

Comportamiento de tejas de diferente color (rojo y paja) frente al biodeterioro

M. F. GAZULLA⁽¹⁾, E. SÁNCHEZ⁽¹⁾, J. M. GONZÁLEZ⁽²⁾, M. ORDUÑA⁽¹⁾

⁽¹⁾Instituto de Tecnología Cerámica. Asociación de Investigación de las Industrias Cerámicas (ITC-AICE). Universitat Jaume I. Castellón. Spain.

⁽²⁾Instituto de Recursos Naturales y Agrobiología (IRNAS). CSIC. Sevilla. Spain

La colonización biológica es un fenómeno que afecta de forma negativa a la durabilidad de los materiales de construcción. A nivel industrial se ha observado que las tejas de color paja muestran mayor tendencia a la colonización biológica que las tejas de coloración rojiza, incluso cuando ambas presentan características similares.

El objetivo de este trabajo es determinar la causa de las diferencias de biocolonización entre tejas de diferente color. Para ello, se ha determinado la composición química de la superficie de tejas de color paja y de color rojo mediante WD-FRX, la composición mineralógica por DRX, la microestructura de la superficie mediante MEB-EDX, la distribución del tamaño de poros mediante porosimetría de mercurio, y la solubilidad (Ca, Mg, Na, K, Cl and SO₄²⁻ por ICP-OES y cromatografía iónica). Se ha evaluado la biorreceptividad midiendo la intensidad de fluorescencia con un fluorómetro, utilizando la cianobacteria *Oscillatoria sp.*

Los resultados muestran una mayor concentración de calcio y azufre, y una mayor solubilidad de éstos, en la superficie de las tejas paja, y éstas presentan una mayor tendencia a la colonización. Por lo tanto, el hecho de que presenten sales solubles en superficie favorece la biocolonización, y con ello, el deterioro estético y funcional del tejado.

Palabras clave: Biorreceptividad, tejas, color, propiedades químicas

Biodeterioration behaviour in different colour roofing tiles (red and straw coloured)

Biocolonization of building materials is a critical problem for the durability of constructions. Industrial experience shows that straw coloured roofing tiles are more prone to colonization than red roofing tiles, even having similar characteristics. The aim of this work is to explain the difference of biocolonization between different colour roofing tiles. The chemical composition of the surface of straw coloured and red roofing tiles, the phase composition and the microstructure of the roofing tiles were determined by WD-XRF, XRD and SEM-EDX, respectively. The pore size distribution was carried out by Hg porosimetry. The solubility was studied by determining the soluble salts (Ca, Mg, Na, K, Cl and SO₄²⁻) by ICP-OES and ionic chromatography. Roofing tile bioreceptivity was evaluated by determining fluorescence intensity using a pulse-amplitude-modulated (PAM) fluorometer, and cyanobacteria *Oscillatoria sp.*

The results obtained show higher concentration of calcium and sulphur in straw coloured roofing tiles surface, and higher solubility than red roofing tiles. Moreover, according to the results obtained in bioreceptivity assays, straw coloured roofing tiles are more prone to colonization than red roofing tiles, so, there is a relationship between surface properties of roofing tiles and biocolonization, as it is observed in industrial products.

Keywords: Bioreceptivity, roofing tiles, colour, chemical properties

Cómo citar este artículo: Gazulla, M. F.; Sánchez, E.; González, J. M. y Orduña, M. (2014): Comportamiento de tejas de diferente color (rojo y paja) frente al biodeterioro, *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr.*, 53 (5): 227-234. <http://dx.doi.org/10.3989/cyv.272014>

1. INTRODUCCIÓN

Durante años, el deterioro de los materiales, se ha atribuido únicamente a la acción de procesos físicos y químicos, pero realmente, se ha demostrado que la acción de microorganismos, tales como bacterias, cianobacterias, algas, hongos o líquenes, es uno de los principales factores que afectan al deterioro de los materiales [1-5].

Históricamente, las tejas cerámicas son materiales que presentan una durabilidad muy elevada, sin embargo, esto conlleva una larga exposición a factores ambientales que

se traduce en un elevado riesgo ante la colonización por microorganismos, y progresivamente por otros organismos tales como líquenes y musgos. Esta colonización puede provocar cambios en la coloración del material, afectando así al aspecto estético de las construcciones, y puede influir en las propiedades químicas y físicas de las tejas, afectando a las propiedades funcionales de éstas. Pero además, en posteriores estadios, se puede producir el crecimiento de plantas vasculares que pueden afectar a la integridad de

las construcciones, pudiendo dar lugar a la ruina de los edificios.

Una forma de minimizar el problema es mediante la impermeabilización de las tejas aplicando hidrofugantes, como silicona, pero presenta inconvenientes porque tiene propiedades muy diferentes a la composición de la teja, se degrada con el tiempo y puede perjudicar algunas propiedades de las tejas como su resistencia a la helada [6].

Existe un gran número de estudios relacionados con el biodeterioro de materiales de construcción en los que se describe el daño que causa la actividad biológica en dichos materiales. Se han estudiado, por ejemplo, los mecanismos de interacción entre los líquenes y los materiales de construcción [7, 8], el efecto de los líquenes en diferentes tipos de tejas [9], o la relación entre la degradación de los materiales debida a la formación de compuestos a partir de sustancias producidas por los líquenes y cómo afecta esto al deterioro de los monumentos [10-12]. Pero no se ha realizado un estudio en el que se establezca una relación entre las características de los materiales cerámicos y la colonización biológica que permita el diseño de productos resistentes a la biocolonización.

En la línea de investigación sobre el desarrollo de productos biorresistentes, este grupo de trabajo ha realizado varios estudios: en primer lugar, se puso a punto un método acelerado para la evaluación de la biorreceptividad en tejas cerámicas en el laboratorio utilizando una cianobacteria (*Oscillatoria* sp) [13, 14], ya que los métodos disponibles consistían en exponer las piezas a la intemperie durante largos períodos de tiempo, existiendo muchas variables: temperatura, humedad, precipitaciones, contaminación, etc. En otro trabajo, se realizó un estudio en el que se relacionaba el biodeterioro que experimentan las tejas con algunas propiedades de éstas, tales como la porosidad abierta, la rugosidad y la presencia o no de un vidriado cerámico impermeable (con y sin TiO_2) sobre la superficie. Se concluyó, que para obtener materiales biorresistentes son fundamentales las variables porosidad abierta y rugosidad, y que la presencia de recubrimientos que confieren al material porosidades superficiales muy bajas y/o propiedades especiales (como el TiO_2), proporcionan a la teja mayor resistencia a la colonización [15].

