

ALTERABILIDAD DE VIDRIOS DE INTERES ARQUEOLOGICO Y PATRIMONIAL

Traversa, L.P. - Iloro, Fabian H.

LEMIT – CIC, Avenida 52 entre 121 y 122, 1900 – La Plata. TE. (0221) 483 1141 al 44,
e-mail: direccion@lemit.gov.ar

RESUMEN

A fin de analizar la vinculación entre las alteraciones observadas en vidrios correspondientes a excavaciones arqueológicas históricas y degradaciones detectadas en vitrales de un edificio de valor patrimonial construido a principios del siglo XX, en la ciudad de Buenos Aires, se realizaron una serie de estudios, en particular, se trabajó con lupa binocular, análisis químico y observaciones por medio de SEM y EDAX.

Como conclusión final de los estudios realizados sobre los vidrios, puede plantearse que la alteración es originada por la desalcalinización superficial, donde los compuestos alcalinos de la estructura vítrea se solubilizan en contacto con porcentajes elevados de humedad y/o agua en periodos prolongados de tiempo. Con el transcurrir del tiempo la alteración se hace más intensa produciendo la desvitrificación, proceso natural que aparece en materiales silíceos, particularmente en vidrios con contenidos elevados de Sodio (Na) en su estructura.

1.- ANTECEDENTES

El vidrio es un material obtenido a altas temperaturas a partir de materiales inorgánicos. Sin embargo, se distingue de otros materiales cerámicos en que sus constituyentes son calentados hasta el punto de fusión o ablandamiento y después son enfriados hasta un estado rígido pero sin cristalización. De este modo, un vidrio se puede definir como un *producto inorgánico de fusión que se ha enfriado a una condición rígida, sin cristalización*. Una de sus características principales es que tiene estructura no cristalina o amorfa en la cual las moléculas están colocadas en un orden repetitivo de largo alcance como existe en un sólido cristalino sino que cambian aleatoriamente su orientación.

La elaboración del vidrio se remonta muchos años antes de Cristo, indicándose que los Egipcios ya disponían de tecnologías avanzadas para su fabricación y elaboración de piezas en moldes de arcillas. En un relieve encontrado en una Tumba Real del Siglo II AC se observa a dos personas con sopladores de vidrio similares a los que se utilizan en la actualidad (ver Figuras). Esta teoría, sin embargo, se encuentra refutada, indicando que dicha figura corresponde a obreros atizando el fuego de un horno para la fusión de metales, tecnología de gran desarrollo durante dicho periodo.

