

Proyecto Fin de Grado  
Grado en Ingeniería Química

# NUEVOS TRATAMIENTOS CONSOLIDANTES PARA LA PIEDRA DEL PARLAMENTO DE ANDALUCÍA

Autor: Adriana Isabel Hidalgo Martin

Tutor: Rosario Villegas Sánchez

Dpto. de Ingeniería Química y Ambiental  
Escuela Técnica Superior de Ingeniería  
Universidad de Sevilla

Sevilla, 2018







Proyecto Fin de Grado  
Ingeniería Química



# **NUEVOS TRATAMIENTOS CONSOLIDANTES PARA LA PIEDRA DEL PARLAMENTO DE ANDALUCÍA**

Autor:

Adriana Isabel Hidalgo Martin

Tutor:

Rosario Villegas Sanchez

Profesor titular

Dpto. de Ingeniería Química y Ambiental

Escuela Técnica Superior de Ingeniería

Universidad de Sevilla

Sevilla, 2018



*“Todos tenemos sueños.  
Pero para convertir los sueños  
en realidad se necesita una gran  
cantidad de determinación,  
dedicación, autodisciplina  
y esfuerzo.”*

*Jesse Owens*



## AGRADECIMIENTOS

Para comenzar, quisiera expresar mi más sincera gratitud a la Profesora Rosario Villegas Sánchez, tutora de este trabajo. Igualmente deseo agradecer a Jesús Espinosa Gaitán por su colaboración.

A mi familia, por haberme apoyado en todo momento a lo largo de esta trayectoria. Ellos me enseñaron que no hay meta imposible de alcanzar, que las adversidades hay que afrontarlas. Por ello quiero agradeceré a mis padres y mi hermano.

En tercer lugar, y no por ello menos importantes, se encuentran mis amigos y compañeros de esta maravillosa aventura: Celia Zapata Barea y Manuel Sánchez Jiménez. No solo hemos compartido horas de clase y apuntes, sino mucho más. Con ellos este camino fue mucho más corto y sencillo.

Por último, agradecer a mis compañeros del laboratorio del Dpto. de Ingeniería Química y Ambiental por toda la ayuda y atención brindada.





# INDICE

|                                                                          |    |
|--------------------------------------------------------------------------|----|
| 1. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS .....                                        | 1  |
| 1.1.    Introducción .....                                               | 2  |
| 1.2.    Objetivos y Alcance .....                                        | 3  |
| 2. ANTECEDENTES.....                                                     | 5  |
| 2.1.    Rocas del Patrimonio Monumental Andaluz.....                     | 6  |
| 2.2.    Estudios previos .....                                           | 9  |
| 2.3.    Caracterización de los materiales y Factores de alteración ..... | 10 |
| 2.3.1. Historia del Monumento.....                                       | 10 |
| 2.3.2. Indicadores visibles de alteración.....                           | 10 |
| 2.3.3. Factores intrínsecos de alteración.....                           | 10 |
| 2.3.4. Factores extrínsecos.....                                         | 13 |
| 2.4.    Determinación de los mecanismos de alteración .....              | 15 |
| 2.5.    Productos para la restauración y conservación de rocas .....     | 17 |
| 2.5.1. Consolidación.....                                                | 18 |
| 2.5.2 Hidrofugación.....                                                 | 22 |
| 2.5.3. Alcoxilanos en Conservación y Restauración .....                  | 26 |
| 2.5.4. Nanomateriales.....                                               | 28 |
| 2.5.5. Bioconsolidación .....                                            | 36 |
| 2.6.    Durabilidad de materiales rocosos .....                          | 39 |
| 2.6.1. Características petrofísicas y durabilidad.....                   | 39 |
| 2.6.2. Ensayos de durabilidad.....                                       | 44 |
| 2.6.3. Preparación de las muestras .....                                 | 45 |
| 2.6.4. Procedimiento experimental.....                                   | 46 |
| 2.6.5. Valoración de resultados .....                                    | 58 |
| 2.6.6. Consideraciones finales.....                                      | 60 |
| 3. ESTUDIO EXPERIMENTAL .....                                            | 63 |
| 3.1.    Introducción .....                                               | 64 |
| 3.2.    Materiales.....                                                  | 65 |
| 3.2.1. Descripción de la piedra del Puerto de Santa María.....           | 65 |
| 3.2.2. Descripción de los tratamientos .....                             | 69 |
| 3.2.3. Modo de aplicación .....                                          | 75 |
| 3.3.    Descripción de los ensayos realizados .....                      | 78 |

|                                                      |     |
|------------------------------------------------------|-----|
| 3.3.1. Tiempo de secado de los tratamientos.....     | 79  |
| 3.3.2. Porosidad y densidad.....                     | 79  |
| 3.3.3. Color.....                                    | 81  |
| 3.3.4. Velocidad de propagación de ultrasonido ..... | 82  |
| 3.3.5. Dureza .....                                  | 83  |
| 3.3.6. Absorción de agua por capilaridad.....        | 84  |
| 3.3.7. Desorción de agua .....                       | 85  |
| 3.3.8. Grado de saturación.....                      | 86  |
| 3.3.9. Peeling test .....                            | 87  |
| 3.3.10. Ensayo de alteración.....                    | 89  |
| 4. RESULTADOS .....                                  | 91  |
| 4.1. Introducción .....                              | 92  |
| 4.2. Tiempo de secado tratamientos .....             | 93  |
| 4.3. Porosidad y densidad.....                       | 96  |
| 4.4. Color.....                                      | 102 |
| 4.5. Velocidad de propagación de ultrasonido .....   | 113 |
| 4.6. Dureza .....                                    | 121 |
| 4.7. Absorción de agua por capilaridad.....          | 125 |
| 4.8. Desorción de agua .....                         | 127 |
| 4.9. Grado de saturación.....                        | 129 |
| 4.10. Peeling Test .....                             | 131 |
| 4.11. Ensayo de alteración .....                     | 133 |
| 5. CONCLUSIONES .....                                | 139 |
| 6. BIBLIOGRAFIA.....                                 | 151 |
| 7. NORMAS.....                                       | 157 |

## INDICE DE FIGURAS

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     |    |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 1. Mapa geológico de la Comunidad Autónoma Andaluza, en el que se ha localizado la situación de la cantera de donde proceden los materiales pétreos objeto de estudio.....                                                                                                                                                   | 7  |
| Figura 2. Ubicación de las canteras de la zona militar (recuadro amarillo). ....                                                                                                                                                                                                                                                    | 8  |
| Figura 3. Perfil de una antigua cantera a cielo abierto.....                                                                                                                                                                                                                                                                        | 8  |
| Figura 4. Cantera – cueva La Mujer. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                            | 8  |
| Figura 5. Representación de los diferentes comportamientos de fachadas frente a la acción del agua. (A) Pared sin protección, (B) Pared hidrofugada en la que se forma una película superficial que reduce la entrada de agua líquida, permitiendo el intercambio de vapor de agua con el ambiente, (C) Pared impermeabilizada..... | 24 |
| Figura 6. Evaluación de la etapa de secado en el proceso sol-gel. ....                                                                                                                                                                                                                                                              | 28 |
| Figura 7. Escala microscópica en diferentes partículas y su relación con el tamaño. ....                                                                                                                                                                                                                                            | 29 |
| Figura 8. Imágenes de TEM de consolidantes basados en soluciones coloidales de nanopartículas de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ a 5g/l (a) y a 1,5g/l (b). Imágenes de ESEM de los mismos productos pasados 14 días a 75% de humedad relativa, a 5g/l (c) y a 1,5g/l (d).....                                                             | 33 |
| Figura 9. Factores de difracción de rayos X de un producto de nanopartículas de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ disuelto a 20 g/l y a 1,5 g/l expuesto a humedades del 90% y 54 % durante 14 días.....                                                                                                                                     | 34 |
| Figura 10. Máquina universal. Ensayo de resistencia a la compresión. ....                                                                                                                                                                                                                                                           | 42 |
| Figura 11. Ensayo de resistencia a la flexión. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                 | 42 |
| Figura 12. Probetas preparadas para su estudio.....                                                                                                                                                                                                                                                                                 | 46 |
| Figura 13. Ensayos termohídricos. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                              | 48 |
| Figura 14. Ensayos de heladicidad. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                             | 49 |
| Figura 15. Ensayos de cristalización de sales.....                                                                                                                                                                                                                                                                                  | 51 |
| Figura 16. Cámara climática.....                                                                                                                                                                                                                                                                                                    | 52 |

