

Estudio de las pátinas de una roca monumental ⁽¹⁾

MONICA AÑORBE URMENTA (*)
FRANCISCO JAVIER SAINZ DE CUETO (**)
JOSE MARIA MARTIN POZAS (***)
JUAN ANTONIO DIEZ TORRES (****)

RESUMEN. Se estudian dos modificaciones cromáticas superficiales que se han desarrollado sobre los sillares de las principales construcciones medievales de la ciudad de Zamora. La «pátina naranja» está constituida fundamentalmente por oxalatos cálcicos y se le atribuye el origen en antiguos tratamientos protectivos constituidos por diversas sustancias orgánicas. La «pátina negra» es una combinación de microorganismos, sustancias precipitadas a partir de los contaminantes atmosféricos gaseosos y depósito húmedo de partículas en suspensión, es decir, se trata de una pátina biológica y de enmugrecimiento.

STUDY OF PATINAS ON ORNAMENTAL STONE ⁽¹⁾

ABSTRACT. A study is made of two surface chromatic modifications which have developed on the stone blocks of the main medieval constructions in the City of Zamora. The «orange patina» basically consists of calcic oxalate and is a result of earlier protective treatment with a variety of organic substances. The «black patina» is a combination of microorganisms, which have been produced by atmospheric pollution of a gaseous nature and the depositing of particles in suspension in a damp state, i. e., it is a biological begriming patina. The test conclusions are discussed in relation to other authors' points of view.

1. INTRODUCCION

La ciudad de Zamora (España) presenta un amplio patrimonio monumental de estilo Románico (siglos X-XIII) edificado prácticamente en su totalidad con la misma roca. Esta piedra procede de los afloramientos del tramo superior silíceo de la Unidad Inferior del Paleógeno continental de la Cuenca del Duero.

El casco antiguo de la ciudad se asienta sobre una plataforma rocosa (660 m de altitud sobre el nivel del mar), constituida por el mismo material utilizado en su construcción, y que forma un escarpe de hasta 32 m sobre el nivel del río Duero.

El clima que presenta es continental con inviernos fríos y veranos calurosos. Las precipitaciones en forma de lluvia son

escasas, pero son numerosas las nieblas, al igual que las heladas.

Las medidas de contaminación atmosférica revelan niveles de contaminantes primarios en inmisión (SO_2 , NO, NO_2 , CO, Hidrocarburos y partículas en suspensión) muy por debajo de los límites establecidos por la OMS (tabla 1 y fig. 1), pero el tráfico de vehículos es constante en el entorno de los monumentos más significativos, y por lo tanto el flujo de sustancias es continuo.

El material de construcción está constituido por conglomerados y areniscas conglomeráticas con tamaño de grano muy heterogéneo. Los clastos son fundamentalmente de naturaleza cuarzosa (cuarzo- α mono y policristalino), fragmentos de cuarcitas y en menor proporción de rocas (gneas y metamórficas, moscovitas, feldespatos y turmalinas. El cemento silíceo es sobre todo de ópalo A y CT, y en menor medida de cuarzo fibroso de tipo calcedonita. Embebida en este cemento aparece una matriz arcillosa formada por caolinita y esmectitas (Añorbe et al., 1991a y 1992a).

(1) Este artículo ha sido presentado como ponencia en el Internacional Rilem/Unesco Congress on the Conservation of Stone and Other Materials, París (29 junio-1 julio, 1993).

(*) Licenciada en Ciencias Geológicas. Laboratorio Central de Estructuras y Materiales del CEDEX (Ministerio de Obras Públicas, Transportes y Medio Ambiente).

(**) Doctor Ingeniero de Caminos, Canales y Puertos. Jefe del Sector de Ciencia de Materiales, Laboratorio Central de Estructuras y Materiales del CEDEX (Ministerio de Obras Públicas, Transportes y Medio Ambiente).

(***) Doctor químico. Catedrático de Cristalografía y Mineralogía. Departamento Geología. Universidad de Salamanca.

(****) licenciado en Ciencias Geológicas. Laboratorio de Geotecnia del CEDEX (Ministerio de Obras Públicas, Transportes y Medio Ambiente).

	SO_2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	NO_2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	NO $\mu\text{g}/\text{m}^3$	CO mg/m^3	O_3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	HC mg/m^3	Part. $\mu\text{g}/\text{m}^3$
MAXIMO	32,6	79,4	13,9	4,1	97,2	5,6	33,1
MEDIO	15,6	31,9	13,0	2,5	58,8	4,4	14,5

IHC = Hidrocarburos, Part. = Partículas en suspensión.

