estas costras. [2, 4, 5]

En las paredes de la Catedral de La Habana se encuentran estas afectaciones, como puede observarse en la figura 1. Se pueden distinguir dos tipos de costras negras: Una en las zonas protegidas de la lluvia y otras que se diferencian por estar en el camino donde se escurre el agua; estas últimas, pueden deberse a crecimiento microbiano.[5] Las muestras estudiadas en este trabajo pertenecen al primer grupo.

Dada las potencialidades de la espectroscopía de plasma inducida por láser (LIBS) sobre otras técnicas de caracterización de materiales, se realizó el estudio de la composición elemental de las costras negras con el objetivo de determinar las causas que le dan origen. LIBS es una técnica prácticamente no destructiva, no requiere preparación de la muestra, es posible realizar un análisis cualitativo rápido con la ventaja de poder ser aplicado *in situ*. Mediante difracción de rayos X (DRX) fueron comprobadas las fases existentes en las costras.

## INSTALACIÓN EXPERIMENTAL

El análisis por LIBS se llevó a cabo utilizando un prototipo de equipo desarrollado en el laboratorio de Tecnología Láser de la Universidad de La Habana, único de su tipo.

De esta forma, un láser de Nd:YAG pulsado, con Q-switch incorporado, emitiendo en régimen multipulsos en su longitud de onda fundamental (1064 nm), es enfocado sobre la muestra, ubicada a 50 mm de la lente de enfoque de la radiación. Mediante un estereoscopio es posible visualizar la zona de análisis en la muestra. El estereoscopio y el láser se encuentran ópticamente alineados. Como consecuencia de la interacción láser-materia se obtiene un plasma, el cual es coleccionado por medio de una fibra óptica y analizado a través del espectrómetro USB2000 de Ocean Optics. El rango espectral de medición barre desde 350 – 1000 nm, con una resolución óptica de 0.35 nm. El tiempo de integración del plasma fue de 50 ms. La energía en cada pulso láser fue de 215 mJ medida a través del equipo PM300E de Thorlabs.

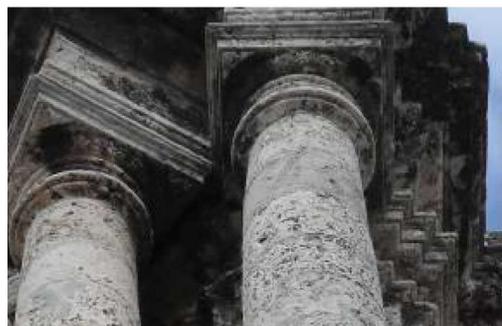


Figura 1. Vista de la fachada, costras negras en la parte interior de las columnas, en los capiteles y en las cornisas.

Las muestras de costra negra fueron escogidas de las columnas de ambos lados de la puerta principal de la Catedral debido a su gran abundancia y posible representatividad en las causas que le dan origen. El análisis se llevó a cabo a 3 alturas diferentes: 1 m, 17 m y 20 m.

En el proceso de identificación de los elementos correspondientes a las costras mediante LIBS, se usó la base de datos de espectros atómicos publicada por NIST[6]

En cada medición LIBS se promediaron 10 espectros característicos, a fin de obtener mayor homogeneidad en las mediciones.

En el análisis de difracción de rayos X se utilizó un difractor Brucker D8, con Detector: Linx Eye para el haz difractado. Las muestras fueron analizadas con radiación  $\text{K}\alpha(\text{Cu})$ ,  $\lambda=1.54183 \text{ \AA}$ , en un rango angular de  $10\text{-}90^\circ$  en  $2\theta$  y un paso angular de  $0.015^\circ$ .

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Fue utilizada una ventana espectral amplia, en el rango de 368 – 900 nm, en la identificación de los elementos por LIBS.

Se identificaron elementos metálicos como Fe, Pb, alcalinos como Ca, Mg, Na y K, y fueron determinados otros elementos como C, S, O y N. Todos los elementos están presentes en cada una de las muestras. Es evidente que la distribución de contaminantes no depende de la altura, lo cual trae consigo cierto nivel de homogenización de los mismos sobre la superficie pétreo.

El Ca constituye el elemento mayoritario. Precisamente la razón está dada por la composición de la piedra caliza, fundamentalmente compuesta por  $\text{CaCO}_3$ . Igualmente la determinación de S y O implica la presencia de  $\text{SO}_2$  en el ambiente, el cual se verá reflejado en la formación de yeso en la costra de sulfín.

Los elementos como C, Fe y Pb, pueden estar presentes gracias a la deposición de partículas extrañas arrastradas por el viento y que son absorbidas por la costra de sulfín

cuando está húmeda. Su presencia puede constituir una de las razones del color oscuro sobre la superficie pétreo en las paredes exteriores. En el caso de Fe, también este puede constituir parte de la composición de la piedra.

Los granos de arena que, por la influencia del viento, son arrastrados y depositados sobre la superficie, sirven de núcleo en la formación de partículas mayores dentro de las costras. El Si, en forma de óxido y el Mg como parte de la Dolomita, pueden estar integrando estos granos, o simplemente ser parte del sustrato de la pared.

La presencia de Na es consecuencia del NaCl procedente del aerosol marino. La sal llega a la pared donde puede ser diluida por la condensación de agua atmosférica en la superficie, y migra hacia el interior, pudiendo llegar muy profundo, gracias a la porosidad de esta roca. Después de la evaporación recrystaliza en los poros o en las grietas.