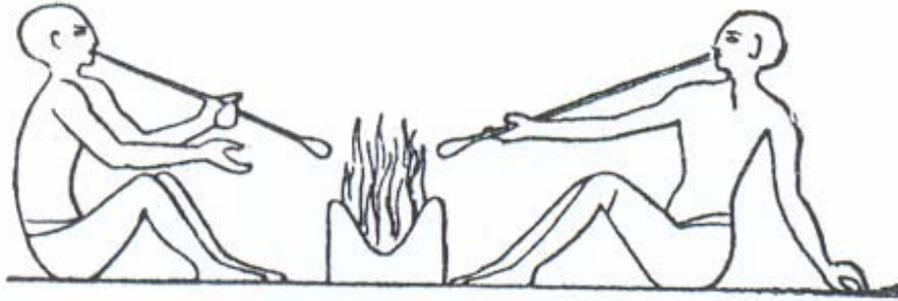


Figura. Sopladores de vidrio del antiguo Egipto



Figura. Vista de la Técnica de Soplado en la actualidad

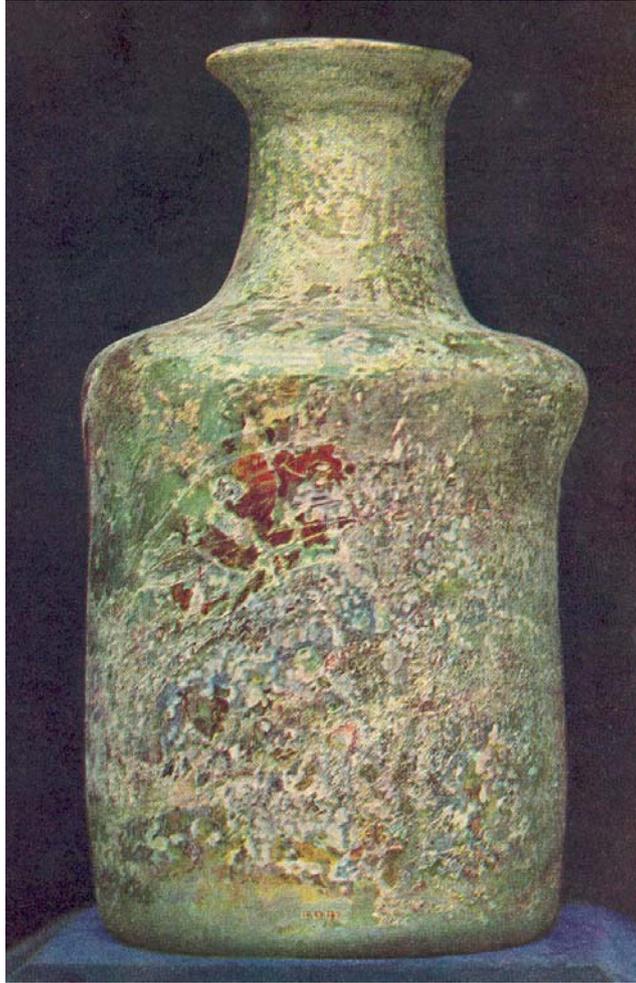


Figura. Típico Vaso Romano, fabricado con la técnica de soplado antes de la Era Cristiana. (Enciclopedia Británica, 1956)



Figura. Vasijas de vidrio fabricadas entre los Siglos VIII y IX de la Era Cristiana (Enciclopedia Británica, 1956)

Puede plantearse que todas las sociedades han desarrollado la tecnología del vidrio con éxitos diferenciales, por ejemplo, en el Siglo XVII la fabricación en Alemania (Bohemia) de productos sin color y sin brillo obtenidos por el empleo de materiales muy puros que dieron origen al cristal (ver figuras). En el Siglo XIX se alcanza un desarrollo científico-tecnológico que origina grandes ventajas a esta industria del vidrio, particularmente por lo requerimientos de vidrios planos para la construcción de edificios como así también de vidrios especiales para dispositivos ópticos.



Figuras. Copas fabricadas en Alemania, Bohemia, siglo XVIII
(Enciclopedia Británica, 1956)

La fabricación de vidrios tiene, a través del tiempo, cambios de orden tecnológico, que modificaron sus características y consecuentemente su comportamiento, en particular deben mencionarse las que permiten disminuir la temperatura de fusión. Si bien el vidrio es un material que tiene características aceptables frente a diversos agentes agresivos, existen causas que originan deterioros debidos a las características de constitución y/o a la composición química material. Pueden presentar, entonces, cambio de coloración, escamado más o menos intenso y llegar, en casos extremos, a la pulverización. En la alteración de los vidrios estas causas internas de degradación tienen más importancia que las externas debidas a contacto con medios corrosivos.

Es conocido que las causas internas, que son las que originan la llamada "enfermedad de los vidrios" tienen su origen fundamentalmente en el contenido de álcalis (Na_2O y K_2O), que a su vez, debe relacionarse con el contenido de óxido de calcio (CaO), que este compuesto puede atemperar el efecto de la presencia de los álcalis.

Las causas externas están relacionadas fundamentalmente con el tenor de humedad del ambiente de contacto como así también con las características agresivas del medio. Los valores de pp. extremos sean ácidos o alcalinos son los que condicionan fuertemente el comportamiento durable del material.

2.- ESTRUCTURA DE LOS VIDRIOS

La mayoría de los vidrios inorgánicos están basados en el óxido de silicio, SiO_2 , como formador de vidrio. La estructura fundamental en los vidrios de sílice es el tetraedro SiO_4 -en donde un átomo de silicio (Si_4^+) se encuentra covalentemente enlazado a cuatro átomos de oxígeno (ver Figura).