TABLA 1. Valores máximos y medios de los contaminantes atmosféricos (Marzo 1991).

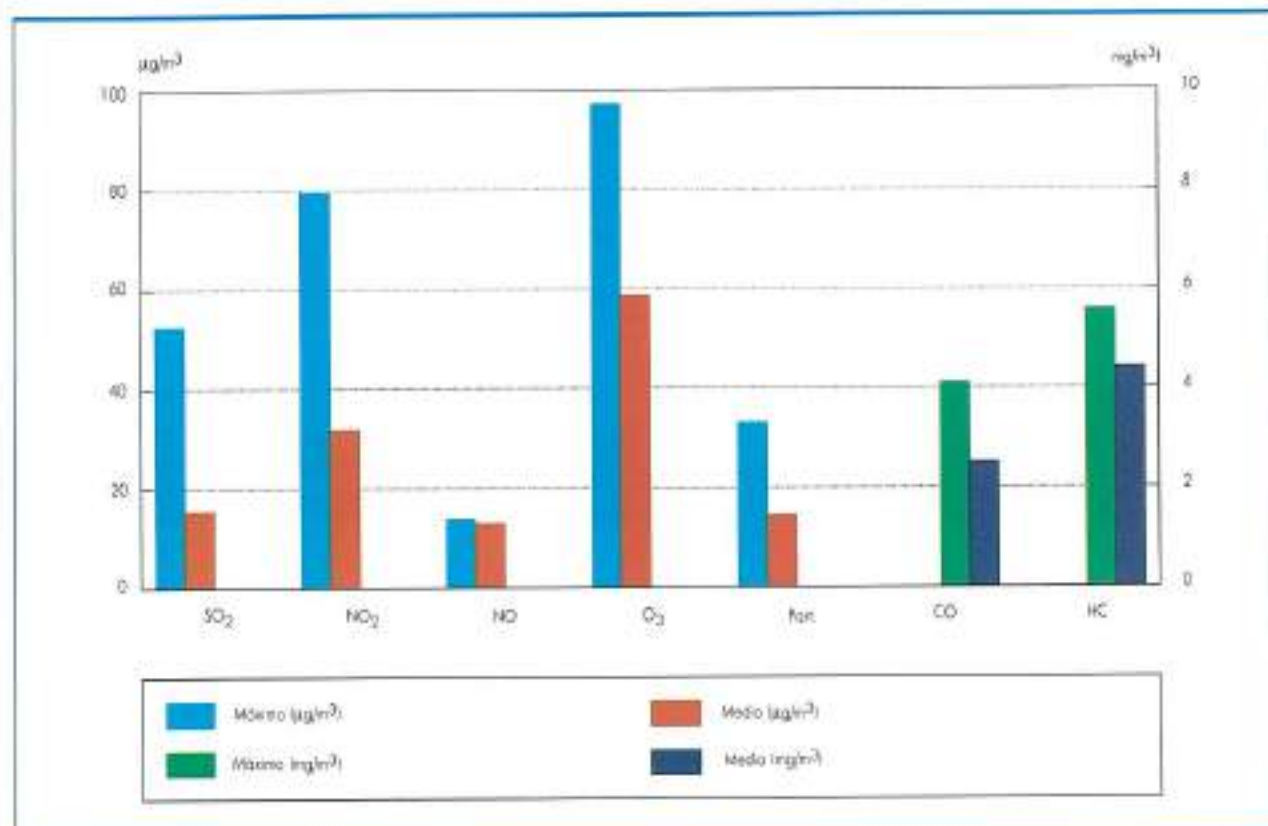


FIGURA 1. Valores máximos y medios de los contaminantes atmosféricos en inmisión en el entorno de los monumentos en la ciudad de Zamora.

Sobre la superficie de esta roca, en los sillares de las construcciones medievales más significativas, se han desarrollado dos tipos de modificaciones que dan lugar a alteraciones cromáticas, por lo que han sido denominadas «pátina naranja» y «pátina negra» (Añorbe et al., 1991b y 1992b).

La composición mineralógica y química, morfología, relación con el sustrato rocoso, y discusión sobre el origen de estas dos patinas que son características de la roca monumental de la ciudad de Zamora, constituyen los objetivos de este trabajo.

