

# Evaluación de Métodos de Limpieza de Graffiti en Mármol

/ VANESSA ANTÚNEZ (1), PILAR ORTÍZ (1,\*), JOSÉ-MARÍA MARTÍN (1), AUXILIADORA GÓMEZ (2), ROCIO ORTÍZ (1)

(1) Área de Cristalografía y Mineralogía, Dpto. Sistemas Físicos, Químicos y Naturales. Carretera de Utrera Km1, Universidad Pablo de Olavide. 41013. Sevilla. (España).

(2) Instituto Andaluz de Patrimonio Histórico, Camino de los Descubrimientos s/n, 41092 Sevilla. (España).

## INTRODUCCIÓN

Los riesgos antrópicos para el patrimonio histórico, incluye las patologías generadas por graffiti (Galán et al., 2003). Este fenómeno es un problema habitual en los materiales de construcción en edificios del Patrimonio Histórico y en nuevas obras, cuya limpieza puede ser a menudo complicada.

El objetivo del presente trabajo es la comparación de la limpieza de mármol con manchas de graffiti de distintos colores y tipos, por dos métodos de limpieza: agua a presión y aplicación de productos químicos.

## MATERIALES E INSTRUMENTACIÓN

Para este trabajo, se ha elegido un mármol dolomítico. Los ensayos de alteración se realizaron sobre probetas de 5x5x2,5 cm.

Para la limpieza a presión se ha trabajado con una pistola de agua Stihl modelo RE 107. La limpieza con productos químicos se ha llevado a cabo con productos específicos de Graffiti Solutions y Entorno Sin Graffiti, S.L.: *Elephant Snot* y *Graffipaste*.

El seguimiento de la limpieza se realizó mediante un colorímetro X-Rite serie SP60, microscopio óptico Leica modelo GZ6, microscopio confocal Leica modelo TCS SP2 y un microscopio electrónico de barrido Jeol modelo JSM-6460 LV.

## METODOLOGÍA

Las probetas fueron rociadas con tres graffiti acrílicos y tres rotuladores especiales de colores negro, rojo y verde. Además, se utilizaron graffiti de última generación como es el caso del *Krink* y *Nero D'inferno* ambos de color negro.

La limpieza con agua a presión se realiza con un caudal de paso de 440 l/h. La presión ejercida en la superficie de la piedra ha sido evaluada calculando el área del chorro de agua a 15, 7 y 2 cm desde la pistola y sabiendo que la fuerza que ejerce es de 1,3 kg. Para esta prueba las probetas se han dividido en tres partes iguales.

La limpieza con productos químicos se consigue de dos formas diferentes según la alteración:

- a) dejando actuar el producto *Elephant Snot* sobre la probeta completa durante 15 minutos;
- b) dejando el producto de limpieza *Graffipaste* durante 48 horas sobre la mitad de la probeta una vez limpia con el producto *Elephant Snot*.

Para la comparación de las variaciones de color antes y después de los ensayos se ha utilizado la medición de color CIE-Lab (Grossi et al., 2007). Este sistema de medición aporta tres valores:  $L^*$ ,  $a^*$  y  $b^*$ .  $L^*$  describe el brillo de la muestra,  $a^*$  el color rojo-verde y  $b^*$  el color amarillo-azul. De esta forma, el valor de  $\Delta L^* = L^*_t - L^*_o$  aportará información sobre un cambio en el brillo. Dependiendo de su signo,  $\Delta a^* = a^*_t - a^*_o$  y  $\Delta b^* = b^*_t - b^*_o$  se comportan del mismo modo. Valores positivos de  $\Delta L^*$  se encuentran cuando la muestra tratada (índice t) refleja más luz que la superficie de referencia (índice 0), mientras que el signo positivo (negativo) de los valores  $\Delta a^*$  y  $\Delta b^*$  significa que la muestra tratada es más roja (verde) y amarilla (azul) que la muestra de referencia, respectivamente (Klein et al., 2001).

La Ec. 1 muestra como se puede medir la diferencia de color entre dos muestras.

$$\Delta E^* = (\Delta L^{*2} + \Delta a^{*2} + \Delta b^{*2})^{1/2} \quad (1)$$

Si  $\Delta E^*$  es cero, no se ha producido ningún cambio de color entre la muestra tratada y la superficie de referencia.