Los problemas causados por la biocolonización se pueden observar en períodos de tiempo muy cortos, lo cual limita el uso de determinados productos en ciertas áreas climáticas donde las condiciones ambientales favorecen la colonización. En general, el tipo, el grado y la velocidad de la degradación, además de depender de factores externos, dependen en gran medida de las propiedades intrínsecas del material, de forma que, propiedades de los materiales tales como la composición mineralógica, la textura y la estructura, la porosidad y las propiedades mecánicas son clave en la degradación de los materiales.

A nivel industrial se ha observado que las tejas de color paja presentan una mayor tendencia a la colonización biológica que las tejas de coloración rojiza, incluso cuando ambas presentan similares características.

En este trabajo se ha llevado a cabo un estudio de la relación existente entre la biorreceptividad y algunas características de la superficie de las tejas, con objeto de determinar cuál es la causa de las diferencias de comportamiento frente a la biocolonización que se observan entre las tejas con diferente coloración. Para ello, se han estudiado dos tipos de tejas: tejas de coloración paja y tejas de coloración rojiza, y en ellas

se ha determinado la composición química de la superficie, la composición de fases, la microestructura, la distribución de tamaños de poros y las sales solubles, así como el pH de los lixiviados de las tejas. Además, se han llevado a cabo los ensayos de biorreceptividad.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1. Materiales

Para el desarrollo del trabajo se seleccionaron cuatro tejas: dos tejas de coloración rojiza, a las que se asignaron las referencias TR1 y TR2, y dos tejas de coloración paja cuyas referencias fueron TP1 y TP2.

Para la determinación de las sales solubles se construyeron las curvas de calibrado correspondientes utilizando los siguientes materiales de referencia: CaCO_3 de Merck para el calcio, solución patrón de $1000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de Mg de Fluka para el magnesio, NaCl de Merck para el sodio, KCl de Merck para el potasio y para el cloro y Na_2SO_4 de Sigma-Aldrich para los sulfatos. La validación de las medidas se llevó a cabo con la Solución Multielemental Estándar IV de Merck que tiene $1000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de Ca, Mg, Na y K, y con los materiales de referencia SRM 999a para los cloruros y Na_2SO_4 de Merck para los sulfatos.

En la determinación de los cloruros y los sulfatos mediante cromatografía iónica, el eluyente utilizado fue una mezcla 3.5 mM de Na_2CO_3 y 1.0 mM de NaHCO_3 ambos de Merck.

Para la evaluación de la biorreceptividad se utilizó la cianobacteria *Oscillatoria* sp. PCC 9325.

2.2. Ensayos realizados

2.2.1. DETERMINACIÓN DE LA COMPOSICIÓN QUÍMICA DE LA SUPERFICIE

La determinación de la composición química de la superficie de las tejas se llevó a cabo midiendo directamente la superficie de éstas mediante espectrometría de fluorescencia de rayos X por dispersión de longitudes de onda.

El equipo utilizado fue un espectrómetro modelo AXIOS de la firma PANalytical, provisto de tubo de Rh y capaz de alcanzar 4 kW de potencia.

Para la medida directa de la superficie se cortaron probetas de cada una de las muestras con ayuda de una cortadora, utilizando una broca circular de $4,5 \text{ cm}$ de diámetro. Las medidas se llevaron a cabo utilizando el programa Uniquant, que es un programa basado en parámetros fundamentales. Para la validación de las medidas se utilizaron los siguientes materiales de referencia: Euro-CRM N°. 776/1 Firebrick, Euro-CRM N°. 630-1 Iron Ore y GBW 03123 Wollastonite.

Las medidas se realizaron por triplicado para poder calcular la incertidumbre de forma adecuada.

La incertidumbre se calculó a partir de la siguiente expresión [16]:

$$I = k \cdot u_{\text{método}} \quad [\text{Ec.1}]$$

siendo $u_{\text{método}}$ la incertidumbre combinada que se determinó con la ecuación siguiente:

$$u_{\text{método}}^2 = u_{V_R}^2 + u_{V_L}^2 + u_{\text{REPRO}}^2 \quad [\text{Ec.2}]$$

donde u_{V_R} es la incertidumbre del valor certificado del material de referencia, u_{V_L} es la incertidumbre de la medida del material de referencia y u_{REPRO} es la incertidumbre de la medida de la muestra.

Los valores de u_{V_L} y u_{REPRO} se calcularon a partir de la expresión s/\sqrt{n} , donde s es la desviación estándar de la medida del material de referencia o de la medida de la muestra bajo condiciones de reproducibilidad, dependiendo del término calculado, y n es el número de medidas bajo condiciones de reproducibilidad. El factor de cobertura k se determina a partir del valor de la t de Student para un 95 % de probabilidad y $n-1$ grados de libertad.

2.2.2. IDENTIFICACIÓN DE ESTRUCTURAS CRISTALINAS

La determinación de estructuras cristalinas en la superficie de la muestra se realizó por difracción de rayos X, utilizando un difractómetro de la firma BRUKER Theta-Theta, modelo D8 Advance. A partir del difractograma obtenido se identifican las especies mineralógicas utilizando las fichas JCPDS para fases cristalinas puras.

2.2.3. ANÁLISIS MEDIANTE MEB-EDX

La superficie de las tejas se observó y fotografió con la señal de electrones retrodispersados de un microscopio electrónico de barrido (MEB) modelo QUANTA 200 FEG-ESEM de la firma FEI y se han analizado con un equipo de microanálisis por dispersión de energías de rayos X Si(Li) EDAX Genesis 7000 SUTW.

2.2.4. DETERMINACIÓN DE LA DISTRIBUCIÓN DEL TAMAÑO DE LOS POROS

Con objeto de analizar la influencia de la diferencia de color de las tejas sobre la capacidad de colonización, se eligieron materiales que presentaran semejantes características en cuanto a porosidad, rugosidad, etc. Por lo que, para verificar que las tejas seleccionadas (rojas y paja) presentaban las mismas características, se determinó la distribución del tamaño de los poros ya que no se observaban diferencias apreciables en la porosidad aparente y en la rugosidad, variables estudiadas en un trabajo anterior [15].