2. METODOLOGÍA

Para el estudio mineralógico, micromorfológico y químico de las dos patinas se han utilizado los siguientes métodos y/o técnicas:

- Difracción de rayos X (DRX) en un equipo Siemens, modelo D-500, con radiación de cobre K α y monocromador de grafito, y una velocidad de lectura de 2° de 2 θ por minuto, sobre la muestra disgregada en mortero de ágata y tamizada a la fracción menor de 50 μ m. Mediante esta técnica se han determinado las fases minerales constituyentes de las patinas.
- Observación mediante lupa binocular y microscopía electrónica de barrido (SEM) en un equipo ISI, modelo DS-130, con microanálisis por energía dispersiva de rayos X Kevex, modelo 7000-7. Con este estudio se conoce la micromorfología y la composición química de ambas patinas.

- Identificación de sales solubles a partir de una disolución obtenida mediante agitación mecánica y calentamiento (60 °C) de 5 g de la muestra molida en 100 cm³ de agua destilada, y posterior filtrado. En esta disolución se ha medido la conductividad y se han identificado los aniones presentes.

3. RESULTADOS

3.1. «PATINA NARANJA»

Constituye una modificación cromática que recubre la superficie de los sillares de los monumentos, presentando el aspecto de una película o pintura (fotos 1 y 2). Se encuentra ampliamente extendida llegando a revestir casi por completo y de forma homogénea alguno de los monumentos, como es el caso de la Iglesia de La Magdalena. El espesor es variable, pudiendo alcanzar hasta 0,4 mm. En ocasiones el desarrollo de la patina es tal que da lugar a la descamación de ésta, separándose de la superficie de los sillares, aunque en general se encuentra íntimamente ligada a la roca.

Mediante XRD se ha detectado una mineralogía que no es exclusivamente de la patina ya que no es posible aislarla por completo de la roca. Las especies mineralógicas correspondientes al sustrato son, fundamentalmente, cuarzo, ópalo, caolinita y trazas de esmectitas y moscovita. Además se han identificado oxalatos cálcicos en dos diferentes estados de hidratación, siendo fundamentalmente whewellita (CaC₂O₄·H₂O) y en menor proporción weddellita (CaC₂O₄·2H₂O), y pequeñas cantidades de calcita y oxihidróxidos de hierro.



FOTO 1. Esquina SE de la Catedral donde se observa el extenso desarrollo de la patina naranja, excepto en los sillares de reciente sustitución; y sobre ella, la patina negra en una zona de acumulo de humedad donde han crecido plantas superiores.



FOTO 2. Detalle de un sillar recubierto por la patina naranja que presenta el aspecto de una pintura, y que se ha desprendido en gran parte por descomposición.

(fig. 2). En el difractograma se identifican las reflexiones e intensidades relativas $5,95\text{\AA}$ (100), $3,65\text{\AA}$ (90) y $2,36\text{\AA}$ (80) de la whewellita, y $2,77\text{\AA}$ (100) y $6,17\text{\AA}$ (90) de la weddellita.

La observación por SEM muestra que la patina tiene la apariencia de una pasta que recubre homogéneamente tanto los elastos como el cemento-matriz de la roca (fot. 3). Se pueden distinguir en ella grietas aparentemente de retracción por desecación. En general, no se aprecia desarrollo de

