

CARACTERIZACIÓN FISICOQUÍMICA DE UN BIOMATERIAL MARINO CON FINES DE RESTAURACIÓN DE BIENES CULTURALES

Aida Liliana Barbosa L.¹, Lucía Carmona¹, Dora Carmona B.²

Resumen

Barbosa L. A. L., L. Carmona, D. Carmona B.: Caracterización fisicoquímica de un biomaterial marino con fines de restauración de bienes culturales. Rev. Acad. Colomb. Cienc. **35** (136): 303-314, 2011. ISSN 0370-3908.

Materiales como conchas de bivalvos y piedra coralina arrecifal constituyen la mayoría de los morteros tipo pañete de las fortificaciones de la Ciudad de Cartagena-Colombia. Un estudio fisicoquímico y espectroscópico del material (ostras), *Crassostrea Rizhophorae* (CR) y *Pinctada Radiata* (PR) fue realizado para hallar su biorreceptividad superficial y sintetizar morteros más resistentes al intemperismo. Los análisis de DRX mostraron presencia predominante de calcita y para la especie PR trazas de aragonita, esta muestra presentó mayor absorción de metales Fe y Mn, siendo indicativo de contaminación. Las impurezas orgánicas y la formación de CaO a 790°C fueron evidenciadas por TGA para la CR y 630°C para PR. Los materiales presentaron baja área superficial y microporosidad.

Palabras clave: conservación del patrimonio, meteorización, conchas de bivalvos, morteros antiguos.

Abstract

Materials like bivalve shells and coral reef stone constitute the majority of plastering mortar type of old fortifications from Cartagena city, Colombia. A physical-chemical and spectroscopic material (oyster) study of *Crassostrea Rizhophorae* (CR) and *Pinctada Radiata* (PR) was performed to find their surface bioreceptiveness and synthesize more resistant mortar to the deteriorating. The XRD analyzes show calcite dominant presence in CR and aragonite traces by PR specie, which presented greater absorption of metals Fe and Mn, being indicative of contamination. Organic impurities and CaO formation at 790°C was found by TGA for CR and 630°C for PR. Materials showed low surface area and microporosity.

Key words: heritage conservation, weathering, bivalve shells, mortars old.

¹ Universidad de Cartagena- Laboratorio de Investigaciones en Catálisis y Nuevos Materiales, LICATUC- Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Programa de Química, Campus Zaragocilla-Cartagena, Colombia.

² Alcaldía Mayor de Cartagena de Indias. Instituto de Patrimonio y Cultura. Centro - Calle del Tablón. Edificio González. Porto, Cartagena - Colombia.

Introducción

Conchas de bivalvos especialmente moluscos del género *Crassostrea Rizophorae* (CR) llamada comúnmente ostra de mangle y *Pinctada Radiata* (PR) son material de desecho de explotación pesquera (Buitrago, *et al.* 2005). Debido a la alta demanda local para la ostra del mangle, (CR) se prefiere por su sabor y se sirve comúnmente en la cáscara a los turistas en las playas, siendo los bancos de ostras naturales sujetos a una explotación alta. (Lacerda, *et al.* 1987), (Brumbaugh, *et al.* 2009). Estas prácticas pesqueras destructivas alteran directamente su estructura física y conlleva la generación de un desecho medioambiental subutilizado, particularmente abundante en zonas de explotación insulares del Caribe y Sur América, (Carranza, *et al.* 2009a) el cual se incrementará en la próxima década, si se estima que más del 85% de los bancos de ostras naturales están en vía de extinción. (Brumbaugh, *et al.* 2009). Este tipo de biomaterial meteorizado fue utilizado en la época hispánica como constituyente en todas las fortificaciones antiguas a lo largo de las costas de América Latina y posee una capacidad de filtración y biocumulación de metales alta, además de agregarse reduciendo la erosión. Estudios previos muestran que las partículas suspendidas del metal se acumulan en una fracción no soluble que probablemente esté asociada con gránulos amorfos, constituyentes de su caparazón y su concentración depende de las condiciones medioambientales. (De Freitas, *et al.* 2003) Dichas características morfológicas conducen al deterioro de morteros de pega antiguos y rocas constituyentes de las fortificaciones, facilitándose la formación de un biofilm cuyos microorganismos pueden llevar a la biosolubilización del material y posterior apertura de oquedades, que producen el colapso de la roca y desplome de la estructura. Para caracterizar la durabilidad de un material, es adecuado hacer el estudio de su bioreceptividad, definida como la aptitud de un material para albergar, desarrollar y multiplicar uno o distintos grupos de organismos vivos, siendo excluida la capacidad de un material para recibir organismos de manera fortuita. Entre los materiales de construcción, tal vez el mortero es el más bioreceptivo como se observa en edificios y monumentos y en pruebas de laboratorio. (Saiz-Jiménez, *et al.* 2008), (Macedo, *et al.* 2009)

En la actualidad, los monumentos históricos están siendo sometidos a restauraciones y reparaciones; numerosos aditivos químicos como el hidróxido de bario (Karatasios, 2010), óxido de titanio, (Karatasios, *et al.* 2006), sílice fumante (Caliskan, 2003), hidroximetil celulosa, derivados de la goma arábiga (Izaguirre, 1993), oleato de sodio y estearato de calcio (Izaguirre, 2009), han sido propuestos

para mejorar su resistencia frente a los vectores ambientales como humedad, salinidad y temperaturas altas, además de la polución medioambiental. La protección de los morteros se dirige principalmente a evitar la humedad, ya que cuando el agua se evapora y deja sales que crecen dentro de los poros de las rocas, provocan microfracturas que se propagan dañando el material: este fenómeno ocurre durante y después de las estaciones lluviosas. Las partículas pulverulentas o del suelo (< 200 micras) al depositarse en las fachadas de los edificios los destruyen, no sólo por ellas en sí mismas sino porque van acompañadas de la velocidad alta de los vientos que las transportan (Leuzzi, *et al.* 1998). Los restauradores prefieren materiales nativos que suelen ser más compatibles con los existentes en las fortificaciones, debido a que los productos orgánicos y organominerales (también conocidos como organosilícicos) pueden resultar eficaces a corto y mediano plazo (Gómez-Villalba, *et al.* 2011); por lo tanto en el presente trabajo se recolectaron especies mayoritarias de bivalvos constituyentes de la muralla de Cartagena de Indias-Colombia en estado natural y con fines comparativos se tomaron muestras removidas en procesos de restauración, las cuales fueron donadas por el Instituto de Mejoras Publicas de Cartagena de Indias con fines de investigación. Se empleó una combinación de técnicas físicas, químicas y espectroscópicas, microscopía electrónica de barrido con microanálisis de energía dispersiva, análisis de calcinación utilizando TGA y Difracción de Rayos X para encontrar fases cristalinas en las muestras frescas y en las obtenidas del monumento histórico. Se evaluaron las propiedades morfológicas y texturales que permitieran estudiar la resistencia de las conchas de bivalvos al biodeterioro ejercido por los microorganismos, gases ambientales y el intemperismo; al mismo tiempo se analizó la viabilidad de las conchas como agente para restaurar, mediante la obtención de un mortero de prueba. Los resultados se constituyen como insumo para la protección de morteros antiguos existentes, que puede ser utilizado por los restauradores e interventores de estos bienes patrimoniales.