Para la determinación de la distribución del tamaño de los poros en la superficie de las piezas se cortaron láminas muy finas de la superficie de las piezas utilizando una cortadora de diamante, y previamente a la realización del ensayo, se secaron en una estufa a una temperatura de 110 °C y se enfriaron en un desecador.

Las distribuciones del tamaño de los poros se determinaron con un porosímetro de mercurio de la marca Micromeritics, modelo AutoPore IV (9500). Mediante esta técnica se determina la variación de volumen de intrusión de mercurio que experimenta la muestra ensayada en función de la presión aplicada sobre la misma.

También se determinó la absorción de agua, que es una medida de la porosidad abierta de las tejas. Para ello, se sumergieron las piezas en agua a ebullición durante 2 horas, siguiendo el procedimiento descrito en la norma UNE-EN-ISO 10545-3:1997.

2.2.5. DETERMINACIÓN DE LAS SALES SOLUBLES Y DEL PH DE LOS LIXIVIADOS DE LAS TEJAS

Para la determinación de las sales solubles, se cortaron dos láminas de la superficie de cada una de las tejas de

aproximadamente 2-3 mm de espesor. Se llevó a cabo la molturación de las láminas obtenidas y en dichas muestras se llevó a cabo la extracción de las sales solubles. Para ello, se tomaron 10 g de cada una de las muestras y se pusieron en suspensión con 150 mL de agua destilada. La suspensión se mantuvo en ebullición durante 15 minutos y posteriormente se filtró.

En la fracción líquida obtenida se determinaron Ca(II), Mg(II), Na(I) y K(I) mediante espectrofotometría de absorción atómica y Cl⁻ y SO₄²⁻ mediante cromatografía iónica.

Para la determinación de Ca(II), Mg(II), Na(I) y K(I) se utilizó un espectrómetro ICP-OES modelo Direct Reading Echelle de la firma Leeman Labs Inc. Para la determinación de Cl⁻ y SO₄²⁻ se utilizó un cromatógrafo iónico modelo ICS 1000 de la firma DIONEX.

La determinación del pH de los lixiviados de las tejas se ha llevado a cabo con un pHmetro modelo microPH2001 de la firma CRISON.

Todas las medidas se realizaron por triplicado y se calculó la incertidumbre tal y como se detalla en el apartado 2.2.1.

2.2.6. ENSAYOS DE COLONIZACIÓN Y EVALUACIÓN DE LA BIORRECEPTIVIDAD

Para la realización de los ensayos de colonización, se cortaron probetas de las muestras de un tamaño 4 x 4 cm, que fueron colocadas de forma vertical en un contenedor de vidrio en el que se encontraba el medio de cultivo que cubría alrededor de 0,5 cm de la probeta de teja tal y como se muestra en el esquema del dispositivo empleado en el ensayo en la figura 1. Los cultivos se llevaron a cabo en medio de cultivo BG11 [14].

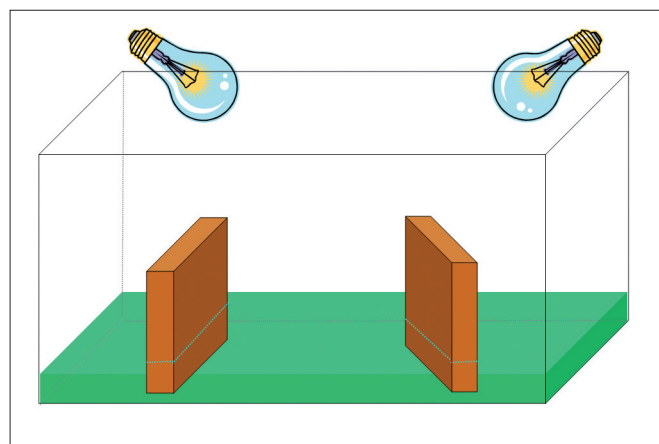


Figura 1. Esquema del dispositivo utilizado en los ensayos de colonización.

El microorganismo que se utilizó para los ensayos de colonización fue la cianobacteria *Oscillatoria sp.* PCC 9325. La elección de este microorganismo se realizó en estudios previos [13, 14, 15] y se basó en la elevada capacidad que presenta esta cianobacteria para colonizar tejas y, en la facilidad que presenta para ser medida en el laboratorio.

El proceso de colonización se realizó con incubación a 28 °C durante 15 días y utilizando ciclos de iluminación de luz/oscuridad de 16h/8h.

La colonización biológica en la superficie de las tejas se cuantificó midiendo dos parámetros [14]: la intensidad de la colonización y la altura de colonización, utilizando un

TABLA 1. COMPOSICIÓN QUÍMICA DE LA SUPERFICIE DE LAS TEJAS ENSAYADAS

Óxidos (%)	Tejas rojas		Tejas paja	
	TR1	TR2	TP1	TP2
SiO ₂	52,2±0,3	52,1±0,3	50,8±0,3	50,9±0,3
Al ₂ O ₃	16,3±0,2	16,3±0,2	15,9±0,2	15,8±0,2
Fe ₂ O ₃	7,1±0,1	7,2±0,1	7,1±0,1	7,1±0,1
CaO	16,0±0,1	16,1±0,1	18,2±0,1	18,1±0,1
MgO	2,83±0,06	2,85±0,06	3,14±0,06	3,17±0,07
Na ₂ O	0,31±0,02	0,29±0,02	0,32±0,02	0,34±0,02
K ₂ O	3,94±0,04	3,89±0,04	2,87±0,04	2,90±0,04
TiO ₂	0,81±0,03	0,79±0,03	0,82±0,03	0,83±0,03
MnO	0,10±0,02	0,09±0,02	0,08±0,02	0,09±0,02
P ₂ O ₅	0,07±0,01	0,08±0,01	0,06±0,01	0,07±0,01
BaO	0,10±0,01	0,10±0,01	0,14±0,02	0,13±0,02
SO ₃	0,06±0,01	0,05±0,01	0,52±0,03	0,53±0,03

fluorómetro PAM (pulse-amplitude-modulated) de la firma Heinz Walz GMBH.

Con objeto de comprobar el correcto desarrollo de los ensayos, y por tanto, la validez de los resultados obtenidos, todos los experimentos de biocolonización se realizaron sobre una muestra patrón y con ello, se comprobó que la cianobacteria, el medio y las condiciones eran las adecuadas para llevar a cabo el ensayo.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Determinación de la composición química de la superficie

En la tabla 1 se muestran los resultados obtenidos en la determinación de la composición química de la superficie de las tejas ensayadas junto con su incertidumbre.