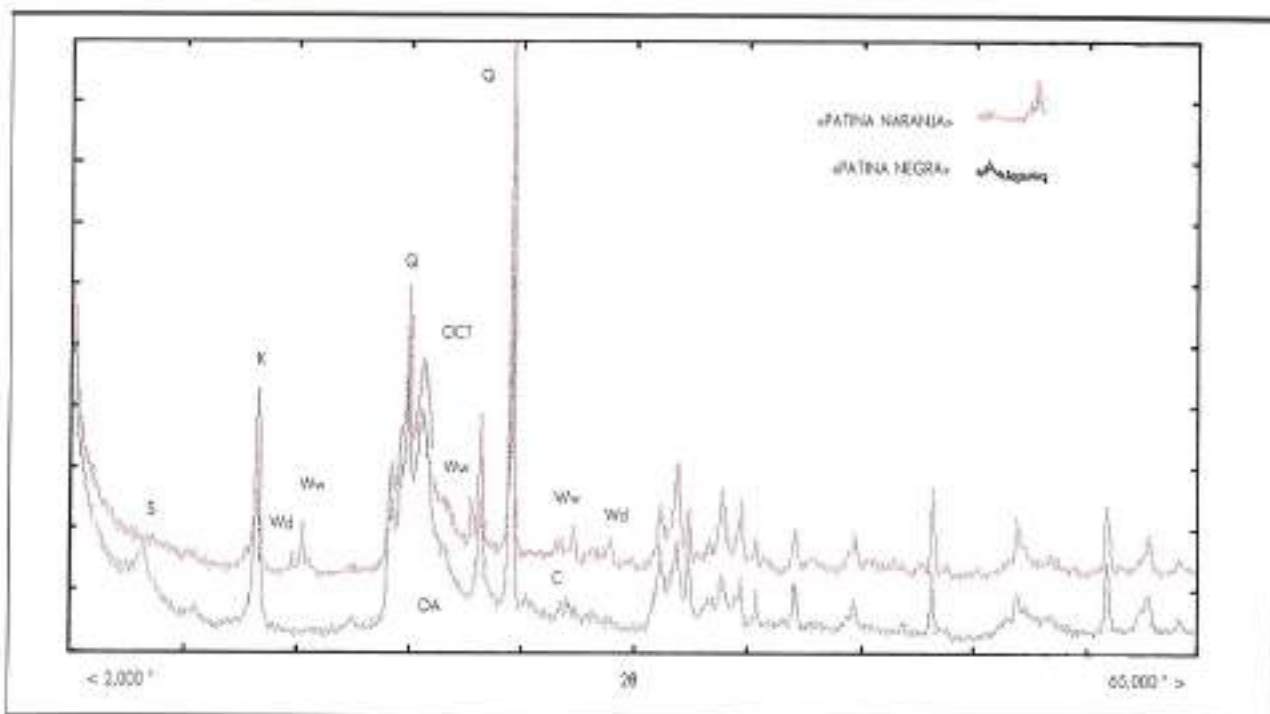


FIGURA 2. Difractogramas de las patinas naranja y negra con indicación de las especies mineralógicas detectadas en ellas por DRX (Q = Cuarzo, OA = Opalo A, OCT = Opalo CT, S = Esfilita, K = Esfilita, Ww = Whewellita, Wd = Weddellita, C = Calcita).

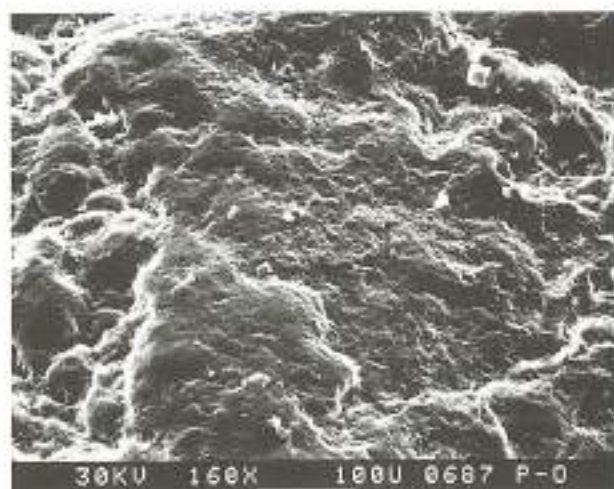


FOTO 3. Microfotografía de la patina de oxalatos con la apariencia de un pesto que cubre por completo al sustrato rocoso (barra = 100 μ m).

cristales bien definidos, aunque localmente se observan agregados de cristales mal desarrollados que por su tendencia a la simetría tetragonal podrían ser de weddellita.

Sobre la superficie de la patina se han identificado precipitados de yeso ($\text{SO}_4\text{Ca}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$) que no se manifestaba mediante DRX ya que probablemente, debido a su escasez, se encuentra por debajo del límite de detección de esta técnica. Además aparecen granos de cuarzo, feldespatos y cenizas

Oxido %	Ca	Si	Al	Fe	K	S	Cl	P	Mg
1	41,02	29,49	9,74	4,78	2,20	1,52	—	11,25	—
2	40,95	39,17	10,69	3,91	1,86	—	3,41	—	—
3	18,81	46,78	13,55	3,76	4,87	4,41	5,57	—	2,25

TABLA 2. Contenido de elementos en la patina de oxalatos.

volantes procedentes del polvo atmosférico como partículas en suspensión.

El estudio de la composición química de diversos puntos de la patina por EDX denota la presencia casi constante de los mismos elementos, sobre todo calcio, en diferentes proporciones (tabla 2 y fig. 3).

La conductividad de la disolución obtenida a partir de la patina es de $147 \mu\text{s}$, es decir, es muy baja debido a que hay pocos electrolitos presentes en ella ya que los oxalatos cálcicos son muy poco solubles y la presencia de otras sales más solubles es muy escasa (tabla 3).

3.2. «PATINA NEGRA»

Es una alteración cromática superficial de la roca que le proporciona un color oscuro o negruzco. Se desarrolla en manchas sobre los muros de los edificios con extensiones de pocos metros cuadrados y está relacionada con las zonas donde hay presencia de humedad (fotos 1 y 4).