Materiales y métodos

Selección del área de estudio

Fueron seleccionados tres lugares de muestreo, dos de ellos en la zona Insular de Cartagena-Tierra Bomba, sitio de acopio de la piedra coralina arrecifal con que fueron construidas las fortificaciones de Cartagena de Indias; el tercer lugar de recolección fue San Antero-Córdoba; estas muestras fueron usadas como blanco, porque no poseían intervención humana y estaban alejadas de contaminantes medioambientales; el tipo de material seleccionado fue

conchas de bivalvos con un alto grado de meteorización; las especies recolectadas fueron abundantes en el medio y la frecuencia de muestreo fue una vez, cada tres meses por espacio de seis meses. El área definida de muestreo fue 3 m de la línea costera en toda la extensión de las playas seleccionadas y se recolectaron muestras en seis puntos, en los cuales hay presencia abundante de las especies a utilizar.

Toma de muestras

Muestras de *Crassostea Rhizophorae* (CR) entre 5 cm y 15 mm de longitud y *Picnata Radiata* (PR) entre 2 cm y 5 cm de longitud fueron recolectadas en la Isla de Tierra Bomba sector este y oeste de Bocachica, figura 1, y San Antero Córdoba (Playa Caño de Lobo). Estas fueron trasladadas al laboratorio de Investigación en Catálisis y Nuevos Materiales LICATUC de la Universidad de Cartagena-Colombia y colocadas dentro de cestas plásticas de dimensiones (60 x 40 x 15 cm), para ser sometidas a lavados exhaustivos con agua potable y agitación por dos días, con la finalidad de extraer residuos de arena y remover parte del biofilm.

Se seleccionaron las ostras más limpias con tallas promedio de $2,05 \pm 0,5$ cm y se utilizó otro protocolo de limpieza para retirar el biofilm a profundidad, el cual consistió en un lavado y cepillado de las conchas utilizando jabón, enjuagando con abundante agua por espacio de 24 horas en agitación; las muestras fueron secadas al sol por 1 día y se

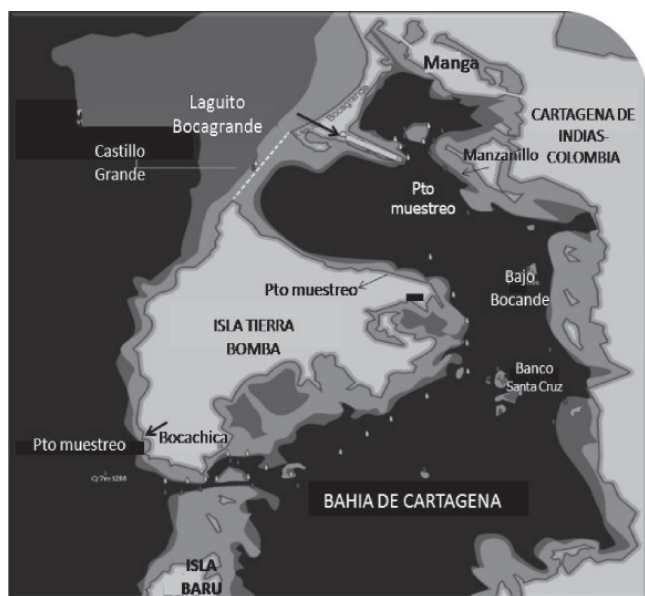


Figura 1. Mapas de la ciudad de Cartagena de Indias. Las flechas señalan la ubicación del corregimiento de Bocachica en la isla de Tierra Bomba y Manzanillo. Cartagena-Bolívar.

observaron nuevamente en el microscopio óptico con un aumento de 1000x, para verificar la presencia de biofilm resistente al lavado; en algunos casos se hizo necesario una limpieza exhaustiva con una mezcla etanol-acetona por 24 horas para retirar impurezas de naturaleza orgánica. Las muestras limpias fueron molidas mecánicamente y tamizadas a 100 mesh, para los análisis químicos y espectroscópicos de las muestras frescas y calcinadas a 700°C por 12 h. Para las conchas recolectadas sobre el patrimonio, el método más adecuado fue la extracción de testigos mediante un raspado con espátulas asépticas (scrapping) (Herrera, *et al.* 2002) y posterior remoción de la roca coralina arrecifal; la muestra fue separada en dos fracciones; una de ellas fue lavada con el protocolo de limpieza descrito anteriormente, para remover a profundidad el biofilm y realizar el análisis de los componentes inorgánicos en el biomaterial y otra parte fue analizada directamente al microscopio óptico, (Herrera, *et al.* 2002); se tuvo la precaución de envasar las muestras en un material de plástico para conservar su humedad y evitar su carbonatación. (Carmona, *et al.* 2005), (Barbosa, *et al.* 2007, 2007a).

Caracterización físicoquímica del material recolectado

Para determinar la composición química y algunas características mineralógicas de las muestras de materiales meteorizados, se utilizaron técnicas analíticas y espectroscópicas tales como: análisis termogravimétrico, mediante un equipo ATG Q 500 TA Instruments, con una velocidad de incremento de temperatura de 20°C/min; análisis por difracción de rayos X, con un difractor de polvo Bruker D8 Advance, dotado con anticátodo de radiación monocromática de Cu, $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$, 40 kV y 30 mA, con una constante de tiempo 2.0 segundos y un paso angular de 0.100 grados para 2θ ; y ME con un Microscopio de Barrido, con sonda AutoProbe, cp-park Scientific Instruments. El área superficial del material meteorizado fresco y calcinado a 500°C, fue hallada por el método de la isoterma B.E.T, usando un equipo marca Gemini Micromeritics 2000. El contenido de los minerales en el mortero de prueba fue encontrado por absorción atómica, utilizando un equipo Perkin Elmer Analyst 300. Estudios de microscopía óptica para la textura de las muestras, se realizaron con ayuda del equipo Nic Plan Nicolet con cámara digital acoplada, usando un ocular tipo Whk 10x/20L.

Obtención del mortero de prueba

Con la finalidad de ensayar el material para aplicaciones posteriores en restauración de edificaciones antiguas, las muestras de ambas variedades de conchas fueron tamizadas a 120 mesh y calcinadas a 500°C. En una proporción

adecuada, fueron sometidas a un apagado agregando agua, dejando esta mezcla por espacio de quince días, agitando en forma discontinua, con el fin de obtener la cal hidráulica. Con este material, se procedió a la fabricación de los morteros mediante la adición de arena previamente caracterizada y tamizada por malla 100 mesh, variando la proporción de cal y arena y adicionando agua hasta obtener una pasta homogénea, trabajable y con fluidez adecuada. Se dejó fraguar por siete días y se procedió a caracterizarlo por técnicas mecánicas como resistencia mecánica a la compresión y pruebas químicas como absorción atómica y pruebas espectroscópicas como DRX y SEM.