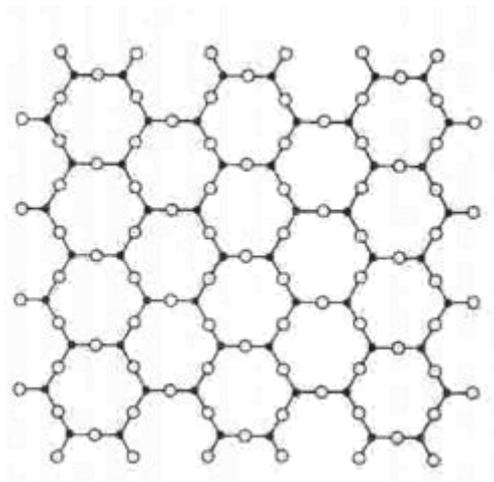


Figura. Cristal organizado de SiO_2

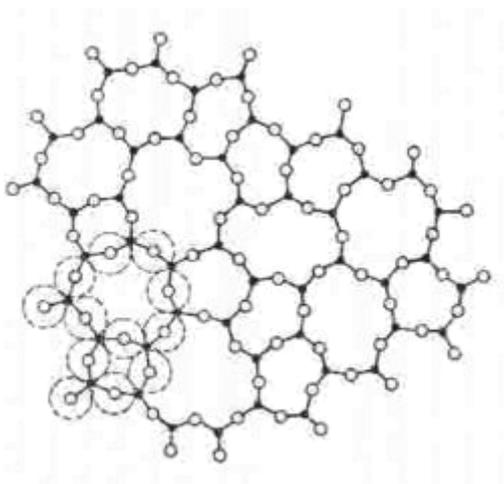


Figura. SiO_2 en estado vítreo

Según la teoría *atómica geométrica*, en la sílice sólida cristalizada el átomo de silicio se halla rodeado de cuatro átomos de oxígeno situados en los vértices de un tetraedro cada uno de los cuales le une a los átomos de silicio vecinos. Una vista en planta de este ordenamiento se esquematiza en la figura, en la que el cuarto oxígeno estaría encima del plano de la página. Cuando esta sílice pasa al estado vítreo, la ordenación tetraédrica se sigue manteniendo a nivel individual de cada átomo de silicio, aunque los enlaces entre átomos de oxígeno y silicio se realizan en un aparente desorden, que sin embargo mantiene una organización unitaria inicial (ver Figura).

VII Jornada "Técnicas de Restauración y Conservación del Patrimonio"

En la variedad de sílice cristobalita que se encuentra en la naturaleza, por ejemplo, los tetraedros se encuentran unidos compartiendo vértices en una disposición regular produciendo un orden de largo alcance (estructura cristalina). En un vidrio de sílice los tetraedros están unidos por sus vértices formando una red dispersa sin orden de largo alcance (estructura amorfa).

Los componentes mas importantes empleados en la preparación de la pasta para los vidrios ordinarios, son el ácido silícico, la cal, la alúmina y los álcalis, el óxido de plomo. Mientras que los tres primeros son muy difundidos en la Naturaleza, los dos restantes se proporcionan especialmente en la industria de los vidrios.

Para vidrios especiales además se emplean materiales fluoríferos, para conferir características especiales (ópticas) y facilitar la fusión. De manera particular para obtener vidrios libres de burbujas se usan los depuradores. Para los vidrios de colores se usan principalmente los óxidos y sulfuros metálicos y los metales mismos. Una etapa muy importante en las propiedades del material terminado es la de fusión, distinguiéndose dos fases la fusión de mezcla y la definitiva.

La temperatura final incide de manera decisiva en la presencia de burbujas y en la homogeneidad del material. Debe tenerse en cuenta que cuando las temperaturas son bajas parte de la mezcla no se funde y queda distribuida en la masa del vidrio. Por esta razón los vidrios mas antiguos contienen mayor proporción de burbujas. Los primeros hornos eran sencillos y calentados con carbón de madera, luego con hulla hasta llegar a los hornos de gas de SIEMENS que facilitaron el desarrollo del arte de fundir vidrio.