Si se examinan los resultados obtenidos en el análisis de la superficie de las tejas, se puede decir que se observan diferencias entre la composición de las tejas de color rojo y de color paja, ya que las tejas de color paja presentan una concentración mayor de calcio y de azufre en la superficie, una concentración ligeramente más baja de potasio y el resto de elementos permanecen prácticamente constantes.

La presencia de bario en la composición de las tejas procede de la adición de compuestos de bario en las pastas utilizadas para preparar las tejas. Los compuestos de bario se añaden con objeto de disminuir la solubilidad de los compuestos de azufre para evitar la aparición del defecto de eflorescencias, ya que el bario añadido reacciona con el sulfato presente en la pasta y forma sulfato de bario que es un compuesto muy estable y poco soluble.

El azufre está asociado a la presencia de sulfato de calcio (generalmente procedente de yeso), componente que se encuentra presente en forma de betas en las canteras de las arcillas utilizadas en la fabricación de las tejas, y se intenta evitar en el curso de la explotación del mineral, aunque no siempre es posible.

3.2. Identificación de estructuras cristalinas

En la figura 2 se muestran los difractogramas obtenidos donde se detallan las fases cristalinas encontradas y se

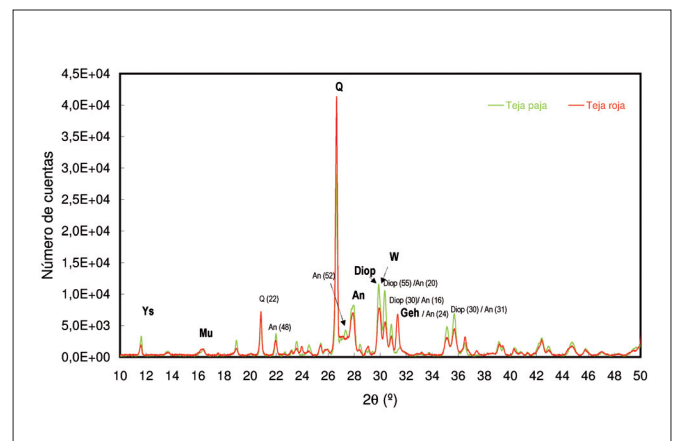


Figura 2. Comparación de los resultados obtenidos por difracción de rayos X de las tejas roja y paja.

comparan los resultados obtenidos para ambas muestras. Se han etiquetado los picos de máxima intensidad de las estructuras cristalinas identificadas, así como otras reflexiones características de menor intensidad.

A la vista de los difractogramas obtenidos que se muestran en la figura 3 se puede decir que la mineralogía de ambas muestras es similar. Se observa en las fases minoritarias, que la teja paja presenta una proporción mayor de yeso (compuesto de azufre y calcio) que la teja roja, al igual que se observa en el análisis químico.

3.3. Análisis mediante MEB-EDX

A continuación se llevó a cabo un análisis de la microestructura mediante MEB-EDX, con objeto de determinar si existían diferencias importantes de microestructura entre las tejas rojas y paja.

En las figuras 3 y 4 se muestran los espectros y las microfotografías obtenidas, para ambas muestras.

De la misma forma que se observaba en el análisis de las muestras mediante WD-FRX, la teja paja contiene una mayor cantidad de azufre y calcio en superficie.

En cuanto a la microestructura de ambas muestras se puede observar que la superficie de la teja roja presenta una textura granulosa, con algunos cristallitos de CaSO₄ poco

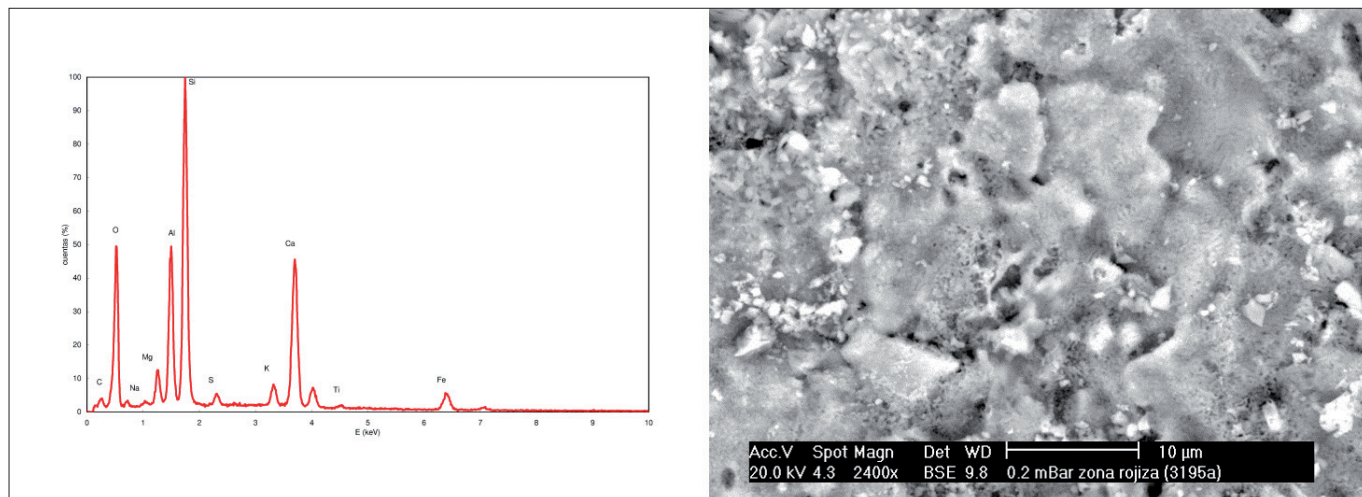


Figura 3. Análisis EDX y micrografía de la superficie de la teja roja.