Resultados y discusión

Aspecto físico de las muestras recolectadas

Las conchas de la especie *Crassostrea Rizophoreae* (*CR*), (figura 2, izquierda), presentaron una forma alargada y estrecha con una textura más frágil y quebradiza, superficie rugosa, sin ninguna uniformidad; su tamaño en comparación con la especie *Picnata Radiata* (*PR*) (figura 2, derecha), fue mayor y normalmente se encontraba agregada, formando un ensamble compacto propio de la ostra de mangle. Algunas de las muestras recolectadas presentaron porosidades de 1 mm de diámetro producidas por la intemperie y procesos de meteorización. La especie *Picnata Radiata* (*PR*) registró menor abundancia que la

PR en las zonas de muestreo; su forma es redondeada con una superficie rugosa y canales ordenados, no posee oquedades ni poros macroscópicos (propios del deterioro mecánico y/o procesos de meteorización), lo que refleja una mayor resistencia que la *CR*, una mayor dureza y menor fragilidad a la molienda. (Carmona, *et al.* 2005), (Barbosa, *et al.* 2006).

Las muestras antiguas de conchas de bivalvos fueron obtenidas en el Baluarte de Santiago del cordón amurallado de Cartagena –Colombia (Figura 3) y presentaron una forma estrecha y alargada, con patinas de color negro conocidas como biofilms, (Videla, 2003), también llamada costra negra (Pérez, *et al.* 2005); en estas conchas fueron observadas grietas propias de procesos avanzados de meteorización y su dureza fue variable.

La especie *PR* conserva su forma redondeada acanalada y en ella fue observado un avanzado estado de meteorización, con desprendimiento de carbonato de calcio en polvo, (figura 3 derecha), señal de biomineralización de los materiales recolectados, (Carmona, *et al.* 2005), (Barbosa, *et al.* 2006, 2007a). Debido al poco material especiado, este fue analizado solamente por microscopía óptica y superficie específica, para lo que se diseñó una celda de vidrio que permitió colocar el espécimen completo; estos resultados fueron reportados con fines comparativos para evaluar cualitativamente el deterioro que ha sufrido frente al intemperismo.

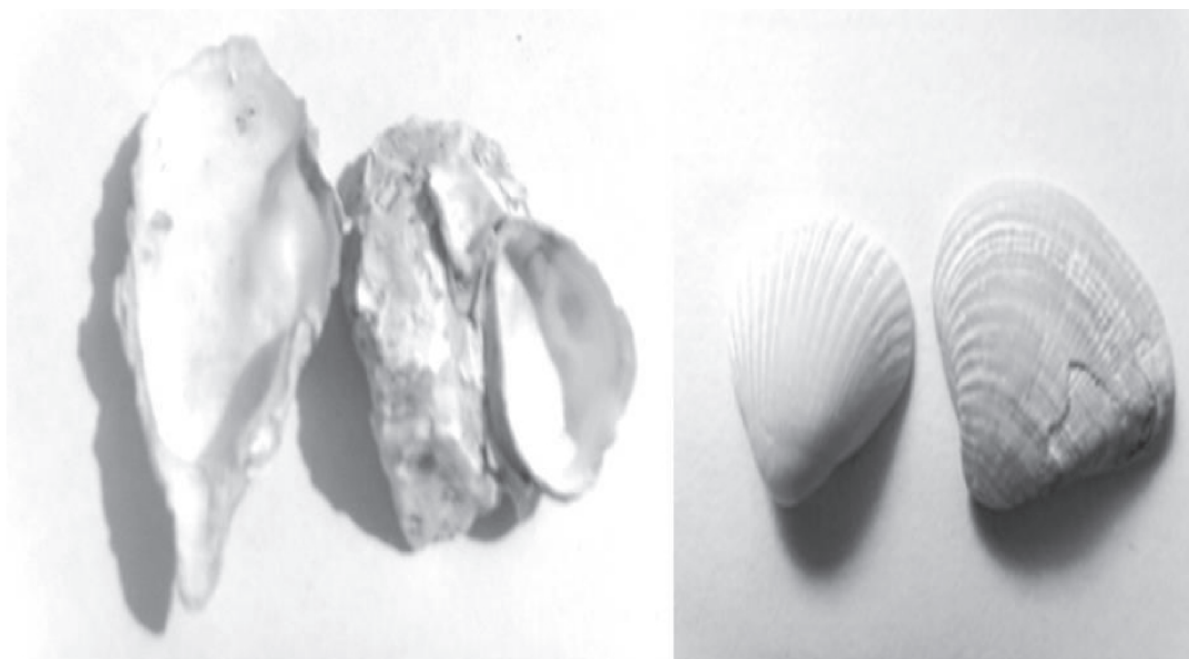


Figura 2. Especies de bivalvos recolectados, *Crassostrea Rizophoreae* (izquierda) y *Pinctada Radiata* (derecha).



Figura 3. Especies de bivalvos recolectados en el Baluarte de Santiago (trabajos de restauración 2007), *Crassostrea Rizophorae* (izquierda) y *Pinctada Radiata* (derecha).

Caracterización fisicoquímica del material de las conchas marinas meteorizadas

El estudio por microscopía óptica revela diferencias en el aspecto morfológico de ambas muestras como se aprecia en la (figura 4).

La figura 4 muestra los resultados de microscopía óptica de luz transmitida de las especies previamente tamizadas, sin lavado con solventes; en estas imágenes se apreció que *PR* presentó una estructura masiva constituida mayoritariamente por cristales anhedrales de CaCO_3 de 4 mm hasta 20 mm. En menor proporción, fueron identifica-

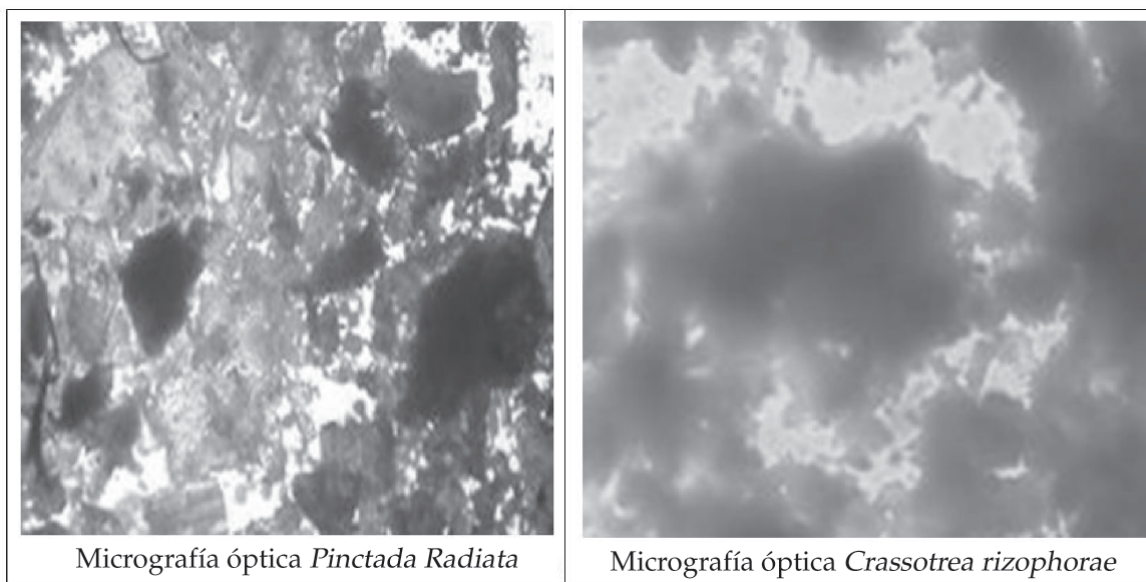


Figura 4. Micrografías en microscopio óptico de la concha de bivalvos de las especies *Crassostrea Rizophorae* (derecha) y *Pinctada Radiata* (izquierda) antes del tratamiento de calcinación.