|                                                                                                                                               |    |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 17. Cámara climática junto a la unidad de dosificación del gas. ....                                                                   | 55 |
| Figura 18. Características del equipo utilizado en el ensayo de desmoronamiento (ISRM).....                                                   | 57 |
| Figura 19. Curvas de absorción capilar previas y posteriores a los ciclos de humedad-sequedad en calizas (P1 y P2) y dolomías (B1 y B2). .... | 60 |
| Figura 20. Calcarenita bioclástica. ....                                                                                                      | 66 |
| Figura 21. Catedral e Iglesia de San Miguel de Jerez de la Frontera. ....                                                                     | 68 |
| Figura 22. Cartuja de Jerez. ....                                                                                                             | 68 |
| Figura 23. Cartuja de Santa María de las Cuevas de Sevilla. ....                                                                              | 68 |
| Figura 24. Hospital de las Cinco Llagas y Catedral de Sevilla. ....                                                                           | 69 |
| Figura 25. Determinación de la porosidad.....                                                                                                 | 81 |
| Figura 26. Colorimetría. ....                                                                                                                 | 82 |
| Figura 27. Equipo para medir la velocidad de ultrasonido.....                                                                                 | 83 |
| Figura 28. Durómetro y localización de las zonas de estudio en la probeta. ....                                                               | 84 |
| Figura 29. Disposición de las probetas en el ensayo de capilaridad. ....                                                                      | 85 |
| Figura 30. Ensayo de absorción libre de agua por inmersión total.....                                                                         | 86 |
| Figura 31. Tiras adhesivas Peeling Test. ....                                                                                                 | 88 |
| Figura 32. Cálculo peso tiras del Peeling Test. ....                                                                                          | 88 |
| Figura 33. Adhesión tiras a la piedra en el Peeling Test. ....                                                                                | 88 |
| Figura 34. Contenedor con las probetas sumergidas en disolución de sulfato sódico al 10% p/p.....                                             | 90 |
| Figura 35. Tiempo de secado medio.....                                                                                                        | 94 |
| Figura 36. Incremento de peso tras la aplicación del tratamiento. ....                                                                        | 95 |
| Figura 37. Porosidad por probetas. ....                                                                                                       | 96 |
| Figura 38. Descenso medio de porosidad por tratamiento. ....                                                                                  | 98 |

|                                                                                                                                |     |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Figura 39. Comparativa porosidad por tratamientos. ....                                                                        | 99  |
| Figura 40. Porosidad vs Densidad. ....                                                                                         | 100 |
| Figura 41. Variación de densidad para cada probeta. ....                                                                       | 101 |
| Figura 42. Variación de densidad media por tratamiento. ....                                                                   | 101 |
| Figura 43. Correlación para L antes de aplicar los tratamientos. ....                                                          | 103 |
| Figura 44. Correlación para A antes de aplicar los tratamientos. ....                                                          | 103 |
| Figura 45. Correlación para B antes de aplicar los tratamientos. ....                                                          | 103 |
| Figura 46. Correlación para L tras aplicar los tratamientos con productos de Nanorestore,<br>Wacker OH, UCA y Nanosílice. .... | 104 |
| Figura 47. Correlación para A tras aplicar los tratamientos con productos de Nanorestore,<br>Wacker OH, UCA y Nanosílice. .... | 104 |
| Figura 48. Correlación para B tras aplicar los tratamientos con productos de Nanorestore,<br>Wacker OH, UCA y Nanosílice. .... | 104 |
| Figura 49. Correlación para L tras aplicar los tratamientos con bacterias. ....                                                | 105 |
| Figura 50. Correlación para A tras aplicar los tratamientos con bacterias. ....                                                | 105 |
| Figura 51. Correlación para B tras aplicar los tratamientos con bacterias. ....                                                | 105 |
| Figura 52. Correlación para L tras realizar todos los ensayos. ....                                                            | 106 |
| Figura 53. Correlación para A tras realizar todos los ensayos. ....                                                            | 106 |
| Figura 54. Correlación para B tras realizar todos los ensayos. ....                                                            | 106 |
| Figura 55. Variación de L con los distintos tratamientos. ....                                                                 | 107 |
| Figura 56. Variación de A con los distintos tratamientos. ....                                                                 | 108 |
| Figura 57. Variación de B con los distintos tratamientos. ....                                                                 | 109 |
| Figura 58. Comparativa A vs B. ....                                                                                            | 110 |
| Figura 59. Variación de color global. ....                                                                                     | 112 |
| Figura 60. Variación de la velocidad de ultrasonido. ....                                                                      | 113 |

|                                                                                                                                                    |     |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Figura 61. Variación relativa de la velocidad de ultrasonido. ....                                                                                 | 114 |
| Figura 62. Velocidad de ultrasonido frente a porosidad. Valores iniciales .....                                                                    | 115 |
| Figura 63. Relación de la velocidad de ultrasonido con la porosidad. Efecto de la aplicación de Wacker OH. ....                                    | 116 |
| Figura 64. Relación de la velocidad de ultrasonido con la porosidad. Efecto de la aplicación de Wacker OH junto con Nanorestore. ....              | 117 |
| Figura 65. Relación de la velocidad de ultrasonido con la porosidad. Efecto de la aplicación de Wacker OH junto con Nanorestore y Nanosílice. .... | 117 |
| Figura 66. Relación de la velocidad de ultrasonido con la porosidad. Efecto de la aplicación de Wacker OH junto con Nanosílice. ....               | 118 |
| Figura 67. Relación de la velocidad de ultrasonido con la porosidad. Efecto de la aplicación de UCA. ....                                          | 118 |
| Figura 68. Relación de la velocidad de ultrasonido con la porosidad. Efecto de la aplicación de UCA junto con Nanorestore. ....                    | 119 |
| Figura 69. Relación de la velocidad de ultrasonido con la porosidad. Efecto de la aplicación de Bacterias. ....                                    | 119 |
| Figura 70. Relación de la velocidad de ultrasonido con la porosidad. Efecto de la aplicación de Bacterias junto con Nanorestore. ....              | 120 |
| Figura 71. Variación de la dureza con los distintos tratamientos. ....                                                                             | 121 |
| Figura 72. Variación relativa de la dureza. ....                                                                                                   | 123 |
| Figura 73. Absorción media de agua por capilaridad y por tratamiento. ....                                                                         | 125 |
| Figura 74. Tiempo medio de secado por tratamientos. ....                                                                                           | 127 |
| Figura 75. Conectividad media por tratamiento. ....                                                                                                | 130 |
| Figura 76. Pérdida de material Peeling Tape. ....                                                                                                  | 132 |
| Figura 77. Ensayo de cristalización de sales solubles .....                                                                                        | 134 |

Figura 78. Valoración relativa de los tratamientos..... 146





## INDICE DE TABLAS

|                                                                                             |     |
|---------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Tabla 1. Productos hidrofugantes para materiales pétreos presentes en el mercado. ....      | 25  |
| Tabla 2. Composición química de la Calcarenita. ....                                        | 67  |
| Tabla 3. Características físico-mecánicas de la calcarenita del Puerto de Santa María. .... | 67  |
| Tabla 4. Características Químico-Físicas del Nanorestore. ....                              | 70  |
| Tabla 5. Características generales del Wacker OH. ....                                      | 71  |
| Tabla 6. Clasificación de las sustancias por peligrosidad. Wacker OH. ....                  | 72  |
| Tabla 7. Clasificación según etiquetado. Wacker OH. ....                                    | 72  |
| Tabla 8. Características generales nanosílice. ....                                         | 73  |
| Tabla 9. Combinación de tratamientos aplicados. ....                                        | 75  |
| Tabla 10. Decrementos de porosidad. ....                                                    | 97  |
| Tabla 11. Incremento de color global. ....                                                  | 111 |
| Tabla 12. Incremento de la velocidad de ultrasonido. ....                                   | 114 |
| Tabla 13. Incremento de la dureza. ....                                                     | 122 |
| Tabla 14. Conectividad media por tratamiento. ....                                          | 129 |
| Tabla 15. Ensayo Peeling Tape. Cantidad de material perdido. ....                           | 131 |
| Tabla 16. Ensayo alteración para el Wacker OH en todas sus combinaciones. ....              | 136 |
| Tabla 17. Ensayo de alteración para la UCA y bacterias con y sin Nanorestore. ....          | 137 |
| Tabla 18. Ensayo de alteración para el blanco. ....                                         | 138 |
| Tabla 19. Resultados tras aplicar los tratamientos. ....                                    | 143 |
| Tabla 20. Resultados tras finalizar los ensayos. ....                                       | 144 |
| Tabla 21. Resultados finales. ....                                                          | 148 |