El estudio por XRD no proporciona datos acerca de su

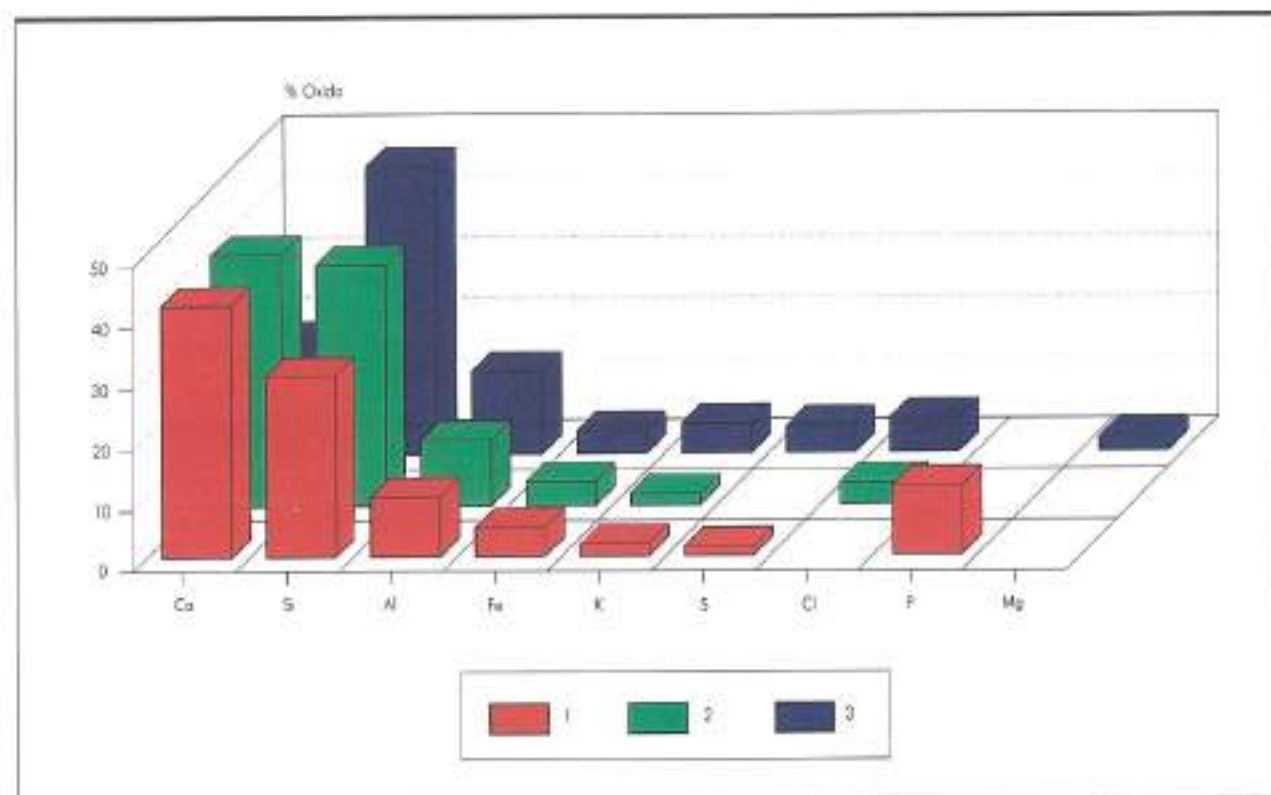


FIGURA 3. Porcentajes de los distintos elementos constituyentes de la patina de oxalatos determinados mediante microanálisis.

	CONDUCTIVIDAD μS	DETERMINACION DE ANIONES	
		CLORUROS (Cl ⁻) mg/l	SULFATOS (SO_4^{2-}) mg/l
«BLANCO»	6	no se aprecia	no se aprecia
PATINA NARANJA	147	no se aprecia	no se aprecia
PATINA NEGRA	934	40,4	126,0

TABLA 3. Conductividad y aniones solubles.

composición, siendo el difractograma obtenido prácticamente igual al de la roca del sustrato, con posibles trazas de calcita, dolomita y whewellita.

A simple vista y con lupa binocular se distinguen en ella líquenes con estructuras orgánicas de color negro y amarillón-naranja, y ocasionalmente algas verdes con escasa representación.

La observación de la pátina por SEM muestra la presencia de estructuras orgánicas que no recubren toda la superficie de la roca, desarrollándose sobre el cemento-matriz y dejando al descubierto los clastos (fotos 4 y 5).

Sobre la pátina se han podido observar partículas diversas: cuarzo, feldespatos, cenizas volantes, etc., procedentes de la atmósfera que rodea al edificio, al igual que sucede sobre la «pátina naranja» (fotos 6), pero en mayor medida por efecto de la humedad.