dos cristales anhedrales más pequeños, superiores a 100 mm, que podrían ser correspondientes a la fase magnésita o dolomítica, lo que se corroboró por medidas posteriores de absorción atómica, que mostraron trazas de magnesio y otros elementos. Fueron identificados, además, poros con morfología más irregular y de mayor tamaño, que generaron formas subredondeadas y alargadas. De igual forma, se apreciaron filamentos correspondientes a material orgánico depositado. En la microfotografía óptica de la especie *CR* se evidenciaron cristales amorfos de mayor tamaño, superiores a 700 mm, producto de una facilidad mayor para agregarse y procesos de cementación de la porosidad. (Barbosa, *et al.* 2005), (López-Arce, *et al.* 2010), (Gómez-Villalba, *et al.* 2011).

Caracterización por medida de superficie específica

En la tabla 1 se pueden apreciar el área superficial de los materiales utilizando el método B.E.T; los constituyentes de las conchas reportaron una superficie específica muy baja indicando poca capacidad adsorbente y naturaleza microporosa. Mediante el análisis del parámetro C, relacionado con la energía de absorción, para el patrón de CaCO_3 el valor fue

Tabla 1. Superficie específica del material marino fresco y proveniente de la muralla sin calcinar con los distintos tratamientos de limpieza empleados.

Muestra	Área superficial m^2/g	Valor C
CaCO_3 patrón	1,2	8,54
CRST-50	4,0	66,33
CRETOH-50	5,1	51,29
CRH ⁺ -50	7,2	51,49
PRST-50	1,3	35,98
PRETOH-50	1,7	22,66
PRH ⁺ -50	1,1	20,51
CR-M	3,8	55,60
PR-M	1,2	18,87

CaCO₃ Patrón: Estándar externo de carbonato de calcio; *CRST-50* *Crassostrea Rhizophorae (CR)* sin tratamiento, pasado por tamiz malla 50; *CRETOH-50* *Crassostrea Rhizophorae (CR)* con tratamiento etanólico pasado por tamiz malla 50; *CRH⁺-50* *Crassostrea Rhizophorae (CR)* con tratamiento ácido pasado por tamiz malla 50; *PRST-50* *Pinctada Radiata (PR)* sin tratamiento, pasado por tamiz malla 50; *PRETOH-50* *Pinctada Radiata (PR)* con tratamiento etanólico pasado por tamiz malla 50; *PRH⁺-50* *Pinctada Radiata (PR)* con tratamiento ácido pasado por tamiz malla 50; *CR-M* *Crassostrea Rhizophorae (CR)* sin tratamiento, pasado por tamiz malla 50 extraída de roca de la muralla trabajos de restauración 2007. Baluarte de Santiago; *PR-M* *Pinctada Radiata (PR)* sin tratamiento, pasado por tamiz malla 50 extraída de roca de la muralla trabajos de restauración 2007, Baluarte de Santiago.

pequeño (8,5) mientras que para las muestras estudiadas el valor se incrementó notablemente (tabla 1); para la especie *CR*, fue el doble en magnitud que en la especie *PR*, lo que explicaría el fácil deterioro que la *CR* tiene por su intercambio de humedad con el medio. Los tratamientos de limpieza con ácidos diluidos o solventes orgánicos dejaron los materiales más expuesto al medio, reportando un valor menor de C, en tanto que la especie *PR* sería un material más duro e impermeable, aún con tratamientos de limpieza con ácidos minerales diluidos o con solventes orgánicos. Las muestras meteorizadas extraídas de la muralla registraron aéreas superficiales bajas con un margen de diferencia muy pequeño, en relación con las muestras meteorizadas recolectadas en la playa.

Una vez realizada la calcinación a 500°C para las especies de bivalvos estudiados y tamizados malla 50, fue observada una pérdida de área ligeramente mayor en la *CR*, (tabla 2), en tanto que la especie *PR* resultó ser un material más estable, cuya área superficial se mantuvo después de los procesos de calcinación.

Tabla 2. Área superficial del material marino *Crassostrea Rhizophorae (CR)*, *Pinctada Radiata (PR)* calcinado 500°C.

Muestra	Área superficial m^2/g	Valor C
CRST-50	1,81	48,12
PRST-50	1,03	28,20

Debido a las áreas superficiales bajas y valores de C relativamente altos nos indican la posible presencia de microporos, los cuales han permitido una mayor estabilidad del material, frente a la humedad y a la absorción de contaminantes del medio.

Análisis termogravimétrico

Los resultados de estabilidad térmica para la muestra *Crassostrea Rhizophorae* sin tratamiento, que pasó por el tamiz 50-(*CRST-50*), son apreciados en la figura 5; la muestra presentó una pérdida de peso $\text{Dm} = \pm 44\%$ correspondiente a humedad y CO_2 , proveniente de la descomposición del carbonato de calcio y de componentes orgánicos tales como proteína que puede encontrarse en el material húmedo hasta un 8,6%, compuestos de naturaleza lipídica en un 1,1% y carbohidratos alrededor de 0,8% (Milano, *et al.* 2005); a 790°C el carbonato se descompuso totalmente para dar óxido de calcio, (ecuación 1) y el material de ceniza para esta especie fue 3,3%; los resultados de absorción atómica registraron la presencia de trazas de potasio y magnesio que son acordes con resultados propuestos para este tipo de materiales. (Milano, *et al.* 2005).

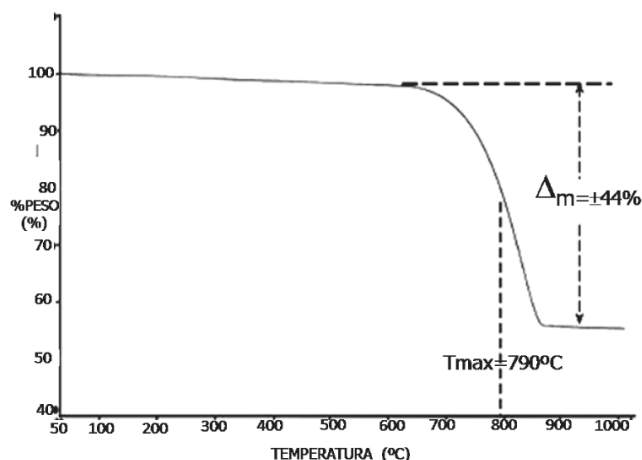


Figura 5. Análisis termogravimétrico de la muestra *Crassostrea Rizophorae* sin tratamiento, tamizada 50 mesh.