## INDICE DE ECUACIONES

|                                                                            |    |
|----------------------------------------------------------------------------|----|
| Ecuación 1. Fuerza de deslizamiento. ....                                  | 22 |
| Ecuación 2. Ecuación de Young-Laplace. Cálculo de presión capilar. ....    | 27 |
| Ecuación 3. Incremento de peso. Tiempo de secado de los tratamientos. .... | 79 |
| Ecuación 4. Volumen probeta. Porosidad. ....                               | 80 |
| Ecuación 5. Volumen poros. Porosidad. ....                                 | 80 |
| Ecuación 6. Porosidad. ....                                                | 80 |
| Ecuación 7. Densidad. ....                                                 | 81 |
| Ecuación 8. Variación del color. ....                                      | 82 |
| Ecuación 9. Velocidad de propagación de ultrasonido. ....                  | 83 |
| Ecuación 10. Incremento de peso. Absorción de agua por capilaridad. ....   | 85 |
| Ecuación 11. Decremento de peso. Tiempo de secado. ....                    | 86 |
| Ecuación 12. Conectividad entre poros. ....                                | 86 |
| Ecuación 13. Decremento de porosidad en porcentaje. ....                   | 97 |



## 1. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

## 1.1. Introducción

El uso de la piedra se puede considerar uno de los primeros materiales de construcción, estables, usados por el hombre en todos los continentes; uso asentado en múltiples características tales como: abundancia, resistencia, durabilidad, belleza y prestigio.

Dadas sus características, en la construcción de edificios históricos la piedra puede cumplir una función estructural o desempeñar funciones de revestimiento o decorativo, siendo común que la mayoría se utilicen con ambos fines.

El creciente deterioro que en el último siglo han sufrido los materiales constitutivos del Patrimonio Histórico, junto con una mayor concienciación sobre las necesidades de conservación del mismo ha producido un auge en las intervenciones de conservación y restauración de los monumentos. (*Alcalde y Villegas, 2003*)

El deterioro de estos materiales es un proceso natural que puede darse de forma más o menos acelerada; por lo que se puede decir, que todos los monumentos construidos con piedra estarán sometidos a una cierta degradación a lo largo del tiempo. El grado de degradación está influenciado por las características de los materiales constructivos empleados en la edificación o por la localización del edificio.

Debido al deterioro que está sufriendo el material pétreo se plantean una serie de intervenciones cuya finalidad es intentar devolverles sus características originales y protegerlos frente a las acciones que causan su deterioro. Tras eliminar toda la materia ajena a la roca (partículas depositadas, organismos, etc.), el tratamiento suele constar de dos etapas:

1. Consolidación, cuya finalidad es devolver la cohesión a la roca que la ha perdido.
2. Hidrofugación, cuyo objetivo es disminuir, al máximo posible, la entrada de agua líquida en la roca, quedando está protegida frente a la mayoría de los factores de alteración que necesitan el concurso del agua para actuar.

## 1.2. Objetivos y Alcance

El proyecto de final de grado que aquí se presenta tiene como principal objetivo estudiar la alteración y el comportamiento frente a los distintos tratamientos de consolidación aplicados a una determinada roca; concretamente se trata de la calcarenita procedente de la cantera de San Cristóbal situada en el Puerto de Santa María (Cádiz). Todo ello se analiza con el fin de buscar soluciones que prevengan el deterioro del patrimonio arquitectónico que pueda verse afectado al estar expuesto a los distintos agentes contaminantes presentes en el entorno que rodea al edificio.

Para alcanzar este objetivo general, se requerirá el cumplimiento de los siguientes sub-objetivos que a continuación se enumeran:

- Como punto de partida, se comienza con la determinación de las propiedades físicas de la piedra tales como: porosidad, color, velocidad de ultrasonido y durabilidad.
- A continuación se aplican los distintos tratamientos con objeto de mejorar las propiedades de la piedra.
- Una vez aplicados los tratamientos, se vuelven a medir las propiedades de la piedra para realizar una comparativa con respecto a las propiedades iniciales. Además, se realizan distintos ensayos como los de: absorción por capilaridad, tiempo de secado, conectividad, peeling test para así, junto con las propiedades físicas poder valorar la eficacia del tratamiento aplicado.
- Finalmente, se evalúa la resistencia a la alteración de la piedra tratada a través de la realización de un ensayo de alteración acelerada, comparando los resultados obtenidos para los distintos tratamientos.

Por otro lado, cabe señalar que el presente documento se ha estructurado en siete capítulos, destinándose este primer capítulo a introducir brevemente el contenido del presente proyecto. A continuación, en el Capítulo 2, se realiza un estudio bibliográfico sobre la piedra objeto de estudio, los distintos factores presentes en el entorno que provocan el deterioro de los monumentos históricos, también se da a conocer algunos de los tratamientos que existen para solventar, al máximo posible, los problemas de envejecimiento y deterioro de los edificios históricos, finalmente, en este capítulo se describirá los diferentes ensayos de durabilidad a los que pueden ser sometidos el material

pétreo, con los que se puede conocer el comportamiento de los materiales frente al deterioro.

En el Capítulo 3 se describen los procedimientos experimentales que han sido empleados en el laboratorio, tanto para el estudio de las propiedades de la calcarenita, como para el tratamiento de la misma.

A continuación, en el Capítulo 4, se recogen y discuten los resultados obtenidos que derivan del trabajo de laboratorio.

Llegando al final de la realización del proyecto, concretamente en el Capítulo 5, se exponen las conclusiones obtenidas como resultado de la realización del presente proyecto, que derivan de los resultados del apartado anterior.

Finalmente, en los capítulos 6 y 7 se recogen, respectivamente, la bibliografía que ha sido de gran utilidad para la elaboración de este trabajo y un último apartado con las distintas normas y recomendaciones empleadas en los distintos ensayos.



## 2. ANTECEDENTES

## 2.1. Rocas del Patrimonio Monumental

### Andaluz

A lo largo de la historia arquitectónica de Andalucía se ha podido observar el abundante uso de rocas carbonatadas distribuidas en diversas canteras situadas en algunas de las provincias Andaluzas.

Dentro del patrimonio monumental de Andalucía se puede encontrar con una gran proporción en el uso de estas rocas carbonatadas para la construcción de los edificios históricos.

Profundizando en este tipo de rocas carbonatadas las calizas son las más comunes ya que se encuentran ampliamente distribuidas en la geografía andaluza, lo que unido a su facilidad de labrado y sus buenas propiedades mecánicas, ha posibilitado su uso como material de construcción. Sin embargo, hay que tener en cuenta que estas rocas se alteran con facilidad debido a una serie de procesos tales como:

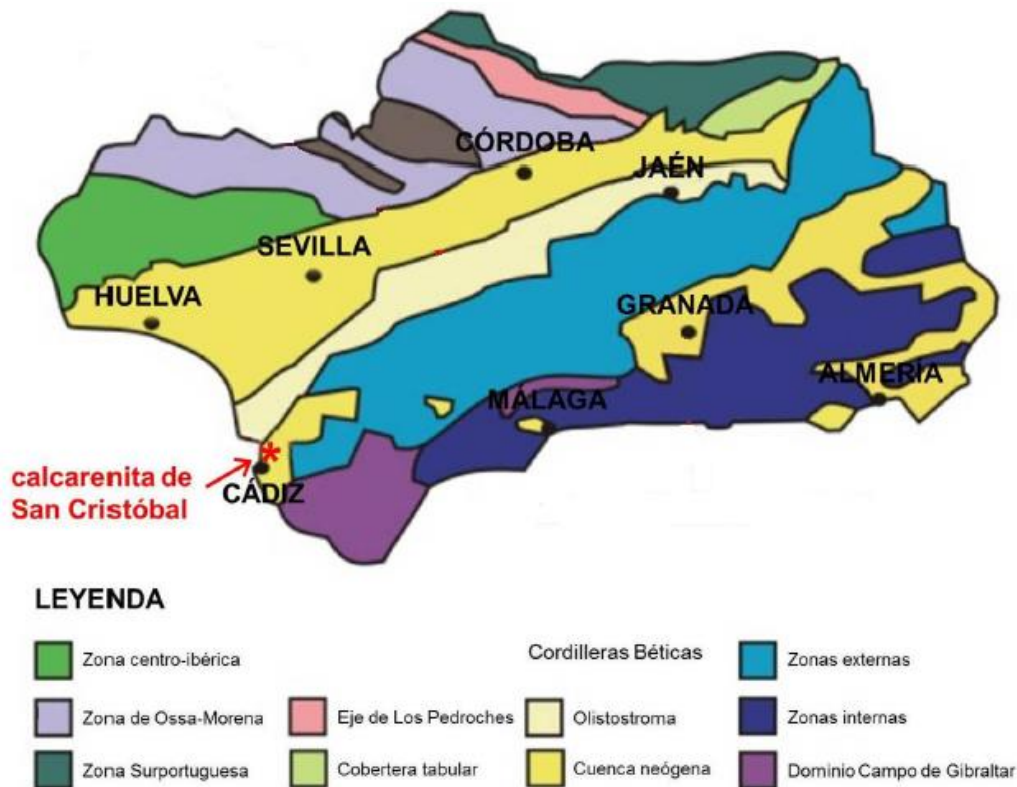
- Disolución
- Cristalización de sales
- Actividad biológica
- Polución atmosférica