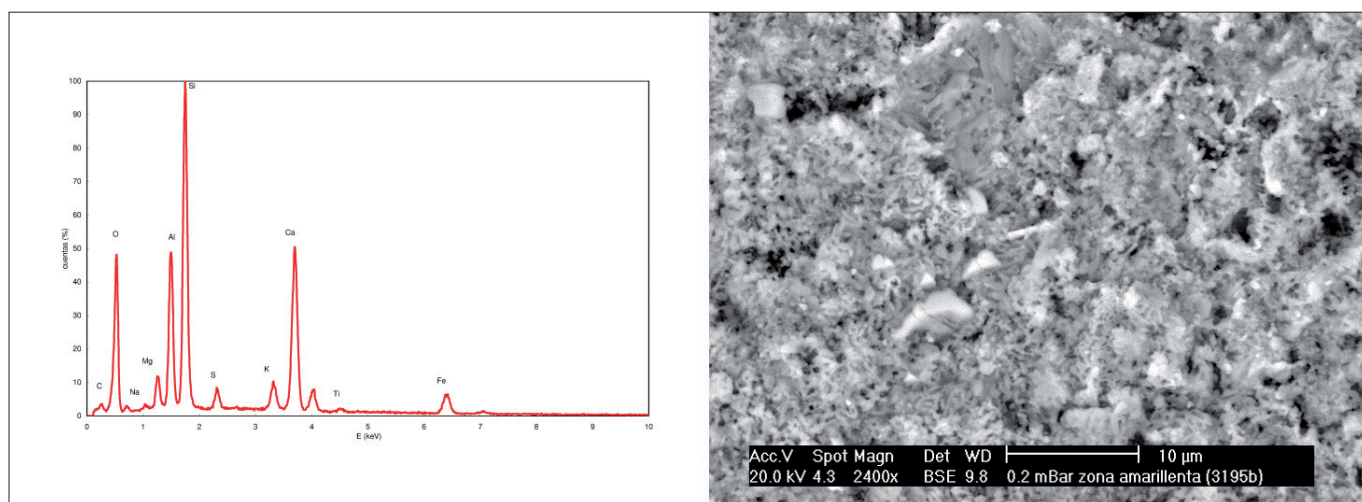


Figura 4. Análisis EDX y micrografía de la superficie de la teja paja

desarrollados y de pequeño tamaño, mientras que la superficie de la teja paja presenta cristales de CaSO_4 en forma de barra, más desarrollados y de tamaño mayor.

3.4. Determinación de la distribución de tamaño de los poros

En la tabla 2 se detallan los valores de densidad aparente, diámetros de poro, volumen total de poros, porosidad abierta y absorción de agua de las muestras ensayadas.

En la figura 5 se representa el volumen de intrusión de Hg acumulado en función del diámetro medio de poro analizado obteniendo así las distribuciones de tamaño de los poros acumuladas (DTP) para cada una de las muestras ensayadas.

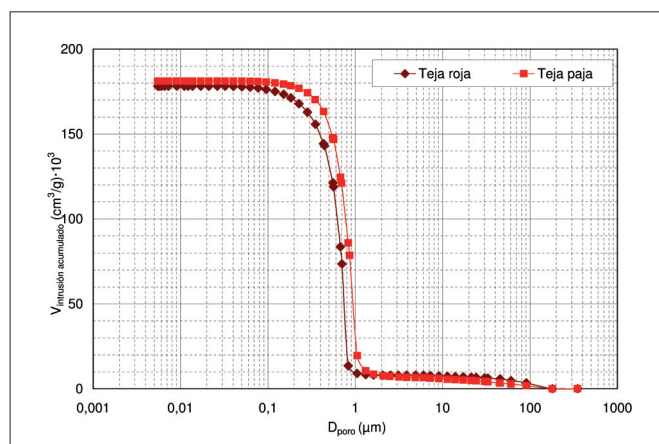


Figura 5. Gráfico representativo de las distribuciones de tamaños de poro acumuladas de las dos muestras.

TABLA 2. RESULTADOS DE LOS ENSAYOS REALIZADOS PARA LA DETERMINACIÓN DE LA DISTRIBUCIÓN DEL TAMAÑO DE LOS POROS Y DE LA ABSORCIÓN DE AGUA

Muestra	Densidad aparente (g/cm ³)	d ₁₆ (μm)	d ₅₀ (μm)	d ₈₄ (μm)	Volumen total de poros (cm ³ /g)	Porosidad abierta (%)	Absorción de agua (%)
Teja roja	1,819±0,005	0,80	0,66	0,39	0,178±0,005	32,4±0,5	9,4
Teja paja	1,839±0,005	1,02	0,81	0,52	0,181±0,005	33,3±0,5	9,6

TABLA 3. SALES SOLUBLES DE LAS TEJAS ENSAYADAS (MG·KG⁻¹)

Sales solubles (mg·kg ⁻¹)	Teja roja		Teja paja	
	TR1	TR2	TP1	TP2
Cloruros (Cl ⁻)	48±4	50±4	60±4	63±4
Sulfatos (SO ₄ ²⁻)	196±10	201±10	514±20	518±20
Calcio (Ca(II))	72±5	77±5	221±10	223±10
Magnesio (Mg(II))	6±1	7±1	7±1	6±1
Sodio (Na(I))	21±2	23±2	39±3	38±3
Potasio (K(I))	101±7	99±7	95±7	93±6

A la vista de los resultados obtenidos, se puede decir que aunque las diferencias de porosidad abierta y absorción de agua obtenidas para las dos tejas ensayadas no son significativas, en general, la teja roja presenta tamaños de poro medio ligeramente más pequeños para el mismo grado de porosidad que la teja paja, aunque dentro de las variaciones que se encuentran en diferentes ciclos de producción de este tipo de materiales.

3.5. Determinación de las sales solubles y del pH de los lixiviados de las tejas

En la tabla 3 se muestran los resultados obtenidos en la determinación de las sales solubles que presentan las tejas rojas y paja en la zona más cercana a la superficie.

En los resultados obtenidos se observa que las tejas paja presentan una solubilidad mayor de Ca y SO₄²⁻ que las tejas rojas, lo cual es lógico ya que en el análisis químico y por MEB de la superficie de las tejas se observaba que la teja paja contenía una concentración mayor de azufre y calcio. También en el análisis mineralógico se observaba una mayor cantidad de yeso.

En la tabla 4 se muestran los valores de pH obtenidos en los lixiviados de las tejas estudiadas.

TABLA 4. pH DE LOS LIXIVIADOS DE LAS TEJAS

pH	
Teja roja	Teja paja
9,5±0,2	10,1±0,2

Se observa que el lixiviado procedente de la teja paja presenta un pH ligeramente más alcalino que el correspondiente a la teja roja.

3.6. Ensayos de colonización y evaluación de la biorreceptividad

En las figuras 6 a 9 se muestran las fotografías obtenidas en los ensayos de colonización en las tejas ensayadas tras un período de incubación de 15 días, así como, los resultados de la medida de la intensidad de fluorescencia obtenidos tras el período de colonización. La intensidad de fluorescencia mínima (biocolonización) corresponde a un valor de 100 (■) y la máxima corresponde a un valor de 300 (■).