En el caso de la *Pinctada Radiata* sin tratamiento pasada por el tamiz 50 (PRST-50), (figura 6), se observaron varios puntos de inflexión en el termograma, propios de una composición más compleja, y elementos presentes en base húmeda en porcentajes más altos como proteínas y lípidos entre 4 y 14%; el termograma mostró una pérdida de peso cerca de 100°C correspondiente a humedad, puesto que este tipo de especie posee entre 2 y 4% de agua en base húmeda (Al-Madfa, *et al.* 1998).

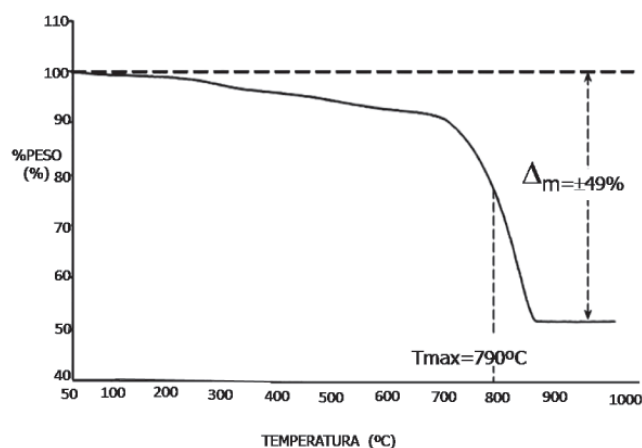


Figura 6. Análisis termogravimétrico de la muestra *Pinctada Radiata* sin tratamiento, tamizada 50 mesh.

Otro punto de inflexión se registró entre 250°C y 350°C correspondiente a la descomposición de materia orgánica, salida de amoníaco y gas carbónico originando una pérdida de peso ligeramente mayor que CR-50, con un $\Delta m = \pm 49\%$; con la salida rápida de los componentes, la formación del óxido de calcio tuvo lugar a 630°C, lo que mostraría una

menor resistencia térmica de este material a la descomposición. Otro factor que podría influir en la obtención de una menor temperatura del óxido de calcio es la presencia de trazas de metales como hierro, magnesio y zinc que podrían catalizar la formación temprana del CaO, reacción 1.



Análisis por difracción de rayos X

Con la finalidad de encontrar las fases cristalinas presentes en cada una de las muestras, se analizaron los difractogramas (figuras 7 y 8) del material marino meteorizado triturado y tamizado, malla 50 sin tratamiento; podemos observar que las dos especies son materiales altamente cristalinos y poseen una mayor proporción de picos característicos del CaCO_3 tipo romboédrico, en la fase calcita con señales características en $2\theta = 29,34^\circ$; $39,41^\circ$; $43,16^\circ$; $47,11^\circ$ (según PDF, No. 471743, base de datos JCPDS usando el software PCPDFWIN versión 2.02); para la *Crassostrea Rizophorae* y $29,40^\circ$; $35,97^\circ$; $39,41^\circ$; $43,16^\circ$, para la *Pinctada Radiata*, los picos de menor intensidad indican, la presencia de cristales de calcita con planos con diferente orientación, pero que mantienen su forma romboédrica. Para la muestra de (PR) podemos ver señales a valores de 2θ de $2,94^\circ$ y $26,06^\circ$ correspondientes a carbonato de magnesio.

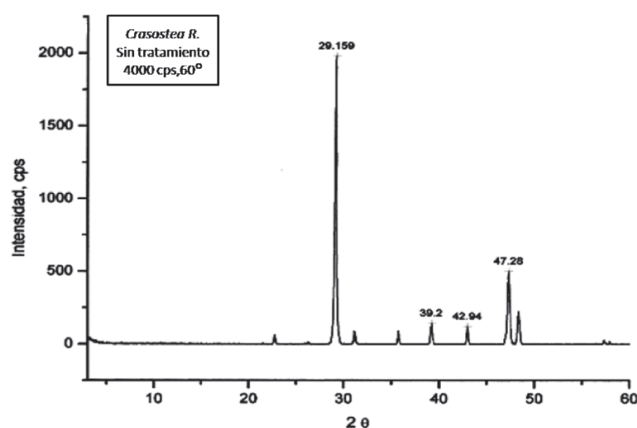


Figura 7. Difractograma de la muestra *Crassostrea Rizophorae* sin tratamiento, tamizada 50 mesh.

Por otro lado, la especie *Pinctada Radata* (figura 8) mostró una señal de gran intensidad, $I = 700$ cps y $2\theta = 29.40^\circ$, característica para la calcita y otros picos importantes a $2\theta = 35.97^\circ$, 39.41° , 43.16° , y 47.50° asociados con un sistema romboédrico (según PDF No. 471743 base de datos JCPDS). Algunos picos adicionales fueron evidenciados y asociados con la fase aragonita de CaCO_3 con

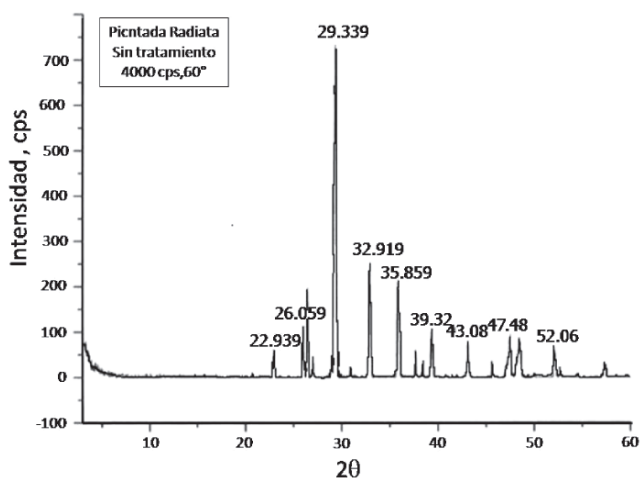


Figura 8. Difractograma de la muestra *Pinctada Radiata* (PR) sin tratamiento, tamizada 50 mesh.

señales características en $2\theta = 26.06^\circ$, 22.94° y 52.45° (García-Heras, *et al.* 2006).