Los vidrios de fabricación más común son los denominados sodo-cálcicos, que constituyen alrededor del 90 % de todo el vidrio producido. En este vidrio, la composición básica es del 71 al 73% SiO₂, del 12 al 14% de Na₂O, y del 10 al 12% de CaO. La incorporación de Na₂O y el CaO disminuyen el punto de reblandecimiento de estos vidrios desde 1600°C hasta alrededor de 730°C, por lo cual resultan más fáciles de fabricar. Al vidrio sodo-cálcico se le adiciona de 1 a 4% de MoO para incrementar la desvitrificación y un 0,5 a 1,5% de Al₂O₃ para aumentar la vida útil. Los vidrios sodo-cálcicos son usados para vidrios planos, objetos prensados y sopladados y otros tipos de productos para los que no se requiere una alta durabilidad química ni una alta resistencia al calor.

En la Tabla 1 se resumen algunas composiciones típicas de vidrios sodo-cálcicos, correspondientes a distintas épocas históricas.

Tabla 1- Composiciones típicas de vidrios sodo-cálcicos

Procedencia	Fabricación	Componentes (%)				
		SiO	NaO	CaO	AlO ₃	FeO ₃
Egipto	Siglo II AC	72,3	20,8	5,8	1,2	0,5
Pompeya	Siglo I DC	69,4	17,3	7,2	3,6	1,1
Alemania	Principios Siglo XX	75,5	12,9	11,6	-	-

3.- ESTUDIOS REALIZADOS

A fin de analizar la vinculación entre las alteraciones observadas en vidrios correspondientes a excavaciones arqueológicas históricas y degradaciones observadas en vitrales construídos a principios del siglo XX, se realizaron una serie de estudios, en particular, se trabajó con lupa binocular, análisis químico y observaciones por medio de SEM y EDAX.

3.1.- Materiales obtenidos en Excavaciones Arqueológicas Históricas

En excavaciones arqueológicas realizadas, en particular en la Plaza Roberto Art de la ciudad de Buenos Aires, se obtuvieron una serie de trozos de vidrio que incluyen entre otros orígenes, botellas de ginebra y vino, vasos, frascos de perfumería y farmacia, copas, tulipas, vidrio plano de ventana y una lámpara de aceite (ver fotografía). Todos estos materiales se encontraban enterrados en un suelo húmedo con un pH ácido (pH 3,3).



Figuras. Material arqueológico correspondientes a los sitios Fuerte Barragán y San Miguel del Monte (Fotos gentileza Lic. María Inés Casadas y Lic. María Eugenia Peltzer)

Teniendo en cuenta la totalidad del material, y separándolo por tipo y color de vidrios, se calculó un porcentaje aproximado de las alteraciones detectadas visualmente, en particular, la irisación que presentaban los distintos trozos. En la tabla se informan las observaciones visuales.

Color	Objeto	Alteraciones (%)			
		Total	Alta	Media	Baja
Blanco	Planos	90	--	30	70
Blanco	Botellas o frascos	95	--	50	50
Verde Claro	Botellas	80	10	30	50
Verde oscuro	Botellas	10	90	10	--
Marrón, ámbar, negro	Botellas o Frascos	50	---	50	50

Del total de muestras obtenidas, se evaluaron 6 fragmentos representativos con distintos grados de alteración, de distintos colores y correspondientes a distintos objetos. A continuación se identifican las muestras estudiadas y se informa sobre las patologías detectadas visualmente.

Muestra 1: Vidrio color Blanco, muy alterado en forma de escamas, correspondiente a la base de un vaso. Las escamas tienden a separarse de la superficie.

Muestra 2: Vidrio color Verde, correspondiente a restos de una botella de ginebra, sin alteraciones.

Muestra 3: Vidrio color Verde claro, algo alterado, correspondiente a una botella.

Muestra 4: Vidrio color, sin alteraciones.

Muestra 5: Vidrio color ámbar, con alto grado de deterioro, en particular, se presenta irisado.

Muestra 6: Vidrio color, con alteraciones muy significativas

A fin de cuantificar los componentes principales de las muestras, se realizaron los análisis químicos cuyos valores se indican en la Tabla 2.