La DRX corrobora la presencia de dos fases minerales en las muestras: yeso y calcita (ver figura 3). Sin embargo dio como resultado dos tipos diferentes de muestras, un tipo con mayor presencia de calcita y otro con mayor presencia de yeso. Esta correspondencia no está relacionada con la altura, sino con la morfología de la muestra. En el segundo caso corresponde a una muestra donde la costra toma una forma irregular (dendrítica) que recuerda la formación del yeso (ver figura 4). El otro tipo corresponde a una costra más delgada y más compacta.

Al inicio de los difractogramas, en el rango de 10 a 20° se observa una zona perteneciente a una fase amorfa. Posiblemente en esta fase se encuentren algunos de los elementos que se determinaron con LIBS. Otros elementos no se observan por estar presentes en concentraciones inferiores a la detectable por DRX.

En todas las muestras encontramos una fase de cuarzo ( $\text{SiO}_2$ ), con una intensidad muy pequeña en todos los casos, corroborando lo medido por LIBS.

## CONCLUSIONES

Mediante los resultados obtenidos con la técnica LIBS se pudo determinar el nivel de homogeneidad que existe en la presencia de contaminantes sobre la fachada de la Catedral de la Habana.

El deterioro de la roca caliza de la fachada se debe a la yesificación de la calcita constituyente. La diferencia morfológica de las costras negras se debe a la concentración de yeso, que sirve de sustrato a los contaminantes.

El LIBS puede servir como instrumento de monitoreo del medio ambiente y para determinar la degradación de los materiales pétreos.

Para el estudio de las costras de sulfín la espectroscopía LIBS sirve de complemento a la DRX, permitiendo determinar elementos en menor concentración o en fase amorfa.

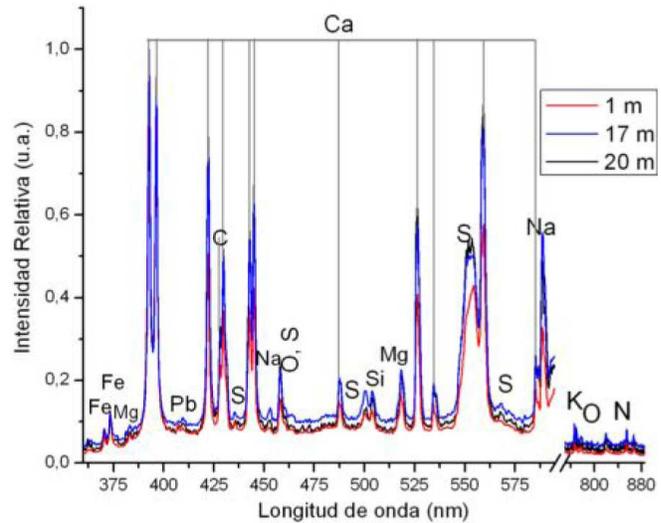


Figura 2. Espectro LIBS de las muestras de costra negra de la fachada de la Catedral de la Habana a tres alturas: 1m, 17m y 20 m

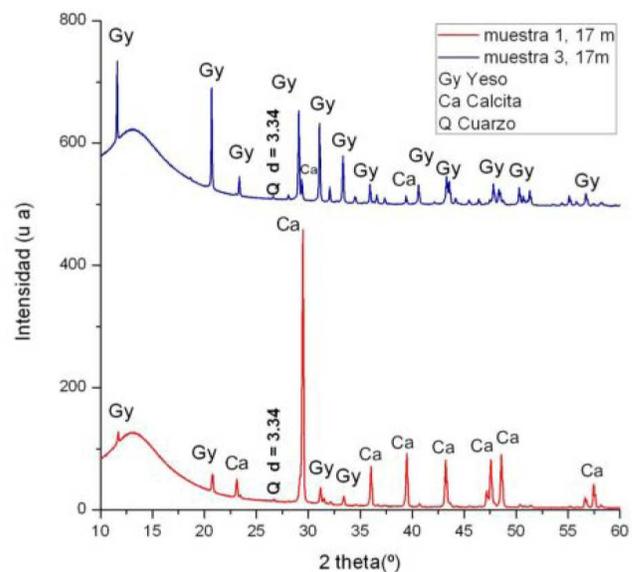


Figura 3. DRX de dos muestras a 17 m de altura. La muestra 1 con mayor concentración de Calcita y la 3 con mayor concentración de yeso



Figura 4. Izquierda: Muestra con mayor presencia de yeso. Derecha: Muestra con mayor presencia de calcita

- 
- [1] J. Méndez Vivar, *Educación Química*, **8**, 225-230(1997)
- [2] N. Lan and T. Thi, *Corrosion Science*, **47**,1023-1038 (2005)
- [3] Vicente, M. *Jornadas sobre restauración y conservación de Monumentos*. pp. 25-29, Madrid, 1989.
- [4] K. Malaga-Starzec, et al., *Journal of Cultural Heritage*, **4**, 313-318 (2003)
- [5] C. Valdés, *et al. Revista CENIC Ciencias Químicas*,**38**, No. 3, 2007
- [6] <http://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/index.html> (NIST)
- [7] N. Pérez Zoloza, A. Orsetti y G. M. Bilmes, *Rev. Cub. Física* ISSN: 0253-9268, **27**, 80-83 (2010)
- [8] D. A. Cremers and L. J. Radziemski, "Handbook of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy". John Wiley y Sons, Ltd. 2006
- 