El microanálisis EDX muestra composiciones similares en algunos casos a las de la pátina de oxalatos.

La conductividad de la disolución obtenida a partir de la pátina negra es muy superior a la de la anterior por su mayor contenido en sales solubles, 934 μS , identificándose en ella los aniones cloruro y sulfato (tabla 3).

4. CONCLUSIONES

La mineralogía detectada mediante XRD, así como los elementos químicos determinados por microanálisis EDX en la «pátina naranja», concuerdan con los resultados de los estu-



FOTO 4. Detalle de la pátina negra que se desarrolla en manchas poco extensas sobre la fábrica de sillero de los monumentos.

FOTO 5. Microfotografía de la pátina negra en la que se aprecia que las estructuras orgánicas se desarrollan sobre el cemento-matriz de la roca, dejando al descubierto los clastos detríticos (barra = 100 μm).

dios de Lazzarini and Salvadori (1989) y Del Monte (1990) sobre otras similares. Esta pátina está constituida fundamentalmente por oxalatos cálcicos mono y dihidratos. Sobre estos minerales orgánicos (llamados así porque se forman a partir de sustancias orgánicas) los autores anteriormente mencionados suponen orígenes bien distintos.

Lazzarini and Salvadori (1989) proponen, para la mayor parte de los casos, un origen que sería debido a tratamientos protectivos aplicados a los monumentos en la antigüedad, es decir, se trataría de una pátina artificial debida a la biodegradación (biodestrucción) de proteínas complejas como la caseína (fosfoproteína) y la clara de huevo, fundamentalmente. Según esta hipótesis, la transformación con el tiempo de los productos aplicados, por diversos mecanismos biológicos y probablemente también no biológicos, puede originar minerales orgánicos estables, whewellita y weddellita, por lo que la pátina de oxalatos podría definirse como una pátina de envejecimiento de origen antrópico.

FOTO 6. Detalle de la superficie de la pátina negra en la que además de estructuras orgánicas de microorganismos se observan pequeñas partículas silíceas o cenizas volantes (barra = 10 μm).

Esta hipótesis es apoyada también por Borselli et al. (1990), que proponen los mismos constituyentes para la pátina de oxalatos y suponen que los diversos componentes de los tratamientos protectivos aplicados se han transformado a lo largo del tiempo en oxalatos cálcicos en diferentes estados de hidratación.

Del Monte (1990) indica, por el contrario, un origen natural para la pátina de oxalatos que sería el resultado de la biodeposición de estas sustancias por microorganismos. El ácido oxálico secretado por los líquenes interaccionaría con la calca del sustrato para precipitar oxalatos cálcicos.

En el caso de la «pátina naranja» desarrollada sobre la roca monumental de la ciudad de Zamora parece evidente la primera hipótesis, es decir, un origen artificial. Varios hechos lo corroboran:

- La naturaleza sílicea de la roca con un escaso contenido en calcio ($\text{CaO} < 0,17\%$), luego el aporte de este elemento, principal constituyente de la pátina, debe ser externo y provenir de las sustancias utilizadas como protectivos.
- La superficie tan extensa, uniforme y homogénea que cubre la pátina en los monumentos parece no ser compatible con el desarrollo de microorganismos, que está condicionado por factores climáticos, de humedad, orientación de fachadas, etc.
- La observación mediante SEM no muestra la presencia de microorganismos, ni sus restos, lo que no concuerda con el gran desarrollo de éstos que hubiera sido necesario para generar tan extensa pátina.

Supuesto, pues, un origen artificial, la presencia de determinados componentes y elementos se debe a la naturaleza de los distintos productos protectivos empleados. La leche, sus derivados, y los huevos pueden aportar diversos elementos como caseína (origen del ion oxalato), calcio, sodio, potasio, magnesio, manganeso, hierro, cobalto, fósforo, azufre y cloro, que pueden transformarse con el tiempo en sustancias estables como oxalatos cálcicos, yeso, cloruros, oxihidróxidos de hierro, etc., detectados en su mayoría en la «pátina naranja» de Zamora. Asimismo, y dentro de los distintos oxalatos cálcicos, la presencia mayoritaria de whewellita indica una fase avanzada del proceso de transformación. Según Mariottini et al. (1989), los oxalatos, aunque se encuentren en condiciones de metaestabilidad, tienen una notable inercia a transformarse en la fase más estable y de mayor simetría, es decir, la fase monohidrato. Para Braila et al. (1989) existe una influencia de la relación ion calcio/ion oxalato en la precipitación de los dos hidratos principales y en particular la prevalencia del primero tiende a favorecer la formación de weddellita; menor influencia tiene el pH, al menos en el intervalo normal de valores «naturales».