Relacionando los resultados de los análisis químicos realizados con el grado de deterioro que presentan los vidrios frente a un tiempo de exposición del mismo orden y en contacto con suelos húmedos, puede plantearse que las muestras 1 y 5 presentan un alto grado de deterioro, tienen un alto contenido de óxido de sodio como así también una relación porcentual Na_2O/CaO de 1,51 y 1,30 respectivamente.

Las muestras 2 y 4 que no presentan prácticamente ningún deterioro, tienen un bajo contenido de óxido de sodio y la relación Na_2O/CaO de 0,22 y 0,05, respectivamente. La muestra 3 que presenta deterioro jllenos significativo que las muestras 1 y 5, tiene un contenido de óxido de sodio intermedio con una relación $Na_2O/CaO = 0,45$.

La muestra 6, similar a la 3 en comportamiento con un contenido de óxido de sodio de valor intermedio y una relación $Na_2O/CaO = 0,53$.

Tabla 2: Composición Química

Elementos (%)	Muestra					
	1	2	3	4	5	6
Hierro (en Fe ₂ O ₃)	0,14	2,43	1,17	2,10	0,64	1,68
Calcio (en CaO)	7,70	14,28	9,84	18,10	7,84	12,76
Magnesio (en MgO)	0,46	2,68	1,76	4,13	2,40	2,13
Manganeso (en MnO)	0,38	0,56	0,28	0,41	0,10	0,07
Plomo (en PbO)	1,42	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Sodio (en Na ₂ O)	11,60	3,16	4,90	0,84	10,23	6,73
Potasio (en K ₂ O)	1,04	1,00	1,85	0,88	0,39	0,64

Puede plantearse que el comportamiento del vidrio, frente a un mismo medio, en este caso, un suelo húmedo con muy bajo pH (pH:3,3), depende fuertemente del contenido total de álcalis, en particular de la presencia de óxido de sodio y también de la relación entre el óxido de sodio y el óxido de calcio. Los mayores grados de alteración se observan en muestras en las cuales dicha relación es elevada, en los casos en estudio, mayor que la unidad.

3.2.- Vidrios de Vitrales (circa 1900)

Las muestras estudiadas, que corresponden a vidrios planos incoloros que conforman un vitral que se encuentra ubicado en un edificio construido en un ambiente de elevada humedad relativa. Estos vitrales posibilitan la iluminación del gran hall de entrada, teniendo una protección de ladrillos de vidrio, separada del orden de 20 cm. del vidrio.

En la cara orientada hacia el interior del recinto, se observan zonas afectas de distintas dimensiones, que quitan el brillo a la superficie, originando un efecto similar a un esmerilado; en algunos sectores estas zonas se unen entre si cubriendo casi toda la superficie, quedando solamente espacios donde se observa el vidrio original.

En las zonas opacas se visualizan algunos sectores blanquecinos y otros son oscuros casi negros. Estas zonas están conformadas por pequeños cuerpos de forma circular que se van interconectando dando forma a zonas más amplias que llegan a cubrir grandes superficies del vidrio (ver imágenes). En la técnica de observación mediante nicoles cruzados, se observó que los cuerpos esféricos poseen por lo menos en parte una estructura cristalina (ver imágenes).



Microfotografía. Cuerpos circulares formados sobre la superficie del vidrio.

En la observación realizada sobre el corte transversal de un sector de interfase entre la superficie lisa no alterada con la zona opaca se observa que la capa superficial de la zona opaca es mas intensa desarrollándose hacia el interior de la estructura vítrea, produciendo cráteres y originado capas de pequeño espesor, del tipo escamas y con presencia de partículas sueltas (Ver imágenes).

En la superficie de la cara del vidrio orientada hacia el interior del edificio se observan algunos depósitos de tonalidad blanquecina, situación que pudiera indicar que se estaría iniciando el desarrollo del mismo proceso que presenta la superficie afectada de la cara externa (Ver imagen).