En los resultados obtenidos en los ensayos de colonización biológica realizados a nivel de laboratorio, se observa una mayor colonización en las tejas paja, por lo tanto, las tejas paja presentan mayor biorreceptividad que las tejas de coloración roja. Esto confirma lo que se observa a nivel industrial, que las tejas de coloraciones claras presentan mayor tendencia a la biocolonización.

Los valores de pH obtenidos en los lixiviados de las tejas sugieren que la teja paja pudiera estar favoreciendo ligeramente el crecimiento de las cianobacterias con respecto a la teja roja. Este efecto se producirá si se asume un pequeño incremento del pH en la zona de contacto entre la cianobacteria y la teja lo que induciría a un mejor crecimiento de cepas de *Oscillatoria* que presenta preferencia por valores de pH ligeramente alcalinos [17, 18]. Sin embargo, es importante considerar que durante los experimentos de colonización ambas tejas

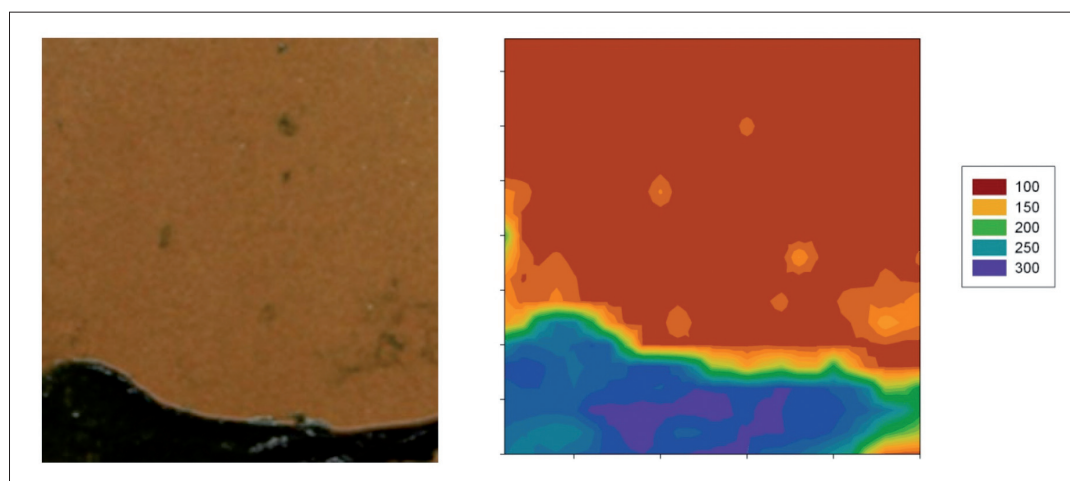


Figura 6. Fotografías de la Teja roja TR1 colonizada tras un período de incubación de 15 días y resultados de las medidas de intensidad de fluorescencia

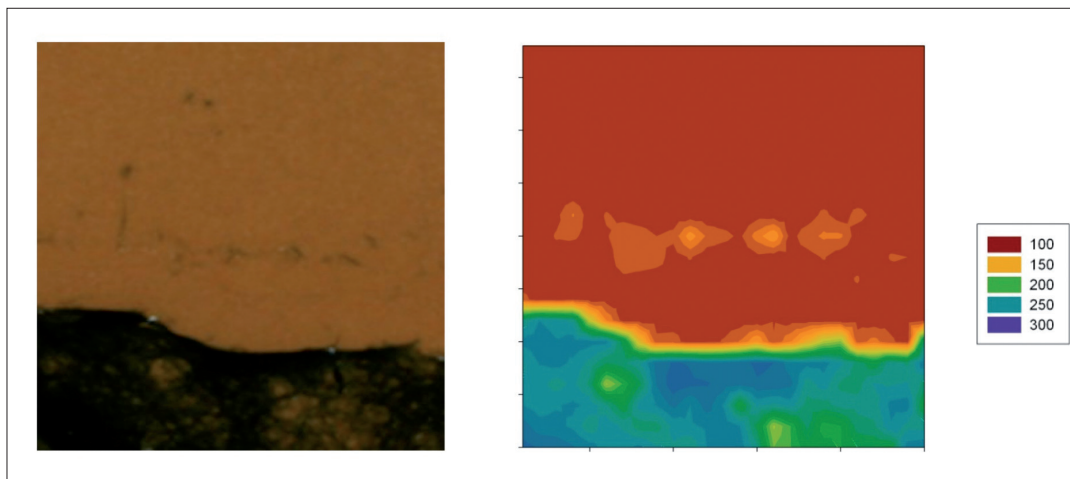


Figura 7. Fotografías de la Teja roja TR2 colonizada tras un período de incubación de 15 días y resultados de las medidas de intensidad de fluorescencia.

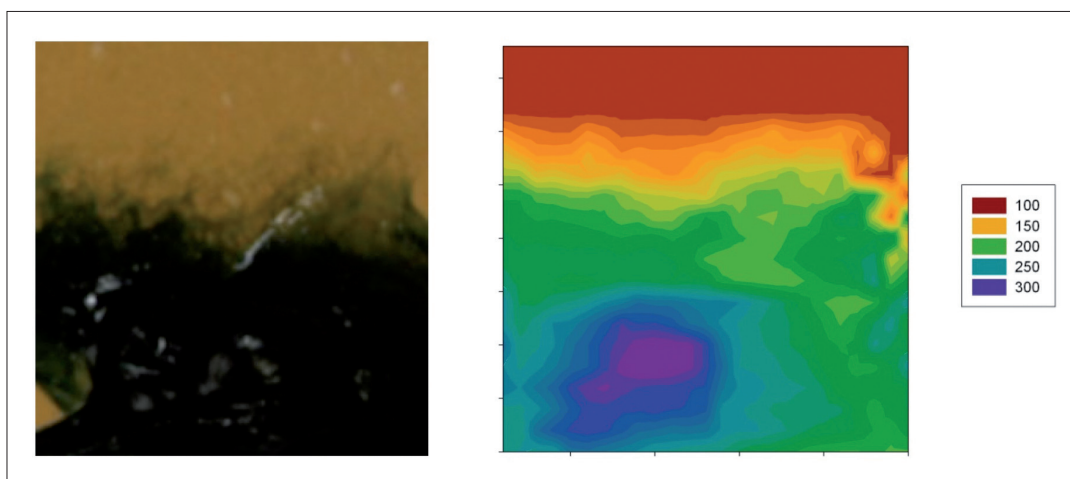


Figura 8. Fotografías de la Teja paja TP1 colonizada tras un período de incubación de 15 días y resultados de las medidas de intensidad de fluorescencia.