Concretamente, este proyecto se va a centrar en un tipo particular de rocas carbonatadas llamadas ***Calcarenitas bioclásticas***, consideradas como uno de los materiales pétreos más usados en las obras monumentales andaluzas. Esta variedad de roca se encuentra clasificada en las rocas sedimentarias. Esta roca tiene unas características intermedias entre las calizas y las areniscas. Es de coloración en tonos blancos, crema o amarillos. Está constituida por fragmentos de rocas calizas y de abundantes bioclastos, a los que acompañan granos de cuarzo y fragmentos de otras rocas dispersos. La matriz es escasa, así como el cemento, por lo que su porosidad es muy elevada. Es un material fácil de labrar, pero también muy fácilmente alterable y deleznable por la deficiente adherencia del cemento. En estas rocas son comunes los procesos de arenización y pérdida de material. (Velilla, 2001)

Las calcarenitas se consideran un tipo de roca importante en los yacimientos localizados por la cuenca del Guadalquivir, razón por la cual se le denominan *calcarenitas*

*del Andaluciense*. Estos materiales se han extraído en la zona de Jerez de la Frontera, Cerro de San Cristóbal en el Puerto de Santa María, Mairena del Alcor, Utrera y Espera.

A lo largo de la realización de este proyecto, se va a estudiar la calcarenita procedente de la cantera del Cerro de San Cristóbal, yacimiento situado en la sierra de San Cristóbal en la provincia de Cádiz ubicada en el límite de los términos municipales de Jerez de la Frontera y El Puerto de Santa María.



*Figura 1. Mapa geológico de la Comunidad Autónoma Andaluza, en el que se ha localizado la situación de la cantera de donde proceden los materiales pétreos objeto de estudio.*

La cantera de San Cristóbal cobra importancia hace, al menos, 5.300 años al empezar a construir toda la estructura de los hábitats que se asentaban por la sierra. Con esta piedra se levantaron los zócalos que sustentaron las cabañas de los poblados de la Edad del Cobre de las Beatillas y La Dehesa, los monumentos funerarios de sus necrópolis, las ciudades fenicio-púnicas de Doña Blanca y de su Necrópolis de Las Cumbres, las villas y alfares romanos, la población andalusí de Siduna, las torres y ermitas cristianas...

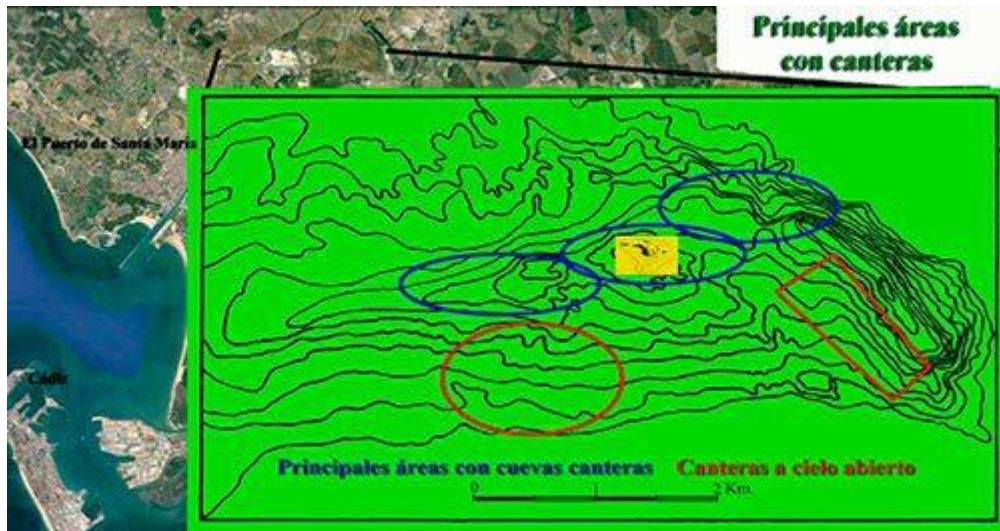


Figura 2. Ubicación de las canteras de la zona militar (recuadro amarillo).

Con el paso del tiempo se ha ido requiriendo de mayores cantidades de extracción ya que se estaba distribuyendo dicha piedra por toda la península; esta demanda de material provocó una profunda transformación del paisaje natural modificando, a su vez, los paisajes urbanos y rurales de otros lugares.

Desde la antigüedad y hasta finales de la Edad Media las canteras siempre se trabajaban a cielo abierto; a excepción de las pequeñas cuevas que se excavaron para fines de enterramiento a finales de la Edad del Cobre. Se cree que fue durante el primer tercio del siglo XV, seguramente al comenzarse a extraer la piedra para la Catedral de Sevilla, cuando empezaron a excavar en las grandes canteras cuevas que han llegado a nuestros días. El motivo estribó en que una vez explotada durante milenios la piedra más superficial en grandes extensiones de terreno, fue preciso profundizar para localizar las vetas de piedra más dura y de mayor calidad, creándose amplias y largas galerías.



Figura 3. Perfil de una antigua cantera a cielo abierto.

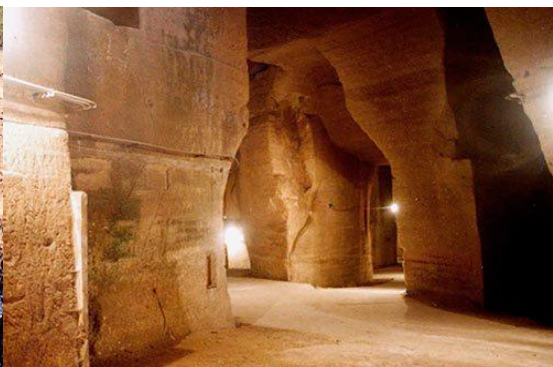


Figura 4. Cantera – cueva La Mujer.

## 2.2. Estudios previos

A la hora de la realización de un proyecto de restauración hay que tener en cuenta la obligación de reflejar todas las actuaciones que se vayan a realizar sobre el monumento para que puedan quedar reducidas al mínimo las posibles improvisaciones que pudieran surgir durante la ejecución del proyecto.

Las actuaciones que han de estar reflejadas en el proyecto serán las dictadas por los resultados obtenidos en la etapa de **estudios previos**, cuya primera fase sería la de *diagnóstico*. Esta fase consiste en el estudio de los llamados indicadores de alteración, cambios en las características de los materiales, los cuales permiten poner de manifiesto cuáles son los factores de alteración, agentes causantes de los mecanismos que los han provocado. Una segunda fase consistiría en la propuesta de **medidas correctoras**, estudiando el efecto inhibitor que los posibles tratamientos puedan ejercer sobre las causas de deterioro. (Alcalde y Villegas; 2003)

Para la realización de los estudios previos se debe hacer un estudio exhaustivo del monumento a restaurar por medio del cual se pueda caracterizar el material de construcción y los factores que provocan la alteración del mismo.

A continuación se van a explicar los factores que pueden proporcionar información sobre las características de los materiales y del medio que rodea y afecta al edificio.

## 2.3. Caracterización de los materiales y Factores de alteración

### 2.3.1. Historia del Monumento

Como punto de partida se ha de realizar un estudio histórico para conocer el tipo de material empleado en la edificación y las canteras que han abastecido el material requerido. También se debe hacer una búsqueda para saber si el monumento objeto de estudio ha sido sometido a alguna reparación o restauración, así como los tratamientos usados para la misma.

Otras características importantes a conocer a la hora del estudio histórico son los factores externos a los que ha sido sometido el edificio como incendios, terremotos, guerras, etc.