Las dos especies fueron sometidas a un tratamiento de lavado con etanol acetona y ultracentrifugación por cinco minutos; se tomó el espectro de rayos X para la especie PR y se observaron picos relacionados con trazas de CaCO_3 en otras formas cristalinas como aragonita con picos en $2\theta = 26,10^\circ$; $36,04^\circ$; $52,45^\circ$ (PDF No. 471734 de la base JCPDS) y picos para la fase cristalinas vaterita en $2\theta = 27,5^\circ$ y $33,11^\circ$, (PDF No. 741867 de la base JCPDS); la existencia de estas dos fases esta relacionada con una inestabilidad estructural debida a un crecimiento cristalino distinto, el cual podría afectar los resultados de comportamiento hídrico, una vez esté incorporada en el mortero y que al ser utilizado como material consolidante, propicie una mayor fragilidad de la roca constituyente de los monumentos, facilitando su fractura (García-Heras, *et al.* 2006); una mayor intensidad de las señales de la fase calcita de la especie CR con relación a la especie PR podría estar asociada con una mayor facilidad para ser meteorizada.

Caracterización del mortero de prueba

Una vez caracterizadas fisicoquímicamente las conchas de bivalvos, se realizaron ensayos de obtención de morteros tipo pega a partir de estas materias primas para determinar su factibilidad como agente consolidante en las reparaciones a monumentos antiguos. En la fabricación de los morteros se utilizó arena de río proveniente de la cantera Rotinex, del municipio de Repelón, Atlántico, y se adquirió como arena para pañete, la cual presentó características de finura cuyo tamizado dio un valor de $74 \mu\text{m}$,

diferente a la utilizada en la fabricación de hormigones y estructuras. Para la obtención del mortero de prueba, se tomó un peso de arena seca de 685.0g, el cual pasó por el tamiz de 200 mesh un 0,45%, como se muestra en la tabla 3 (Ashurst, 1993), (Useche, 1990), (Useche, 1993).

Se escogió como mezcla trabajable 75% de polvo tamizado 100 mesh de *Pinctada Radiata* y 25% del polvo tamizado 100 mesh de *Crassostrea Rizophorae*, mezclando con arena en una proporción 1:2, la cal obtenida se apagó con suficiente agua en cantidades estequiométricas según la reacción de la reacción 2. (Garate, 1999).



Esta relación la denominamos mortero 1:2, el cual se ensayó para su resistencia a la compresión obteniéndose un valor de 3 kg/cm^2 , el cual estuvo en el rango esperado para un mortero tipo pañete, según la norma específica ICONTEC 119 de 1981 (Useche, 1990). La homogeneidad y propiedades morfológicas del mortero fueron analizadas por microscopía de barrido electrónico (SEM), (figura 9), está mostró cristales de coloración brillante posiblemente de portlandita, generados durante la preparación, esta fase fue reportada en el análisis DRX. Se registraron, además, diferencias en el tamaño de cristalitas de portlandita, desde micrómetros a partículas nanométricas en un rango 1,12 mm y 910 nm, registradas en la microfotografía con un aumento de 4000X, también se pudo concluir que la mezcla de cal utilizando las dos especies que resultó ser más homogénea, fue la que presentó mayor proporción de *Pinctada Radiata*, (75% *Pinctada Radiata* y 25% *Crassostrea Rizophorae*).

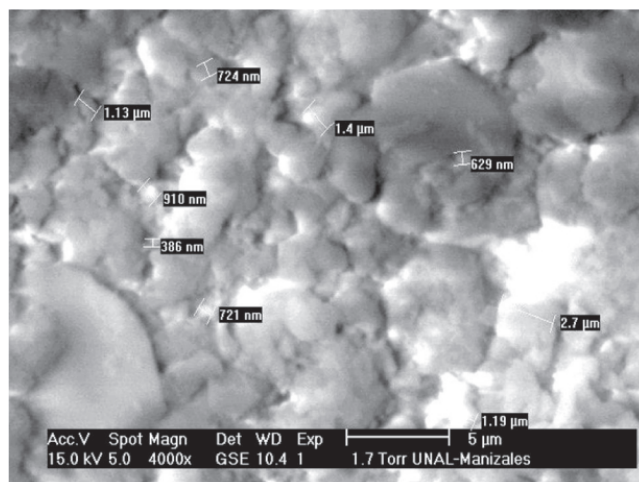


Figura 9. Cal formada por 75% *Pinctada Radiata* (PR) y 25% *Crassostrea Rhizophorae* (CR) calcinada 1100°C y apagada por quince días (microfotografía 4000x).

Tabla 3. Tamaño de partícula de arena para pañete proveniente de la cantera Rotinex.

Tamiz (mm)	Peso retenido (g)	% Retenido	% Retenido acumulado	% pasa
4,75	10,13	1,5	1,50	98,50
2,38	24,45	3,62	5,12	96,38
1,19	105,96	15,69	20,81	84,30
0,60	53,72	7,95	28,76	71,25
0,30	354,25	52,44	81,12	18,81
0,15	75,46	11,17	92,37	7,68
0,07	48,60	7,19	99,56	0,45
Fondo	2,92	0,44	100	0
Total	675,48	100		

Los análisis de composición por absorción atómica de la cal hidráulica, se presentan en la (tabla 4).

Se destacaron la presencia de Ca, Al y Fe, obtenidos para las dos especies, se pudo afirmar que la especie *Crassostrea Rizophorae*, presentó un grado mayor de meteorización en relación con la *Pinctada Radiata*, que mostró un mayor porcentaje de Ca ($53,1 \pm 2.0$), de igual forma ambas especies poseían pequeñas concentraciones de Al y Fe, los cuales fueron relativamente mayores para la especie *Pinctada Radiata*, lo cual podría ser conveniente para acelerar el proceso de fraguado. Cabe resaltar que los porcentajes altos de calcio encontrados para las especie en estudio, confirman que estas pueden ser usadas como fuente de CaCO_3 , para la obtención de cal hidráulica luego de haber sufrido el proceso de meteorización.

Caracterización por difracción de rayos X del mortero obtenido

La figura 10, muestra el patrón de difracción del mortero de cal con composición 1:2, correspondiente a la mezcla

de 75% de la especie *Pinctada Radiata* y 50% de *Crassostrea Rizophorae* y arena, se apreciaron picos característicos del CaCO_3 en la fase calcita, con señales características en $2\theta = 29,34^\circ; 39,41^\circ; 43,16^\circ; 47,11^\circ$ (según PDF, No. 471743, base de datos JCPDS), también se evidenció una señal para el aluminio silicato de sodio y calcio, albita, $(\text{Na,Ca})\text{Al}(\text{Si,Al})_3\text{O}_8$, (sistema triclinico), en un ángulo $2\theta = 28.04$, $I = 420\text{cps}$, (según PDF No. 832467 base de datos JCPDS). El proceso de fraguado formo un compuesto de zinc – hierro $\text{Fe}_3\text{Zn}_{10}$, (cúbico), con señales características en $2\theta = 42.49^\circ$ e $I = 190\text{cps}$, (según PDF No. 710399, base de datos JCPDS). Adicionalmente, se obtuvieron señales para la portlandita con picos característicos en $2\theta = 18,18^\circ; 28,40^\circ; 34,18^\circ; 47,24^\circ; 50,96^\circ$ (según tarjeta No. 4-733, tomado del Mineral power diffraction, editado por el centro Internacional para la Difracción de rayos X y publicado por JCPOS en 1990, USA) (Gómez-Villalba, *et al.* 2011), se pudieron identificar señales características para óxido de silicio SiO_2 con sistema primitivo hexagonal, según las coordenadas $2\theta = 20,73^\circ; 26,59^\circ; 45,80^\circ; 50,10^\circ; 54,61^\circ$ y $68,20^\circ$, los cuales están reportados en el (PDF número 86-1630 de la base JCPDS).