Kouzeli et al. (1988) atribuyen también la presencia de fósforo a residuos de tratamientos con caseína y clara de huevo. Además es conocida la existencia de oxalatos cálcicos en piedras renales (Taylor and Simkiss, 1989), por lo que la orina de animales domésticos podría ser otro producto protector utilizado.

Los oxalatos constituyentes presentan una gran estabilidad ante las condiciones físico-químicas del entorno en el que se encuentran, por lo que la pátina desaparece únicamente por descamación y desplazación de la roca (foto 2) debida a diferentes causas: tensiones térmicas diferenciales y tensiones debidas a la precipitación de sustancias. Este mismo hecho lo describe Fassina (1993) para una pátina de oxalatos

desarrollada sobre estatuas de caliza. A esta pátina le supone también un origen en tratamientos protectivos aplicados en el pasado, y denota su estabilidad, que se desprende únicamente por descamación cuando se le superpone un depósito negro con yeso asociado.

En el caso de la «pátina negra», los análisis por EDX que detectan la presencia de elementos en proporciones similares a los de la pátina naranja pueden deberse a que se ha desarrollado superponiéndose a ella, o bien a la evolución de los productos segregados por los organismos que la constituyen, según la hipótesis de Del Monte (1990), aunque esto es menos probable.

Nord and Tronner (1992) muestran análisis químicos de patinas negras en las que se han detectado incrementos de la concentración de hierro, azufre, cloro, fósforo, etc., en relación con el sustrato sobre el que se desarrollan.

Estos incrementos son debidos a que la pátina negra está constituida por un acumulo sobre la superficie de la roca de:

- Distintas sustancias precipitadas a partir de los contaminantes atmosféricos (CO , SO_2 , etc.), es decir, carbonatos, sulfatos, etc. El fósforo y el cloro pueden proceder, también, de la quema de basuras y/o de los abonos utilizados en las áreas rurales. Además, parte del cloro provendría del cloruro sódico que se aporta a las calles de la ciudad para eliminar el hielo en invierno. La elevada solubilidad de esta sustancia le permite su movilidad con el agua y ascenso por capilaridad en las zonas inferiores de los edificios.

El acumulo de azufre y cloro atmosféricos en forma de cloruros y sulfatos en las zonas donde se desarrolla la pátina negra, explica la presencia más elevada de estas sustancias en la disolución obtenida a partir de ella con respecto a la de oxalatos.

- El depósito de partículas de naturaleza diversa que se encuentran en suspensión en el aire y que proceden fundamentalmente de los vehículos de combustión y de las calefacciones. Este depósito se ve favorecido, en nuestro caso, por la humedad asociada a las zonas donde se produce el desarrollo de los líquenes. Estas partículas, por su naturaleza, actúan como catalizadores de las reacciones de precipitación de sales a partir de los distintos contaminantes atmosféricos, enriqueciendo en ellos a la pátina negra frente a la de oxalatos.

La existencia de líquenes, organismos pioneros de colonización, como los más representados sobre la roca de Zamora, indica que ésta no constituye un sustrato muy adecuado para el desarrollo de organismos a partir de ella. Esto, unido a la escasa reactividad de la piedra debido a su naturaleza sílicea y los bajos niveles de los contaminantes atmosféricos, constituyen el motivo de que la pátina negra no se encuentre muy extendida.

Según Schlavon (1993), el biodeterioro y la alteración inducida por la polución coexisten, pero no es posible determinar su importancia relativa. Para él, la naturaleza porosa de la pátina biológica facilitaría el depósito de sustancias gaseosas y partículas (cenizas volantes antropogénicas e inorgánicas) de la atmósfera urbana.

En resumen, la roca monumental de la ciudad de Zamora presenta sobre su superficie dos tipos de modificaciones cromáticas:

1. «Pátina naranja» o pátina de oxalatos, debida al envejecimiento de antiguos tratamientos protectivos.

2. «Pátina negra» que es una combinación de microorganismos y de sustancias precipitadas y partículas procedentes de los distintos contaminantes gaseosos o sólidos existentes en inmisión en la atmósfera del entorno de los edificios. Todo ello se desarrolla en aquellas zonas donde, por diversas causas, se produce un acumulo de humedad en la roca.