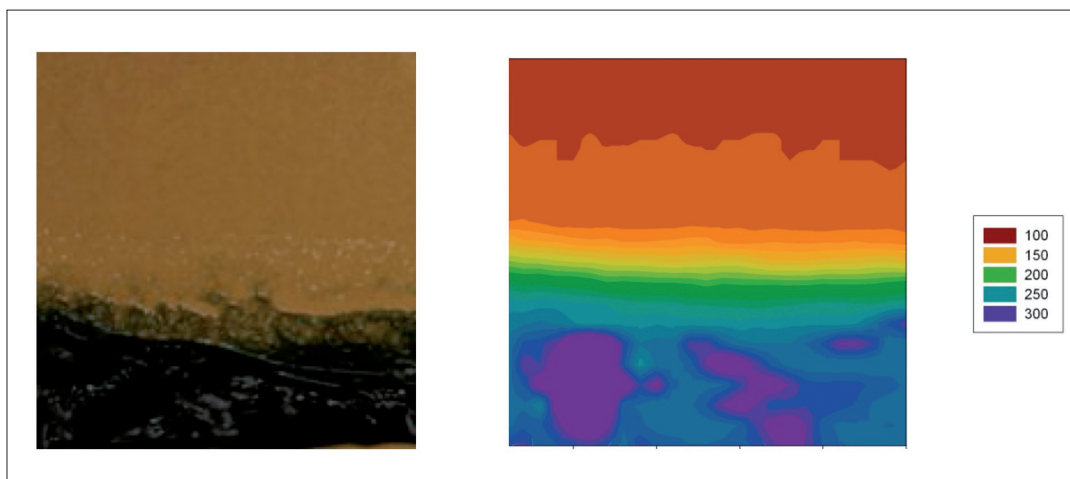


Figura 9. Fotografías la Teja paja TP2 colonizada tras un período de incubación de 15 días y resultados de las medidas de intensidad de fluorescencia.

se encuentran en contacto con el mismo medio de cultivo lo que implica que no existirían cambios de pH que afecten a la solución de cultivo empleada en estos experimentos.

Si se asume un efecto similar en la zona de contacto entre la cianobacteria y las tejas, la posible existencia de una mayor disponibilidad de sales e iones (por ejemplo, calcio y sulfato)

podría estar beneficiando el crecimiento de cianobacterias sobre las tejas de color paja estudiadas. Según trabajos previos, se ha citado la influencia positiva de iones de calcio sobre el crecimiento de *Oscillatoria* [18, 19]. La influencia de los sulfatos ha sido poco estudiada aunque hay trabajos que citan los sulfatos como limitantes del crecimiento de algunas

cianobacterias [20]. Además, se ha citado que aportes de azufre (generalmente como compuestos contaminantes derivados del azufre) sobre tejas favorece el biodeterioro como consecuencia de una mayor colonización [21] y un elevado aporte de sulfatos favorece el biodeterioro de monumentos [19].

Además, según la bibliografía, la disolución de los constituyentes de las tejas tiende a incrementar la porosidad capilar de éstas, y puede generar la pérdida de cohesión o deformación del material debido a que cambia el volumen y afecta a la integridad del material haciéndolo más vulnerable [22]. Esto podría explicar la diferencia de colonización encontrada tanto a nivel de laboratorio como a nivel industrial, y es que las tejas que presentan una mayor solubilidad son aquéllas que presentan una mayor tendencia a la colonización biológica. Por lo tanto, el hecho de que presenten sales solubles en superficie favorece la biocolonización.

Por todo ello, para disminuir la tendencia a la colonización, en principio, se debería actuar sobre la solubilidad de los materiales, pero manteniendo constantes características estudiadas con anterioridad como la porosidad aparente y la rugosidad, ya que cuantas menos sales solubles presentan, menor es su biorreceptividad.

También, de acuerdo a los resultados previos, se pueden obtener tejas biorresistentes con la utilización de recubrimientos adecuados que impermeabilicen o modifiquen las características de la superficie, aunque en la aplicación de un recubrimiento se debe considerar el diseño de productos para aplicaciones particulares donde las condiciones de biocolonización sean muy favorables y que el incremento de coste que puede ocasionar en el producto pueda ser asumible.

4. CONCLUSIONES

Se ha estudiado la relación entre diferentes características de tejas rojas y tejas paja y su tendencia a la colonización biológica.

En los ensayos realizados en el laboratorio se ha comprobado que las tejas paja presentan una mayor tendencia a la colonización biológica que las tejas rojas, tal y como se observa a nivel industrial.

El análisis químico de la superficie de las tejas mediante WD-FRX y mediante EDX-MEB muestra que las tejas paja presentan una mayor concentración de azufre y calcio en superficie que las tejas rojas, lo cual se confirma también en el análisis mineralógico por DRX ya que se observa una mayor presencia de yeso en la superficie de la teja paja.

Además, los resultados obtenidos en la determinación de las sales solubles muestran que la teja paja presenta una mayor solubilidad de calcio y de sulfatos. Por lo tanto, se puede decir que las tejas que presentan más cantidad de sales solubles en superficie son las que muestran mayor biorreceptividad, tal y como se observa en las tejas a nivel industrial.

Por todo ello, para la obtención de tejas resistentes a la colonización biológica, uno de los parámetros a considerar sería la concentración de sales solubles que presentan las composiciones que se utilizan en la fabricación de las tejas, es decir, las materias primas. Por lo que, utilizando materias primas que presenten una baja solubilidad, se puede, por un lado, evitar la aparición de eflorescencias que afectan al aspecto estético del tejado, y, por otro lado, disminuir la biocolonización, que afecta tanto al aspecto estético como funcional.