Las observaciones de las zonas de cata con el microscopio óptico se han realizado a 1,2x y 0,7x.

Para el análisis de la rugosidad se ha utilizado el microscopio confocal (Becker et al., 2011). El equipo de trabajo permite trabajar con diferentes láseres. En este caso, se ha utilizado el láser He-Ne a 543 nm en modo reflexión a una máxima potencia luminosa en la salida del láser de 1,5 mW, una máxima potencia luminosa en el plano focal de 0,5 mW y una duración de pulso continua.

## RESULTADOS

Los graffiti utilizados tienen un poder de penetración en el mármol muy diferente.

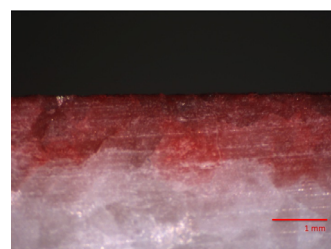


fig 1. Capa de rotulador rojo.

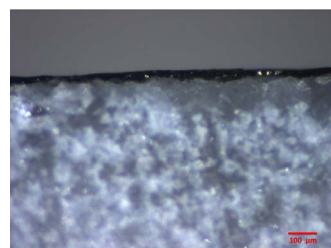


fig 2. Capa de graffiti negro.

En el caso del graffiti *Nero D'inferno* y

los rotuladores negro, verde y rojo (Fig. 1), el producto penetra entre los granos de dolomita, mientras que otros crean capas superficiales sobre la roca, como es el caso del graffiti acrílico negro (Fig. 2).

Un caso intermedio puede ser las alteraciones de los graffiti acrílicos verde y rojo y el graffiti *Krink* que aunque crean una capa superficial también se observa cierto color entre los granos. En el caso del graffiti *Nero D'inferno* la penetración alcanza un valor máximo de unos 0,5 cm. La observación de la lámina delgada al microscopio óptico, permite apreciar como este graffiti entra a través de la porosidad entre granos, a pesar de la baja porosidad abierta del mármol, debido posiblemente a la acidez de este producto (Fig. 3).

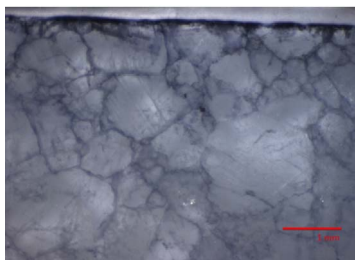


fig 3. Penetración por los poros de dolomita del producto *Nero D'inferno*.

Los valores  $\Delta E^*$  para las alteraciones se observan en la Tabla 1. Los valores  $\Delta E^*$  tras la limpieza se han calculado con respecto a la probeta antes de la alteración. La limpieza se puede considerar aceptable si  $\Delta E^* < 10$ , ya que en estos casos las diferencias no son apreciables al ojo humano.

El análisis colorimétrico permite afirmar que las probetas que se limpian con los dos productos químicos (*Elephant Snot* y *Graffipaste*) muestran mejores resultados que la limpieza con agua ya que los  $\Delta E^*$  son más bajos. Además los graffiti acrílicos se eliminan de forma más favorable ya que su penetración en el mármol es mucho menor.

Tras la limpieza con *Elephant Snot* durante 15 min, los graffiti acrílicos en general se eliminan casi completamente. Sin embargo, en las alteraciones con rotuladores, *Krink* y *Nero D'inferno* no tienen una limpieza adecuada (Fig. 4).

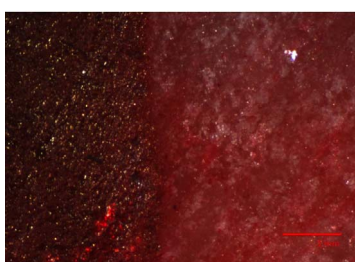


fig 4. Interfase limpieza química (caso a) para rotulador rojo.

Técnica /parámetro estudiado		Alteración	Agua presión	Químicos (48 horas.)
Colorimetría ( $\Delta E^*$ )	Graffiti acrílico negro	59,23	63,19	7,38
	Graffiti acrílico verde	47,72	47,64	4,38
	Graffiti acrílico rojo	69,85	67,24	2,98
	Rotulador negro	57,20	51,71	13,30
	Rotulador verde	53,76	58,89	11,26
	Rotulador rojo	56,65	53,61	23,55
	Graffiti negro <i>Krink</i>	52,13	60,67	14,73
	Graffiti <i>Nero D'inferno</i>	50,54	51,57	22,21
Daño superficial (estudiado con SEM)		-	A	NA
Variación rugosidad (microscopio confocal)		-	NA	NA

Tabla 1. Resultados obtenidos. Estudio de la colorimetría, daño superficial mediante microscopio electrónico y estudio de la variación de la rugosidad con microscopio confocal. NOTA: NA: No apreciable; A: Apreciable.