### 2.3.2. Indicadores visibles de alteración

El estudio de los indicadores de alteración es fundamental para poder conocer la durabilidad del material. Por ello se recurre a un examen visual con objeto de identificar el estado de conservación estudiando la morfología de alteración, las patologías, los agentes de alteración y los mecanismos de alteración (fracturas). También, se deben considerar las condiciones medioambientales, tales como: lluvias, dirección e intensidad del viento, contaminación, estado termohigrométrico, etc.

Hay que tener en cuenta que es una fase poco precisa ya que son apreciaciones de ciertos cambios observables, pero de gran valor a la hora de orientar la selección de los tratamientos más adecuados y de los ensayos usados, tras el tratamiento, para la evaluación del comportamiento del material.

### 2.3.3. Factores intrínsecos de alteración

El siguiente paso a seguir es la caracterización de la piedra, para ello se debe realizar un estudio exhaustivo del material, tanto alterado como inalterado; razón por la cual se estudia tanto en el monumento como en la cantera. A continuación se explican las propiedades objeto de investigación:

- Composición química

Consiste en la identificación de los componentes mayoritarios ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{SO}_3$  y pérdida por calcinación) y de alteración ( $\text{Pb}$ ,  $\text{Ti}$ ,  $\text{Zn}$ ,  $\text{Cu}$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{Co}$ ,  $\text{Mn}$ ...) de la piedra objeto de estudio a través de los siguientes métodos:

- Absorción atómica
- Fluorescencia de rayos X
- Espectrometría de infrarrojos
- Microanálisis

Hay que mencionar que la naturaleza química de la piedra está muy ligada a su alterabilidad.

- Composición mineralógica y petrográfica

La alterabilidad de la piedra no depende solo de su composición química, sino también de las formas cristalinas que los compuestos adoptan. Algunos mecanismos de alteración residen precisamente en la conversión de unos minerales en otros, sin que por ello haya cambio en la composición química global (*Alcalde y Villegas; 2003*). Dentro del estudio mineralógico se valora el grado de deterioro y el contacto entre fases de diferente comportamiento.

Además, es necesario conocer las características petrográficas, basadas en el conocimiento de la estructura y composición de la piedra (granulometría, unión intergranular, anisotropías), la configuración del sistema poroso, fisuras (tipo densidad, localización).

Algunas de las técnicas empleadas en el laboratorio por la cuales se conocen las composiciones mineralógicas y petrográficas son:

- Difracción de rayos X
- Microscopía óptica y microscopía estereoscópica
- Microscopía electrónica (SEM y TEM)



- **Propiedades físicas, hídricas y mecánicas**

El análisis de las propiedades físicas se basa en la determinación de estas propiedades y en la observación del comportamiento que tienen frente a diferentes tratamientos aplicados o frente a los propios factores de alteración. Algunas de las propiedades físicas que se suelen analizar son las siguientes:

- Porosidad
- Ángulo de contacto agua – piedra
- Densidad aparente y absoluta
- Permeabilidad a gases y agua
- Color

Las propiedades hídricas proporcionan información sobre el comportamiento de los materiales ante la presencia de agua, ya que es uno de los agentes de degradación más importantes que afectan a los materiales pétreos. Sin duda, el agua es responsable de la disminución de las propiedades mecánicas, del riesgo de congelación, la proliferación de microorganismos, la migración de sales y agentes de deterioro en los materiales. Cabe mencionar algunos de los ensayos que se suelen realizar para determinar las propiedades hídricas:

- Coeficiente de saturación
- Permeabilidad al vapor de agua
- Absorción a baja presión
- Absorción de agua bajo vacío o forzada
- Absorción libre de agua por inmersión total
- Absorción de agua por capilaridad, succión capilar, ascenso capilar
- Absorción de gotas: tiempo y ángulo de contacto
- Desorción libre de agua (secado)
- Expansión hídrica

Los métodos que determinan las propiedades mecánicas del conjunto de la piedra (resistencia a la flexión, compresión, tracción y adherencia) tienen el inconveniente de tratarse de ensayos destructivos que necesitan probetas relativamente grandes y en número elevado. No obstante, la determinación de las características de transmisión del



sonido y de la frecuencia de resonancia son técnicas no destructivas que dan información indirecta sobre la calidad de la piedra, alteraciones no visibles y propiedades elásticas. Las propiedades mecánicas superficiales de la piedra están ligadas a la dureza superficial, que puede relacionarse con la dureza por penetración, rebote, rayado y desgaste. (*Alcalde y Villegas; 2003*)

#### 2.3.4. Factores extrínsecos

Una vez conocida la naturaleza de la piedra, se deben estudiar los factores externos a los que esta está sometida y provocan cambios en sus propiedades. Todos estos factores pueden ser naturales, como lluvias, granizos, terremotos, etc., o antropogénicos, es decir, originados por el propio ser humano. Cabe mencionar que, uno de los factores más relevantes en la degradación del material de construcción del patrimonio histórico andaluz es la contaminación atmosférica.

- Climatología

Se realiza un estudio para conocer el microclima en el propio monumento, en él interesa conocer las temperaturas máximas alcanzadas en verano y las mínimas en invierno, prestando especial atención a los mínimos que sean inferiores a -4 °C, ya que a partir de este valor empieza el fenómeno de heladicidad.

Otras propiedades climatológicas relevantes para el estudio son los datos de humedad cuando comienzan los fenómenos de hidratación-deshidratación de sales, la velocidad y orientación del viento y la pluviometría.

- Medioambiente

Se realiza un estudio de la contaminación atmosférica próxima al entorno del monumento; los datos son suministrados por los Servicios de Medio Ambiente locales o regionales. Los parámetros objeto de estudio y relevantes a la hora de hablar de deterioro monumental son los siguientes:

- Gases: anhídrido sulfuroso (causante del principal ataque ácido), óxidos de nitrógeno y compuestos orgánicos (producción smog fotoquímico y contaminantes secundarios), el amoniaco (actividad catalítica y modificador de pH), etc.
- Partículas sólidas: cantidad de polvo sedimentable y polvo en suspensión.

También es importante el estudio de la humedad ascendente, del contenido de sales, el análisis del agua del subsuelo y el nivel freático a lo largo del ciclo climático.

- Agentes biológicos

Se entiende como agente biológico microorganismos, plantas y animales. Dentro de los microorganismos se encuentran las bacterias implicadas en los ciclos del azufre y del nitrógeno; además, estas aportan material orgánico necesario para el asentamiento de otros microorganismos heterótrofos como hongos y líquenes. Las plantas forman otro parámetro biológico objeto de análisis debido a la acción mecánica de sus raíces y al exudado de los ácidos que producen en su metabolismo. Por último, mencionar que hay ciertos animales como palomas, que debido a la composición de sus excrementos (contienen ácido fosfórico y nítrico), deterioran la piedra de los edificios.

- Otros factores

Por último, existen otra serie de factores que pueden intervenir en la alteración del material de construcción de los edificios históricos. Estos se describen a continuación:

- Factores de tensión. Debidos a la descompresión que sufren la piedra al ser extraída de la cantera generando tensiones residuales que se suman a las cargas que reciben en el edificio, tales como cargas del edificio, empujes de viento y taludes.
- Factores de incompatibilidad. Dentro de esta categoría se pueden encontrar interacciones físicas, las cuales se ven afectadas por una serie de factores como: los diferentes coeficientes de expansión térmica de materiales en contacto, el hinchamiento por oxidación de metales embutidos en la piedra, etc., e interacciones químicas como: la migración de sales, las cromatizaciones por migración de cationes, etc.
- Factores de uso. Aquí se engloban el resto de interacciones tales como: situación geográfica, estructura urbana de la zona, vibraciones, y todo lo relacionado con el uso y abuso del monumento.