BIBLIOGRAFÍA

- Muynck, W. DE. (2009): *Microbial Interaction with mineral Building Materials*. Gent: Universiteit Gent, [Doctoral Thesis].
- Prieto Lamas, B.; Rivas Brea, M.T.; Silva Hermo, B.M. (1995): Colonization by lichens of granite churches in Galicia (northwest Spain). *The science of the total environment*, 167, 343-351. [http://dx.doi.org/10.1016/0048-9697\(95\)04594-Q](http://dx.doi.org/10.1016/0048-9697(95)04594-Q)
- García Rowe, J.; Saiz Giménez, C. (1991): Lichens and bryophytes as agents of deterioration of building materials in Spanish cathedrals. *International Biodeterioration*, 28, 151-163. [http://dx.doi.org/10.1016/0265-3036\(91\)90040-X](http://dx.doi.org/10.1016/0265-3036(91)90040-X)
- Tiano, P. (2002): Biodegradation of cultural heritage: decay mechanisms and control methods. En: *Proceedings and Papers of 9th Ariadne Workshop*.
- Carter, N.E.A.; Viles, H.A. (2003): Experimental investigations into the interactions between moisture, rock surface temperatures and an epilithic lichen cover in the bioprotection of limestone. *Building and Environment*, 38 (9-10), 1225-1234. [http://dx.doi.org/10.1016/S0360-1323\(03\)00079-9](http://dx.doi.org/10.1016/S0360-1323(03)00079-9)
- Radomir M. Vasic. (1997): Surface roofing tile scaling due to the moisture expansion phenomenon. *Key Eng. Mater.*, 132-136, 1665-1668.
- Jie Chen; Blume, H.P.; Beyer, L. (2000): Weathering of rocks induced by lichen colonization: a review. *Catena*, 39 (2), 121-146. [http://dx.doi.org/10.1016/S0341-8162\(99\)00085-5](http://dx.doi.org/10.1016/S0341-8162(99)00085-5)
- Prieto, B.; Silva, B.; Rivas, T.; Wierzchos, J.; Ascaso, C. (1997): Mineralogical transformation and neof ormation in granite caused by the lichens *Tephromela atra* and *Ochrolechia parella*. *International Biodeterioration and Biodegradation*, 40 (2-4), 191-199. [http://dx.doi.org/10.1016/S0964-8305\(97\)00052-8](http://dx.doi.org/10.1016/S0964-8305(97)00052-8)
- Radeka, M.; Ranogajec, J.; Kiurski, J.; Markov, S.; Marinkovic-Neducin, R. (2007): Influence of lichen biocorrosion on the quality of ceramic roofing tiles. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 27(2-3), 1763-1766. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2006.05.001>
- Adamo, P.; Violante, P. (2000): Weathering of rocks and neogenesis of minerals associated with lichen activity. *Appl. clay sci.*, 16 (5-6), 229-256. [http://dx.doi.org/10.1016/S0169-1317\(99\)00056-3](http://dx.doi.org/10.1016/S0169-1317(99)00056-3)
- Kiurski, J.; Ranogajec, J.; Radeka, M.; Bokorov, M.; Balint, J.; Borbelj-Mesaros, A. (2005): Biochemical corrosion of ceramic roofing tiles by lichen actions. *Interceram*. 54(5), 340-343.
- Schatz, A. Chelation in nutrition. Soil microorganisms and soil chelation. The pedagogic action of lichens and lichen acids. *J. Agric. Food. Chem.*, 11(2), 112-118, 1963. <http://dx.doi.org/10.1021/jf60126a004>
- Laiz, L.; González, J.M.; Portillo, M.C.; Gazulla, M.F.; Sánchez, E.; Sáiz-Giménez, C. (2006): Microbial assessment of the biological colonization on roofing tiles. In: *Heritage, Weathering and Conservation*. London: Taylor & Francis; 2006. p. 349-353. *Heritage, Weathering and Conservation – Patrimonio, Deterioro y Conservación – (HWC-2006) Madrid 21-24 Junio 2006*.
- Portillo, M.C.; Gazulla, M.F.; Sánchez, E.; González, J.M. (2011): A procedure to evaluate the resistance to biological colonization as a characteristic for product quality of ceramic roofing tiles. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 31, 351-359. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2010.10.012>
- Gazulla, M.F.; Sánchez, E.; González, J.M.; Portillo, M.C.; Orduña, M. (2011): Relationship between certain ceramic roofing tile characteristics and biodeterioration. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 31, 2753-276. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2011.07.023>
- Use of Reference Materials and the Estimation of Measurement Uncertainty. Joint Research Center, Brussels, October 15-16, 2008. [Training course].
- Konopka, A. (1981): Influence of temperature, oxygen, and pH on a metalimnetic population of *Oscillatoria rubescens*. *Appl. Environ. Microbiol.*, 42, 102-108. <http://aem.asm.org/content/42/1/102.short>
- Fuenmayor, G.; Jonte, L.; Rosales-Loaiza, N.; Morales, E. (2009): Crecimiento de la cianobacteria marina *Oscillatoria* sp. MOF-06 en relación al pH en cultivos discontinuos. *Rev. Soc. Ven. Microbiol.*, 29, 21-25. <http://www.scielo.org.ve/pdf/rsvm/v29n1/art05.pdf>
- Warscheid, T.; Braams, J. (2000): Biodeterioration of stone: a review. *Intl. Biodeter. Biodegr.*, 46, 343-368 ([http://dx.doi.org/10.1016/S0964-8305\(00\)00109-8](http://dx.doi.org/10.1016/S0964-8305(00)00109-8)).
- Ortega-Calvo, J.L.; Stal, L.J. (1994): Sulphate-limited growth in the N_2 -fixing unicellular cyanobacterium *Gloeotheca* (Nägeli) sp. PCC 6909. *New Phytol.*, 128, 273-281. <http://dx.doi.org/10.1111/j.1469-8137.1994.tb04011.x>
- Nuhoglu, Y. (2004): The biodeteriorative action of microorganisms and the effects on stone monuments under air pollution and continental-cold climatic condition in Erzurum, Turkey. *Fresenius Environmental Bulletin*, 13, 1-9. http://www.yarbis1.yildiz.edu.tr/web/userPubFiles/ynuhoglu_13181b35adcf790eb467642bbd6bcb89d.pdf
- Kiurski, J.; Ranogajec, J.; Ujhelji, A.; Bokorov, M. (2005): Evaluation of the effect of lichens on ceramic roofing tiles by Scanning Electron Microscopy and Energy-Dispersive Spectroscopy analyses. *Scanning*, 22, 113-119. <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/15934501>

Recibido: 20/01/2014

Recibida versión corregida: 27/08/2014

Aceptado: 29/08/2014