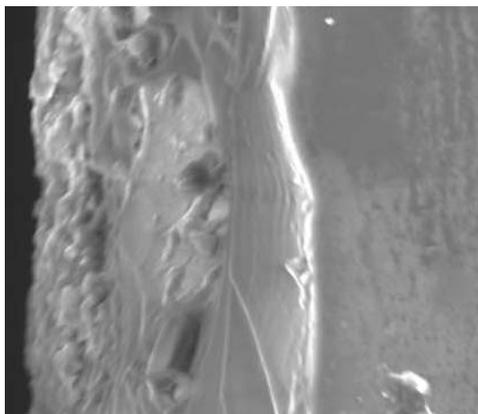


Imagen MEB. Sección delgada de la interfase entre zona con y sin capa. Detalle de la zona con capa, se observa el grado y la profundidad alcanzada por la capa superficial.

Para identificar y cuantificar los elementos componentes de la estructura del vidrio incoloro se determinaron por absorción atómica los Oxidos de Hierro, Potasio, Manganeso y Magnesio (Fe_2O_3 , K_2O , MnO_2 , MgO) y por análisis químico el resto de los componentes. Los resultados demuestran que el vidrio posee un porcentaje elevado de MgO que se puede atribuir a que generalmente este componente es utilizado como decolorante. En la Tabla 3 se informan los resultados obtenidos y se incorpora además la relación porcentual entre el Oxido de Sodio y de Calcio ($\text{Na}_2\text{O}/\text{CaO}$) la cual representa un índice de la alterabilidad del vidrio. En vidrios que contienen un porcentaje elevado de Na_2O y relaciones porcentuales de $\text{Na}_2\text{O}/\text{CaO}$ mayores a 1 se han detectado deterioros significativos en el transcurso del tiempo.

Tabla 3: Elementos componentes de la estructura vítrea

MUESTRA	COMPONENTES (%)									Na ₂ O/ CaO
	SiO ₂	Na ₂ O	Ca	MgO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	MnO ₂	Otros	
Vidrio Incoloro	70.7	12.9	9.4	5.20	1.1	0.23	0.18	0.03	0.26	1.37

Las observaciones al microscopio polarizado y al microscopio de barrido electrónico (MEB), indican que las zonas opacas observadas en las superficies de las caras orientadas hacia el exterior del edificio tanto del vidrio incoloro como del marrón corresponden a una capa

formada por un proceso de alteración del vidrio, donde elementos que componen la estructura vítrea en contacto con porcentajes elevados de humedad relativa o agua (lluvia o condensación) reaccionan originando una desalcalinización superficial por la disminución de algunos componentes solubles (Ca y Na) y aumentando otros que originan enlaces químicos como por ejemplo la red SiO_2 Al_3O_2 , la cual conforma un gel de sílice. En algunos sectores de la superficie del vidrio incoloro se observa que la alteración es más intensa originando la despolimerización de la estructura vítrea llevando a una desvitrificación con pérdida de masa que origina cráteres y depósitos blanquecinos pulverulentos.

Los estudios realizados para determinar la composición química de los vidrios muestran que los mismos presentan un alto contenido de Na, entre 12.9 % (vidrio incoloro), conjuntamente con una relación porcentual $\text{Na}_2\text{O}/\text{CaO}$ del orden de 1.37 %. Esta situación indica que los vidrios en estudio son altamente proclives a deteriorarse o corroerse en presencia de humedad o agua.

Además, en el estudio por dispersión de electrones (EDAX) se confirma la composición de la capa de gel de sílice, observándose la existencia de otros elementos como Azufre y Cloro (S y Cl) que pueden corresponder a depósitos atribuidos a la contaminación atmosférica y/o al metabolismo de microorganismos que crecen y se desarrollan en la estructura superficial alterada.