## 2.4. Determinación de los mecanismos de alteración

Se entiende por mecanismos de alteración los procesos que se originan en la piedra cuando sobre ella actúan los factores de alteración y que conducen a cambios en sus propiedades o indicadores de alteración. Por ejemplo, la acción conjunta de la presencia de sales y de las oscilaciones de humedad produce cambios de volumen en los capilares e intersticios que pueden conducir a rupturas internas o a desagregaciones. (*Alcalde y Villegas; 2003*). A continuación se van a clasificar los diferentes mecanismos de alteración:

- Abrasión externa. Consiste en la remoción de materia por rozamiento (excoriaciones), viento con partículas en suspensión, chorros de agua (excavaciones).
- Incremento de volumen de la piedra. Producido por las dilataciones diferenciales como consecuencia de la baja conductividad térmica que presenta la piedra o de los coeficientes de dilatación diferenciales.
- Cambios de volumen en capilares y poros. La expansión térmica del agua contenida en los poros, el incremento de volumen producido al congelar ésta, el crecimiento de los cristales de sales y los procesos de hidratación y deshidratación son causa de tensiones internas que pueden superar la resistencia a la compresión del material adyacente. La microporosidad está relacionada con la alterabilidad por heladicidad y cristalización. (*Alcalde y Villegas; 2003*)
- Disolución de la piedra o cambio de la forma química. El agua procedente de lluvias, humedades, nieve, etc. juega un papel muy importante al interaccionar con los componentes de la piedra provocando un cambio en su forma química. Como ejemplo se puede mencionar el anhídrido carbónico, el cual se disuelve en agua y reacciona con el carbonato cálcico de la piedra formando bicarbonato cálcico soluble, compuesto culpable de la disolución de los materiales calizos.

- Actividad biológica. En este caso se puede hablar de dos mecanismos de actuación diferentes: 1) De naturaleza física consistente en la destrucción mecánica causada por el crecimiento de raíces de plantas, musgos, hongos, etc., y 2) De tipo químico, en el cual se generan ácidos; como ejemplo a este mecanismo se puede mencionar la creación de ácidos derivados del fosfórico de los excrementos de palomas.

## 2.5. Productos para la restauración y conservación de rocas

El creciente deterioro que en el último siglo han sufrido los materiales pétreos monumentales, asociado a una mayor conciencia sobre las necesidades de conservación, ha producido un auge en las intervenciones de conservación y restauración de monumentos (*Alcalde y Villegas, 2003*). La conservación de los materiales pétreos tiene como objetivo devolverles sus características originales y protegerlos frente a las acciones que causan su deterioro.

En primer lugar se debe eliminar toda la materia extraña adherida a la roca (limpieza, eliminación de organismos) y a continuación se realiza el tratamiento consistente en dos fases:

- La primera llamada **consolidación**, tiene como finalidad devolver la cohesión a la roca que la ha perdido.
- Una segunda fase, llamada **hidrofugación**, impide o disminuye al máximo posible la entrada de agua líquida en la piedra quedando protegida frente a la mayoría de los factores de alteración que necesitan el contacto del agua para actuar.

Estos productos deben de cumplir una serie de requisitos fundamentales, los cuales se detallan a continuación:

- Ser compatibles físicamente con el sustrato pétreo sobre el que se aplican, sin presentar discontinuidades entre la piedra y el tratamiento.
- Penetrar lo máximo posible y de manera uniforme.
- Conseguir que la porosidad de la roca sea lo más parecida a la de la roca inalterada, permitiendo una adecuada permeabilidad al vapor de agua.
- Presentar compatibilidad química con el sustrato lapídeo y no reaccionar para formar productos secundarios nocivos.
- Ser resistentes a los agentes de alteración que han hecho necesaria su aplicación.
- No modificar sus características físico-químicas con el envejecimiento ni producir “brillos” que afeen la piedra estéticamente.

- Ser reversibles, es decir, el producto podrá ser retirado del seno poroso de la roca en un futuro en el que sea aconsejable. Esta reversibilidad no deberá causar ningún daño al material.

### 2.5.1. Consolidación

Por consolidación se entiende como la aplicación de un material que, al penetrar en profundidad en la piedra, mejora su cohesión, sus características mecánicas y la adhesión de las capas alteradas al sustrato sano. Por ello, su aplicación es necesaria únicamente cuando la piedra ha perdido cohesión entre los granos minerales que la forman y debe introducirse un material que consiga:

- La unión entre los granos minerales que han quedado sueltos.
- Adherencia entre la capa alterada y la sana.

El mayor inconveniente que genera este tipo de tratamientos es la falta de información sobre el comportamiento de los productos utilizados. En la actualidad, los tratamientos son descritos en profundidad y su evolución es seguida a lo largo de los años, sin embargo, la lentitud de los procesos de alteración hace que, en la mayoría de los casos, no exista la adecuada información sobre el comportamiento de los productos usados. Esto conlleva al requerimiento de los ensayos de aceleración en el laboratorio para llegar a la elección de los más apropiados.

Son tres los productos utilizados hasta la fecha con fines de consolidación, los cuales se exponen a continuación:

- Consolidantes inorgánicos. Su uso recae en el reemplazamiento de aquellos constituyentes de la piedra propensos al ataque atmosférico a través de la precipitación de materiales químicamente más resistentes en sus poros y así cohesionar los granos sueltos. Tienen como ventajas la gran duración e inercia frente a la radiación UV. Como inconvenientes se puede mencionar la elevada fragilidad, baja elasticidad, posibilidad de formación de sales solubles nocivas para la roca y la dificultad de conseguir una buena penetración. Entre ellos se pueden mencionar: el hidróxido de calcio en forma de soluciones o suspensiones acuosas, el hidróxido de bario, silicatos alcalinos, derivados del flúor, etc.

- Consolidante organosilícicos. Su objetivo está en producir un depósito de sílice que una los granos sueltos. Su acción consolidante se consigue mediante la formación de una estructura reticular semejante a la de la sílice. Reciben el nombre de alcoxisilanos, con prefijos que indican el número de radicales de cada tipo que existen en la molécula. (*Illescas, 2012*)
- Consolidantes orgánicos. Consiste en impregnar la piedra con productos orgánicos a fin de cementar los granos que han quedado sueltos a causa de la alteración, impermeabilizando y protegiendo la piedra de posteriores ataques. También tienen efecto hidrófugo debido a su composición orgánica. Entre ellos se encuentran polímeros acrílicos, resinas epoxi, algunas ceras naturales y sintéticas, resinas de estireno poliéster, etc.

Las características de los consolidantes se pueden clasificar en características primarias y en secundarias. Ambas se van a explicar a continuación:

- Características primarias

Las características primarias son de obligado cumplimiento por parte de los productos que se van a usar para la realización del tratamiento de consolidación. No dependen de su aplicación específica. Estas son:

- Valor consolidante. La eficacia consolidante de un producto está condicionada por varios factores: propiedades y tipo de roca, características del producto, procedimiento de aplicación cantidad del producto aplicado y retenido en la roca, condiciones ambientales, etc. (*Ferreira, 2008 y Wheeler, 2005*). Para obtener una medida cuantitativa del valor de consolidación se realizan ensayos de resistencia a tracción y compresión, dureza superficial o resistencia a la abrasión.
- Alterabilidad de la piedra consolidada. Depende de las características del producto y de la piedra, además, de los factores de alteración. La alterabilidad debe ser inferior a la de la piedra sin tratar; si ocurriera lo contrario se debe sustituir la piedra por otra en lugar de tratarla. Su determinación se realiza mediante ensayos de alteración acelerada.

- Profundidad de penetración. Es un factor clave para la evolución de la eficacia consolidante de un tratamiento (*Slavicova, 2012*). Debe restablecer la cohesión entre la zona externa alterada y el substrato interno sin alterar. La interfase entre la zona tratada y la zona sin tratar marca un cambio de propiedades tales como porosidad o permeabilidad al agua líquida y vapor; si este cambio es muy brusco se puede llegar al desprendimiento de la zona tratada. La profundidad de penetración es inversamente proporcional a la viscosidad del producto y al ángulo de contacto con la piedra. Si la zona tratada se reduce a una fina capa superficial se producen dos fenómenos: una acumulación del consolidante que disminuye la porosidad dificultando el movimiento del agua, y un agrupamiento de sales en la interfase debido a la evaporación del agua. Así, los productos inorgánicos son los que consiguen una menor penetración. Por otro lado, los polímeros orgánicos profundizan suficientemente si se aplican productos que polimerizan en el interior de la piedra. Por último, los organosilícicos se mantiene fluidos el tiempo suficiente como para lograr una buena penetración y, finalmente, polimerizar completamente.
- Modificación de la porosidad y de la distribución del tamaño del poro. La alterabilidad de la piedra está muy relacionada con su contenido de agua y con las posibilidades de su movimiento en su interior, función de la cantidad de poros y del tamaño de éstos. Si un tratamiento produce una disminución de porosidad muy acusada o un aumento en los microporos, la alterabilidad de la piedra se verá incrementada. (*Illescas, 2012*)
- Capacidad de transferencia de humedad. Los consolidantes deben permitir el paso de humedad a través de la piedra, para impedir la acumulación de agua y sales en determinadas zonas (*Illescas, 2012*)
- Compatibilidad con la piedra. A la hora de hablar de compatibilidad se deben tener en cuenta dos aspectos; el químico, ya que no deben formarse compuestos que puedan reaccionar con los componentes de la piedra o que puedan afectar a la estructura cristalina. Y el aspecto físico, donde las propiedades de la piedra consolidada deben ser similares a las de la piedra sin alterar.