Tabla 4. Resultados de los Análisis de A.A. realizados a las cales hidráulicas obtenidas de las dos especies.

Muestra	% Calcio (Ca)	% Aluminio (Al)	% Hierro (Fe)
Cal Hidráulica obtenida de la <i>Crassostrea Rizophorae</i>	$53,1 \pm 2,0$	$0,3 \pm 0,4$	$1,85 \pm 0,20$
Cal Hidráulica obtenida de la <i>Pinctada Radiata</i>	$51,2 \pm 1,2$	$0,5 \pm 0,2$	$2,21 \pm 0,10$

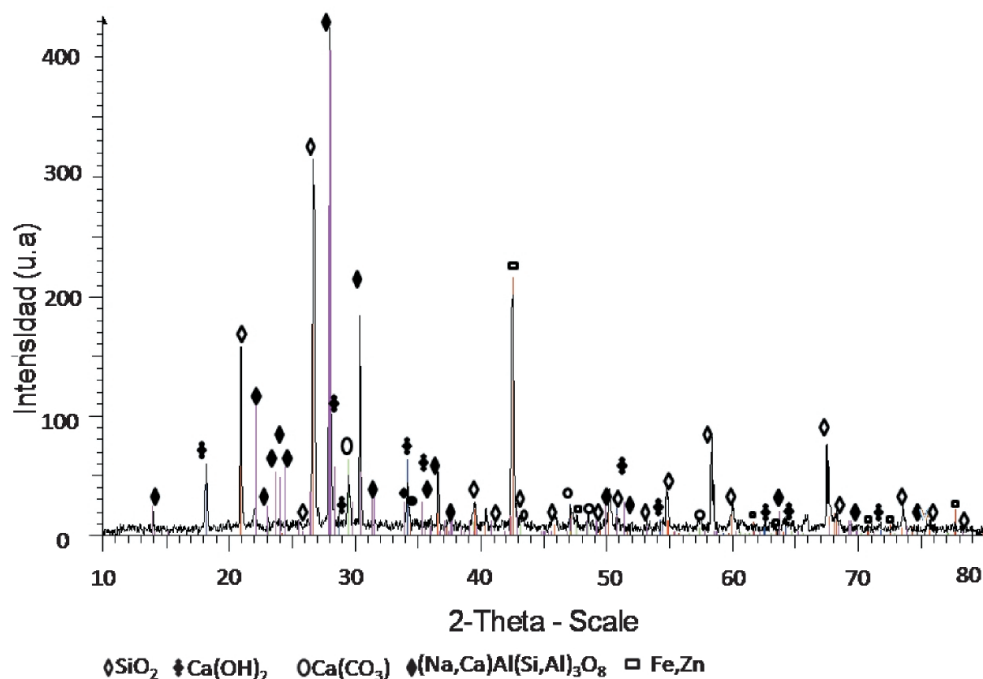


Figura 10. Patrón de difracción de rayos X del mortero con composición 1:2 de cal de la mezcla 75% de la especie *Pinctada Radiata* y 50% de *Crassostrea Rizophorae* y arena.

Se apreció que la utilización de conchas meteorizadas de bivalvos, calcinadas son una fuente de cal viva, que con la adición de agua y arena, conduce a la formación de portlandita fase fundamental, para la consolidación de piedra coralina arrecifal de naturaleza carbonática, presente en monumentos antiguos, aumentando se resistencia al deterioro.

Se obtuvo cal hidráulica y se logró su transformación, evidenciando la presencia de fases cristalinas como el aluminato silicato de sodio y calcio, dichas fases, podrían aumentar el grado de cohesión del mortero pañete a la roca. (Gomez-Villalba, *et al.* 2011). (Lewin, 1981).

Conclusiones

A partir de este estudio se obtuvo cal procedente de los materiales marinos meteorizados, que fue óptima para la fabricación de morteros tipo pañete para restauración, debido a los porcentajes altos de calcio que poseían, siendo una fuente promisoría de CaCO_3 para la obtención de cal hidráulica y ser empleadas en restauración de material pétreo de edificaciones antiguas. Esto sumado a que por poseer superficie específica bajas y microporosidad alta, son poco adsorbentes y menos propensos a los ataques de microorganismos y absorción de contaminantes atmosféricos.

Agradecimiento

Quisiéramos manifestar nuestro profundo reconocimiento al Instituto de Mejoras Públicas de Cartagena, por todas las facilidades que brindó para la preparación de este trabajo. Al MSc en química Albeiro Hernández por su valiosa colaboración en los análisis térmicos. A los curadores de la escuela Taller Cartagena de Indias (AECI), Lucía Carmona, agradece al doctor Alfonso Devia (QPD), Vicente Benavides y Rogelio Ospina, Laboratorio de DRX y SEM del Laboratorio de Física de Plasma por su grata colaboración en el centro de excelencia de materiales Universidad Nacional sede Manizales, durante su pasantía de investigación. A la Vicerrectoría de Investigaciones Unicartagena por el proyecto sostenibilidad de grupos 2009-2010.

Bibliografía

- Al-Madfa, H. Abdel-Moati, M.A. & Al-Gimaly, F.H. 1998. *Pinctada radiata* (pearl oyster): A biondicator for metal pollution Monitoring in the Qatari Waters (Arabian Gulf) *Bull Environ Contam Toxicol* 60:245-251.
- Ashurst, J. 1983. *Mortars, Plasters and Renders in Conservation Ecclesiastical Architect's and Surveyors Association*, J. Ashurst: Books. Riba Publications London.