Aislamiento de microorganismos: Para evaluar la presencia de microorganismos colonizantes en las zonas alteradas del vidrio, las muestras fueron divididas en pequeños fragmentos y posteriormente separados en dos grupos, un grupo fue esterilizado superficialmente sumergiéndolo en alcohol durante 5 minutos y luego enjuagado con agua destilada esterilizada, y el otro grupo sin tratar. Posteriormente se prepararon cuatro (4) cápsulas de Petri con APG (agar de papa glucosado), colocando en dos cápsulas los trozos esterilizados y en otras dos los no esterilizados. Transcurridos cinco (5) días de cultivo, en las cápsulas de trozos esterilizados se detectó el desarrollo de colonias blancas cremosas alrededor del vidrio, que al observarlas al microscopio se identifican como células esféricas de tipo coco. Además, en uno de los trozos se desarrolló una colonia con aspecto filamentososo, micelar, observándose al microscopio células de micelio tipo levaduriforme y cadenas de células esféricas alineadas, pudiéndose tratar de la especie *Fungi Imperfecti*. Respecto a los trozos sin esterilizar, además de observarse las colonias blancas cremosas, se observaron colonias fúngicas que se deben atribuir a la contaminación biológica del ambiente.



Cultivo en Cápsula de Petri de muestras esterilizadas. Se observan colonias blancas cremosas alrededor del vidrio. Además, en uno de los trozos se desarrollo una colonia con aspecto filamentososo, micelar, tipo levaduriforme

4.- CONCLUSIONES FINALES

Como conclusión final de los estudios realizados sobre los vidrios, puede plantearse que la alteración es originada por la desalcalinización superficial, donde los compuestos alcalinos de la estructura vítrea se solubilizan en contacto con porcentajes elevados de humedad y/o agua en periodos prolongados de tiempo. Con el transcurrir del tiempo la alteración se hace más intensa produciendo la desvitrificación, proceso natural que aparece en materiales silíceos, particularmente en vidrios con contenidos elevados de Sodio (Na) en su estructura.

Los procesos de alteración continúan en el tiempo si se mantienen los factores ambientales que le dieron origen, en particular contenidos elevados de humedad relativa, filtraciones de agua de lluvia o agua de condensación. El citado proceso se intensifica si existe un ataque ácido provocado por la contaminación atmosférica o el metabolismo de microorganismos, situación que se confirma en el presente caso de acuerdo a los elementos químicos determinados sobre la superficie alterada de los vidrios en estudio. Debe mencionarse que la capa superficial de alteración del vidrio, es parte del mismo y puede actuar como barrera de protección por lo cual no se debería tratar de eliminar por ningún mecanismo químico o mecánico.

AGRADECIMIENTOS

Se agradece a la Dra. Vilma Rosato por los estudios biológicos, al Lic. Raúl Perez (CIDEPINT) por las determinaciones químicas, al Lic. Manuel Ponce por las observaciones realizadas en el microscopio y a la Srta. Graciela A. Martinez por la recopilación bibliográfica.

BIBLIOGRAFIA

- [1] BRILL, R.H. y HOOD H. A NEW METHOD FOR DATING ANCIENT GLASS. *Nature*, N° 4748, Vol. 189.
- [2] MARI, E.A. APUNTES PARA UNA HISTORIA DEL VIDRIO EN LA ARGENTINA. *Jornada: "El vidrio en la arqueología y en la historia"*, Berazateguá, Marzo 1998.
- [3] QUATRIN, Z. LOS OBJETOS DE VIDRIO EN EL CONTEXTO DE LA ARQUEOLOGÍA HISTÓRICA DE QUILMES. *Actas XII CNAA*, Tomo I, La Plata, 1997.
- [4] TRAVERSA, L.P., PEREZ R., QUATRIN Z., GRIMAL, S., OTERO O. ESTUDIOS VINCULADOS CON LA DURABILIDAD DE VIDRIOS DE INTERES ARQUEOLÓGICO. *Actas del 1er. Congreso de Arqueología Histórica*. Mendoza, 2000.
- [5] N. CARMONA, M. GARCIA-HERAS y M.A. VILLEGAS. VIDRIOS Y GRISALLAS DEL S. XV DE LA CARTUJA DE MIRAFLORES (BURGOS): Características y estado de conservación. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*. 2005
- [6] A. F. GOMEZ y J. D. CZAJKOWSKI. CONFORT EN LA CONSERVACION DE BIENES HISTORICOS Y CULTURALES. *Actas del V Encuentro de Conforto no Ambiente Construido*. Fortaleza, Brasil. 1999