- Efecto en el aspecto. El color o el brillo de la piedra no debe verse afectado tras la realización del tratamiento. Además, el aspecto superficial no debe alterarse significativamente con el paso del tiempo por efecto de los agentes ambientales, especialmente por la radiación UV. Con frecuencia, los productos inorgánicos, provocan la aparición de manchas blancas en las piedras; los orgánicos dan un aspecto brillante a la misma si no se aplican correctamente siendo además muy vulnerables a la radiación UV.
- Características secundarias

A diferencia de las características anteriores, estas son las relacionadas con cada aplicación del producto. Se pueden dividir en:

- Características del producto. Tales como velocidad de curado, viscosidad, toxicidad del vapor, inflamabilidad, etc.
- Técnica de aplicación. Implica el acondicionamiento previo de la piedra que ha de estar limpia y seca. Consiste en dos fases; en la primera, llamada impregnación, y una segunda, curado, durante el cual tiene lugar la evaporación del solvente y la polimerización. En esta última fase es necesario evitar la migración hacia la superficie del consolidante, esto es posible si las velocidades de evaporación y polimerización guardan una relación apropiada.
- Características del ambiente. Hay que tener en cuenta factores como: la aparición de hielo, la presencia de gases contaminantes, la exposición a la radiación UV, etc.
- Características del sustrato. En ellas se engloban propiedades como: la existencia de fisuras, el estado de alteración o la presencia de microorganismos. Hay que hacer mención a la importancia que tienen el análisis de estas características para lograr una aplicación del tratamiento lo más correcta posible.

### 2.5.2 Hidrofugación

La humedad es un factor de esencial importancia en el proceso de deterioro de los materiales de construcción. Los hidrófugos son productos incoloros utilizados para reducir la absorción de agua a través de la superficie de los materiales, sin afectar sensiblemente a su aspecto.

La hidrofugación, también llamada protección, consiste en la aplicación de un tratamiento que impida la entrada de agua líquida en la roca, pero que permita el intercambio de vapor de agua con el ambiente, de tal forma que, si el agua líquida accede al interior del material pétreo por una superficie no tratada, pueda salir al exterior en forma de vapor, es decir, debe mantener la “respiración” de la roca. Este tipo de tratamiento debe utilizarse siempre que el agua sea un factor de alteración importante y complementándolo con medidas que impidan la entrada de agua por otros frentes. (Villegas, 2003)

La capacidad de un tratamiento hidrofugante para impedir (o al menos disminuir) la entrada de agua líquida en un material pétreo, está condicionada por la combinación de dos propiedades: hidrofobicidad y repelencia al agua, que en la práctica, aportan información sobre la capacidad de penetración y de adhesión del agua a la superficie pétreo, respectivamente. Ambas propiedades son dependientes de la química superficial y la rugosidad.

La hidrofugacidad de una superficie es evaluada mediante la determinación del valor de ángulos de contacto estáticos ( $\theta_s$ ) de microgotas de agua depositadas sobre dicha superficie. Los materiales con ángulo de contacto superiores a  $90^\circ$  son considerados hidrófobos. Por otra parte la diferencia entre ángulos de avance ( $\theta_A$ ) y retroceso ( $\theta_R$ ) (histéresis del ángulo de contacto) sirve para evaluar la repelencia al agua de dicha superficie. Por tanto, la repelencia al agua de una superficie puede ser cuantificada mediante la fuerza requerida para mover una gota depositada sobre la superficie, y esta fuerza, se calcula mediante la siguiente ecuación:

$$F_s = \gamma_{LS} \cdot (\cos\theta_R - \cos\theta_A)$$

*Ecuación 1. Fuerza de deslizamiento.*

Donde;

- $F_s$  es la fuerza de deslizamiento
- $\gamma_{LS}$  es la tensión superficial del agua
- $\theta_R$  es el ángulo de retroceso
- $\theta_A$  es el ángulo de avance

Sobre superficies en las que esta fuerza presenta valores bajos, las gotas de agua se deslizan fácilmente. De esta ecuación se concluye que, una superficie será más repelente al agua cuanto menor sea la histéresis de ángulo de contacto, es decir, la capacidad de una gota de agua para moverse sobre una superficie está condicionada por la histéresis. (Riipac, 2003)

La penetración que tienen estos tratamientos sobre la piedra no suele ser muy grande, aunque es conveniente que su aplicación no se limite a una capa superficial de poco espesor. Por otro lado, hay que saber elegir el tipo de hidrófugo ya que este no debe interaccionar con los agentes contaminantes presentes en el entorno del monumento a tratar.

Una de las formas de proteger la piedra es por medio del taponamiento de los poros y capilares, considerado como tratamientos de ***impregnación total***. El objetivo de estos tratamientos se basa en rellenar, completamente, todos los huecos del material protegiendo la piedra e impidiendo el desarrollo de mecanismos de alteración. Este procedimiento usa productos acrílicos y solo es aplicable a objetos pequeños, en los que, sometidos previamente a vacío puede asegurarse el llenado total de los poros. El gran inconveniente que tiene este procedimiento es la fácil alteración interaccionando con el medio ambiente, razón por la cual el relleno de los poros debe de ser perfecto.

Otra forma es la ***creación de una película adherida a la superficie del material*** la cual aísla a la piedra de los agentes agresivos presentes en el medio ambiente. Al ser un tratamiento superficial, con frecuencia, no se consigue el aislamiento de todas las caras del material, de forma que los agentes agresivos tienen la posibilidad de acceder a su interior con el problema adicional de que no podrían salir. Ocurre lo mismo que el primer método; solo es aplicable a objetos pequeños, y también un fallo en la película puede tener efectos contraproducentes.

El último procedimiento que se va a mencionar es la **eliminación de la energía superficial del soporte**. Con él, el agua no moja al sustrato al aumentar su ángulo de contacto. Permite la respiración del material y el intercambio de vapor de agua con el ambiente. Si el agua líquida accede al interior del material por una superficie no tratada puede volver al exterior en forma de vapor.

- Características

Un tratamiento hidrófugo debe cumplir las siguientes características:

- Impermeabilidad al agua líquida.
- Permeabilidad al agua vapor, para que el agua que llegue a penetrar pueda eliminarse por medio de la evaporación y así evitar que el material permanezca mojado durante mucho tiempo. En la figura 5 se muestra una representación de las posibles situaciones de las fachadas pétreas frente al agua.

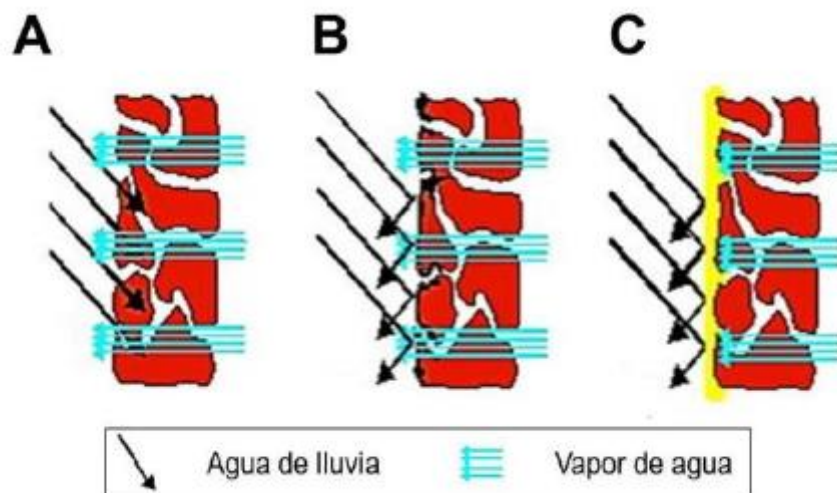


Figura 5. Representación de los diferentes comportamientos de fachadas frente a la acción del agua. (A) Pared sin protección, (B) Pared hidrofugada en la que se forma una película superficial que reduce la entrada de agua líquida, permitiendo el intercambio de vapor de agua con el ambiente, (C) Pared impermeabilizada.

- Estabilidad frente a los agentes de alteración y frente a la radiación UV.
- Reversibilidad o posibilidad de aplicar un nuevo tratamiento sobre otro ya existente.
- Buena adhesión al material para que no pueda ser eliminado por la lluvia.
- Suficiente profundidad de penetración.