- Asociación Colombiana de Productores de Cemento.** 1981. Normas Técnicas Colombianas para el cemento, Segunda edición. Instituto Colombiano de Normas Técnicas ICONTEC.
- _____. 2004. Determinación de la resistencia de morteros de cemento hidráulico usando cubos de 50 mm o 50.8 mm de lado. Bogotá: ICONTEC 11: (693.5 NTC 220).
- Barbosa, A.L. & Buendía, C.** 2007. Estudio fisicoquímico del deterioro del material pétreo estructural antiguo de las murallas de Cartagena de Indias-Colombia (Baluarte de Santiago). *Revista Ciencias e Ingenierías al Día*. 1:101-107.
- _____. **Buendía, C., Muñoz, R. & Cortez, L.E.** 2007a. Determinación del grado de deterioro fisicoquímico de la muralla de Cartagena baluarte de Santiago, Congreso de Materiales, Cartagena, II Congreso Internacional de materiales y VII Congreso Nacional de Corrosión y Protección, UIS Universidad Industrial de Santander.
- Beck, M.B., Brumbaugh, R.D., Airoidi, L., Carranza, A., Coen, L.D., Crawford, C., Defeo, O. Edgar, G.J., Hancock, B., Kay, M., Lenihan, H., Luckenbach, M.W., Toropova C.L & Zhang, G.** 2009. Shellfish Reefs at Risk: A Global Analysis of Problems and Solutions. The Nature Conservancy, Arlington VA.
- Buitrago, E. & Alvarado, D.** 2005. Highly efficient oyster spat collector made with recycled materials 33(1):63-72.
- Carmona L., Buendía, C., Barbosa A.L., Muñoz R., España,W., Acevedo. C., Hernández A., & Carmona, D.** 2005. Desarrollo de morteros de restauración a partir de material marino meteorizado presentes en San Antero -Córdoba y Bocachica – Cartagena de Indias – Colombia, III Congreso Internacional de Materiales - CIM 2005 y Simposio Materia.
- Carranza, A., Defeo, O & Beck. M.W.** 2009a. Diversity, conservation status and threats for native oysters (Ostreidae) in the Atlantic and Caribbean coasts of South America Aquatic Conservation 19:344-353.
- De Freitas, M., Reboucas, do M. C., Amaral, W. & Pfeiffer, C.** 2003. High Zn and Cd accumulation in the oyster *Crassostrea rhizophorae*, and its relevance as a sentinel species. *Marine Pollution Bulletin* 46:1341-1358.
- Caliskan, S.** 2003. Aggregate/mortar interface: influence of silica fume at the micro- and macro-level Cement and Concrete Composites 25(4-5):557-564.
- Gárate I.** 1999. Artes de la Cal, cuarta edición, Editorial Munilla-leria España.
- García-Heras, M., Reyes, J., Trujeque, R., Ruiz-Guzmán, M.A., Avilés -Esaño, A., Ruiz Conde, N & Sánchez Soto P.J.** 2006. Estudio arqueométrico de figurillas cerámicas mayas de Calakmul (Campeche, México) *Bol Soc Esp Ceram V* 45(4):245-254.
- Gómez-Vilalba L.S., López-Arce P., Zornoza, A., Álvarez de Buergo, M & Fort, R.** 2011. Evaluación del tratamiento de consolidación de dolomías mediante nanopartículas de hidróxido de calcio en condiciones de alta humedad relativa. *Bol Soc Esp Ceram Vidr* 50(2):85-92.
- Herrera L.K. & Arroyave C.** 2002. Protección y Prevención del Biodeterioro de Materiales Estructurales del Patrimonio Cultural Colombiano. Iglesia La Veracruz en Medellín. En: Memorias de las Jornadas sobre Prevención y Protección del Patrimonio Cultural Iberoamericano de los Efectos del Biodeterioro Ambiental (Ed. Moya S.A) CYTED, 155-169, Medellín.
- Izaguirre A., Lanab J & Álvarez J.I.** 1993. Characterization of aerial lime-based mortars modified by the addition of two different water-retaining agents Cement and Concrete Composites 15(1-2):75-84.
- _____. **Lanab J & Álvarez J.I.** 2009. Effect of water-repellent mixtures on the behavior of aerial lime-based mortars. *Cement and Concrete Research* 39(11):1095-1104.
- Karatasios, I., Katsiotisa, M., Likodimos, V., Kontos, A. I., Papavassiliou, G., Falaras P., & Kilikoglou V.** 2006. Photo-induced carbonation of lime-TiO₂ mortars. *Applied Surface Science* 252(23):8077-8085.
- _____. **Kilikoglou, V., Colston, B., Theoulakis & P., Watt, D.** 2010. Setting process of lime-based conservation mortars with barium hydroxide, *Applied Catalysis B: Environmental* 95(1-2):78-86.
- Lacerda, L.D., Pfeiffer, W.C & Fiszman, M.** 1987. Heavy metal distribution, fate and availability in Sepetiba Bay, SE Brazil. *Science of the Total Environment* 65:163-173.
- Lewin, S.Z.** 1981. X-Ray Difraction and Scanning Electron Microscope Analysis of Conventional Mortars. In: Mortars, Cements and Grouts used in the Conservation of Historic Buildings. Symposium 3-6.11, Roma.
- Leuzzi, G. & Monti, P.** 1998. Particle trajectory simulation of dispersion around a building. *Atmospheric Environment* 32(2):203-214.
- López-Arce, P., Gomez-Villalba, L.S. Pinho, L. Fernández-Valle, M. E. Álvarez de Buergo, M & Fort, R.** 2010. Influence of porosity and relative humidity on consolidation of dolostone with calcium hydroxide nanoparticles: Effectiveness assessment with non-destructive techniques. *Mat Character* 61(2):168-184.
- Macedo, M. F., Miller, A. Z., Dionísio, A & Saiz-Jimenez, C.** 2009. Biodiversity of cyanobacteria and green algae on monuments in the Mediterranean Basin: an overview *Microbiology* 155:3476-3490.
- Milano, J., D'Armas, H & Maza, A.** 2005. Estudio de Lípidos, Proteínas y Glucógeno de *Crassostrea rhizophorae* provenientes de caroni swamp y las lagunas de Chacopata y la Restinga. *Saber Universidad de Oriente, Venezuela* 17(2):110-117.
- Pérez, A.M.** 1990. Ensayos y experiencias de alteración en la Conservación de Obras de Piedra de Interés Histórico, Artístico, Fundación Ramón Areces, Capítulo 9, Madrid.
- Pérez, M & Baltaille, M.** 2005. Las rocas en la construcción monumental: Su deterioro y técnicas de intervención. Parte I. Deterioro. Área de rocas y minerales industriales. Instituto Geológico y Minero de España (IGME). Madrid.
- Saiz-Jiménez, C & Ariño, X.** 2008. Colonización Biológica y Deterioro de Morteros por organismos fotótrofos, Sevilla-España Red Temática del CSIC de Patrimonio Histórico y Cultural Novena Reunión Avances Recientes en la Investigación sobre Patrimonio Sevilla.

Useche, L.A. 1993. Estudio de Morteros y Pañetes Antiguos para la Conservación de Monumentos Históricos (Tesis para la obtención del título de Master en Ciencias Químicas), Universidad Nacional de Colombia. Facultad de Química. Bogotá, Colombia.

_____, 1990. Estudio de Consolidación del Portalón de Santo Domingo en Popayán, Colombia. Preprints of the Contribution to the International Meeting Lavas and Volcanic Tuffs, Easter Island, Chile, 229.

Videla, H.A. 2003. Procesos de Biodeterioro, Biocorrosión e Intemperismo En El Deterioro Del Patrimonio Cultural. Similitudes y Diferencias. En: Memorias de las Jornadas sobre Prevención y Protección del Patrimonio Cultural Iberoamericano de los Efectos del Biodeterioro Ambiental. Ed. H.A. Videla, RT XV-E Cytod, 25-34, Cartagena.

Recibido: julio 16 de 2011.

Aceptado para su publicación: agosto 30 de 2011.