REFERENCIAS

- AÑORBE, M.; DIEZ TORRES, J. A.; SUAREZ, M.; NAVARRETE, J., y MARTIN POZAS, J. M. (1991a). «Caracterización petrográfica y mineralógica de la roca monumental de la ciudad de Zamora». *Boletín de la Sociedad Española de Mineralogía*, Vol. 14-1, pp. 27-28.
- AÑORBE, M.; SUAREZ, M.; DIEZ TORRES, J. A.; NAVARRETE, J., y MARTIN POZAS, J. M. (1991b). «Patologías de la roca monumental de la ciudad de Zamora». *Boletín de la Sociedad Española de Mineralogía*, Vol. 14-1, pp. 1-2.
- AÑORBE, M.; DIEZ TORRES, J. A.; SUAREZ, M.; NAVARRETE, J., y MARTIN POZAS, J. M. (1992a). «Caracterización de la piedra monumental de la ciudad de Zamora (España)». *Boletín de la Sociedad Española de Mineralogía*, Vol. 15, pp. 19-29.
- AÑORBE, M.; SAINZ DE CUETO, F. J., y MARTIN POZAS, J. M. (1992b). «Indicadores visuales o formas macroscópicas de alteración de la piedra monumental de la ciudad de Zamora». *Actas del III Congreso Geológico de España, VIII Congreso Latinoamericano de Geología y XII Reunión de la Sociedad Española de Mineralogía*, Tomo 3, pp. 24-28.
- BORSELLI, G.; CAMAITI, M.; PASETTI, A.; MARAVELAKI, P., y MATEOLI, U. (1990). *Protezioni impiegate nella conservazione dei materiali lapidei: storia, impieghi e sviluppi*. Edizioni, Anno 4, 1/2.
- BRALIA, A.; MATTEINI, M.; MOLES, A., y SABATINI, G. (1989). «La sintesi degli ossalati di calcio nella interpretazione delle patine presenti sui marmi esposti all'aperto. Risultati preliminari». *Proceedings International Symposium «The Oxalate films: origin and significance in the conservation of works of art»*. Milán, 25-26 octubre, 75-84.
- DEL MONTE, M. (1990). «Microbioerosions and biodeposits on stone monuments: pitting and calcium oxalate patinas». *Advanced Workshop Analytical Methodologies for the Investigation of Damaged Stones*, Pavia (Italy): 14-21 September, pp. 18.
- FASSINA, V. (1993). «The effects of past treatments on the acceleration of weathering processes in the statues on Prato della Valle». *Proceedings of the International RILEM/UNESCO Congress Conservation of Stone and Other Materials*, Vol. 1, 129-136.
- KOUZELI, K.; BELOYIANNIS, N.; TOLIAS, C., y DOGANI, Y. (1988). «Ancient and Byzantine conservational treatments on the Parthenon». *Proceedings Actes Vith International Congress on Deterioration and Conservation of Stone*, Torun 12-14, september, 687-694.
- LAZZARINI, L., y SALVADORI, O. (1989). «A reassessment of the formation of the patina called Scialbatura». *Studies in Conservation*, 34, 20-26.
- MARIOTTINI, M.; LAURENZI TABASSO, P., y BIANCHETTI, P. (1989). «Indagine sulle possibilità di formazione degli ossalati di calcio sulle superfici lapidee esposte all'aperto». *Proceedings International Symposium «The Oxalate films: origin and significance in the conservation of work of art»*. Milán, 25-26 octubre, 53-73.
- NORD, A. G., y TRONNER, K. (1992). «Characterization of thin black layers». *Proceedings 7th International Congress on Deterioration and Conservation of stone*, Lisboa 15-18 Junio, Vol. 1, 217-225.
- SCHIAVON, N. (1993). «Microfabrics of weathered granite in urban monuments». *Proceedings of the International RILEM/UNESCO Congress Conservation of Stone and Other Materials*, Vol. 1, 271-278.
- TAYLOR, M. G., y SIMKISS, K. (1989). «Structural and Analytical Studies on Metal Ion-containing Granules, in Biomineralization». *Chemical and biochemical Perspectives* (eds. S. Mann, J. Webb and R. P. J. Williams), VCH Publishers, Weinheim, Federal Republic of Germany, 541 p.



Torre de Telecomunicaciones de Colliera. Barcelona



Puerto deportivo Mazagón. Huelva.



Pabellón de España. Expo'92. Sevilla.



Línea alta velocidad Madrid-Sevilla.
Tramo: Conquista-Brazatorras.



Nudo de la Trinidad. Barcelona.

MÁS
DE
75 AÑOS
AVALAN
NUESTRA
CALIDAD



CUBIERTAS

Y MZOV, S.A. CIA. GRAL. DE CONSTRUCCIONES