La limpieza con agua a presión es prácticamente nula para todas las alteraciones, siendo los  $\Delta E^*$  similares a los de la alteración. Este método de limpieza además genera daños superficiales sobre el mármol, como se ha podido apreciar al observar probetas sin alterar con SEM tras la aplicación del agua a presión (Fig. 5).

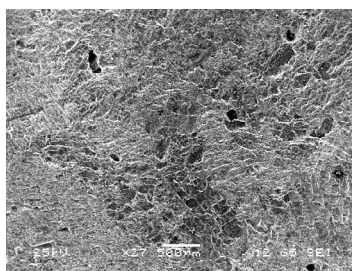


fig 5. Vista general al microscopio electrónico de la muestra de mármol sin alterar tras la aplicación del agua a presión.

El estudio al microscopio confocal no permite apreciar variaciones de rugosidad importante entre las catas de limpieza y las zonas sin tratamientos, si bien permite apreciar restos de graffiti acrílico sobre las muestras (Fig. 6).

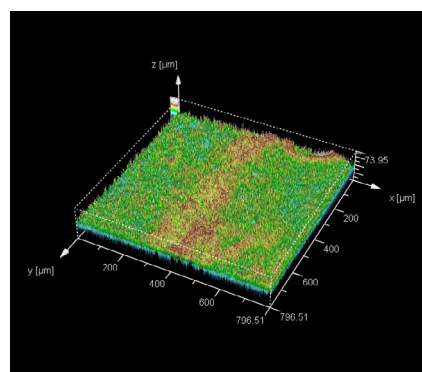


fig 6. Vista general al microscopio confocal de una muestra limpia con producto químico, se observa una zona sin limpiar en color rojos y amarillos por la diferencia de altura.

**CONCLUSIONES**

Las alteraciones superficiales generadas en la superficie del mármol dolomítico estudiado en este trabajo son más severas en el caso de los rotuladores, la

tinción con *Krink* y *Nero D'inferno* ya que el producto penetra entre los poros a pesar de la baja porosidad del sustrato. En consecuencia, la eficacia de la técnica de limpieza con productos químicos depende del tipo de graffiti/rotulador utilizado, y de su capacidad de penetración, siendo sólo posible una limpieza adecuada en aquellos productos que no se introducen entre los granos del mármol (graffiti acrílico rojo, negro y verde).

La limpieza con agua a presión, no es recomendable para este tipo de tinciones, ya que apenas elimina el brillo de los graffiti y rotuladores empleados y además provoca la pérdida de granos en superficie.

**AGRADECIMIENTOS**

Este trabajo ha sido llevado en parte gracias a los fondos del Proyecto de Excelencia de la Junta de Andalucía RIVUPH (HUM 6775).

**REFERENCIAS**

Galán, E, Carretero, MI, Leguey, S. (2003): *Forms and products of alteration of the Torre Del Oro (Seville, Spain)*. In "Applied Study of Cultural Heritage and Clays", J.L. Pérez-Rodríguez, ed. Biblioteca de Ciencias, CSIC, 224-243.

Becker, J.M., Grousson, S., Jourlin, M. (2001): *Surface state analysis by means of confocal microscopy*. *Cement and Concrete Composites*, **23**, 255-259. DOI:10.1016/S0958-9465(00)00081-0

Grossi, CM, Brimblecombe, P., Esbert R.M., Alonso, F.J. (2007): *Color Changes in architectural limestone's from pollution and cleaning*. *Color Research and Application* **32**, 320-331. DOI: 10.1002/col.20322

Klein, S., Fekrsanati, J., Hildenhagen, J., Dickmann, K., Uphoff, H., Marakis, Y., Zafirooulos, V. (2001): *Discoloration of marble during laser cleaning by Nd:YAG laser wavelengths*. *Applied Surface Science*, **171**, 242-251. DOI: 10.1016/S0169-4332(00)00706-6