- **Tipos de hidrofugantes**

Al igual que en el caso de los consolidantes, son tres los grupos en los que se dividen los productos usados con fines de hidrofugación hasta la fecha:

- **Hidrofugantes organosilícicos.** Pertenecen al mismo grupo que los vistos como consolidantes. Son conocidos como alquilalcoxisilanos, ya que, en este caso, los oligómeros de silicio poseen radicales alquilo que dotan al producto de propiedades hidrofugantes.
- **Hidrofugantes halogenados.** Los polímeros fluorados son los más empleados en la actualidad gracias a sus extremas energías superficiales. Debido a su limitada solubilidad, muchos de estos polímeros no se pueden aplicar directamente, sino que se aplican mezclados con otros materiales.
- **Hidrofugantes orgánicos.** Corresponden al mismo grupo que los vistos como consolidantes. Para esta aplicación es frecuente usarlos diluidos en menor concentración que cuando se usan como consolidantes.

En la tabla 1 se va a mostrar algunos de los productos hidrofugantes más usados a la hora de la conservación – restauración de monumentos de piedra históricos:

| Nombre comercial           | Fabricante         | Principio activo  |
|----------------------------|--------------------|-------------------|
| <b>Baysilone® Agent LF</b> | GE Bayer Silicones | Siloxano          |
| <b>DuPont™ Zonyl® 210</b>  | DuPont             | Polímero acrílico |
| <b>FUNCOSIL FC</b>         | Remmers            | Siloxano          |
| <b>Prorectosil® 80 SK</b>  | Evonik             | Siloxano          |
| <b>SILRES® BS 290</b>      | Wacker Chemie AG   | Silanos/Siloxanos |
| <b>TEGOSIVIN HE 328</b>    | Evonik             | Silanos/Siloxanos |
| <b>XS66-B0705</b>          | GE Bayer Silicones | Silanos/Siloxanos |

*Tabla 1. Productos hidrofugantes para materiales pétreos presentes en el mercado.*

### 2.5.3. Alcoxisilanos en Conservación y Restauración

En la actualidad, la mayor parte de los productos comerciales consolidantes e hidrofugantes contiene alcoxisilanos. Estos productos suelen tener actuando como principio activo metiltrimetoxisilano (MTMOS), metiltrietoxisilano (MTEOS) y tetraetoxisilano (TEOS), siendo este último el precursor polimérico más empleado. La influencia de los grupos R (grupos alquilo) y OR (grupos alcoxi) en algunas propiedades fundamentales del proceso sol – gel, es la causa fundamental de que la lista de alcoxisilanos empleados en el campo de la conservación de material pétreo sea tan reducida. (Riipacc, 2003). Para que un consolidante cumpla su función, los compuestos deben tener la capacidad de formar una red tridimensional, y por tanto, deben tener un mínimo de tres grupos reactivos. Este requisito elimina a todos los compuestos difuncionales, que forman solo polímeros lineales. Por otro lado, algunos compuestos tri- y tetrafuncionales son tóxicos, volátiles y generan gas hidrógeno por hidrólisis, por lo que también son descartados. Únicamente, los alcoxilanos tri y tetrafuncionales son poco tóxicos y volátiles, siendo los productos de su hidrólisis alcoholes no corrosivos para la piedra. Además, tienen una baja reactividad con el agua, esto puede llegar a ser una ventaja para la consolidación, ya que una reacción demasiado rápida puede limitar la profundidad de penetración del líquido en el material pétreo, al gelificar antes de que penetre lo suficiente para cumplir su función. (Riippac, 2003)

Todos estos productos comerciales se aplican como soles (líquidos) y polimerizan en el interior de la estructura porosa del material de construcción mediante un proceso sol – gel, que consta de dos reacciones principales:

- I) Hidrólisis de los grupos etoxi para formar grupos silanol:



- II) Condensación de los grupos silanol para generar la red polimérica de sílice. Estos grupos condensan entre sí, con otros monómeros y oligómeros de silicio presentes en el sol, y con grupos hidroxilo existentes en los silicatos:



El gel creado en los poros del material pétreo es un sistema disperso compuesto por dos fases: la red polimérica y el disolvente, el cual se encuentra localizado en el interior de los poros de dicha red. El procesos sol – gel concluye cuando el disolvente se evapora por completo de los poros de dicha red.

Las ventajas de este tipo de producto son las siguientes: (*Riipacc, 2003*)

- Tienen una baja viscosidad que facilita su profunda penetración en los materiales pétreos.
- La humedad ambiental es suficiente para que la hidrólisis de monómeros de alcoxisilanos ocurra espontáneamente sin ayuda de catalizadores.
- El polímero resultante es estable y forma enlaces silicio-oxígeno, de naturaleza similar a los existentes en los silicatos.

A pesar de sus grandes ventajas, estos productos comerciales presentan como inconveniente la formación de fracturas durante la etapa de secado.

Durante la fase de secado, la evaporación del disolvente produce la formación de una interfase cóncava del líquido encerrado en los poros del gel como consecuencia de las diferentes tensiones superficiales existentes. Esta interfase curva crea una diferencia de presión, que es cuantificada por la ecuación de Young-Laplace, que en el caso de poros cilíndricos, se expresa de la siguiente manera:

$$P_c = \frac{2 \cdot \gamma_{LV} \cdot \cos\theta}{r_p}$$

*Ecuación 2. Ecuación de Young-Laplace. Cálculo de presión capilar.*

Donde;

- $P_c$  es la presión capilar
- $\gamma_{LV}$  es la tensión superficial líquido – vapor
- $\theta$  es el ángulo de contacto entre el líquido y la superficie del poro
- $r_p$  es el radio del poro

El sistema equilibra esta diferencia de presión mediante la contracción del material. En el caso de un gel deformable, la contracción continúa hasta que sus poros colapsan completamente. Si el gel tiene cierta rigidez, se llega a un punto en el que la contracción no puede continuar y el material se fractura.

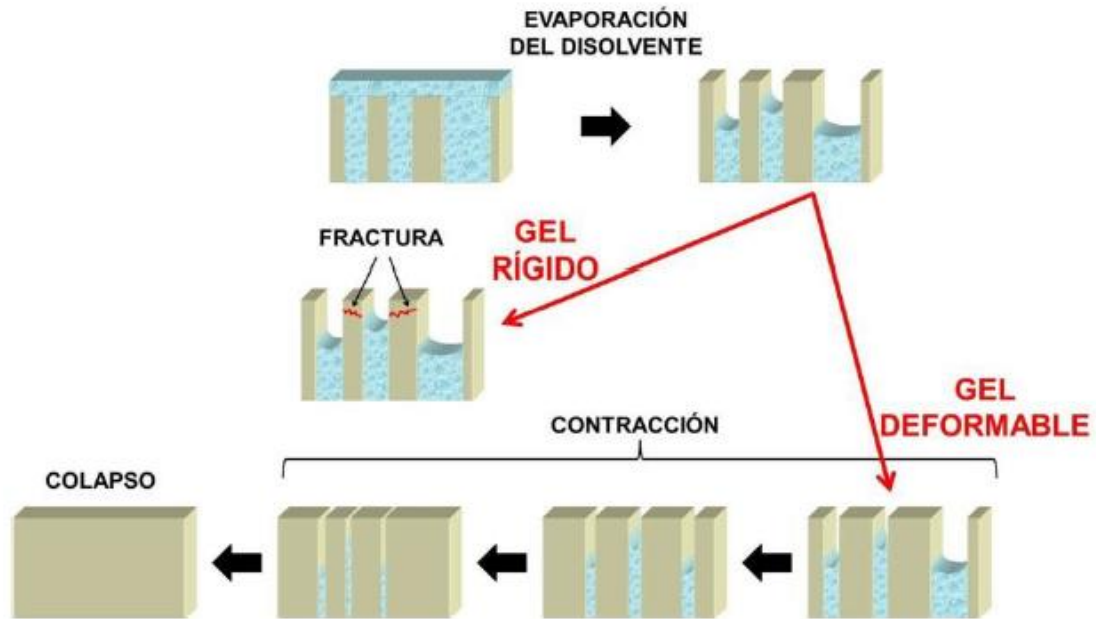


Figura 6. Evaluación de la etapa de secado en el proceso sol-gel.

Otro de los inconvenientes que presentan los productos comerciales se asocia a su aplicación en rocas carbonatadas. El carbonato cálcico ralentiza la reacción de condensación debido a su carácter básico, promovándose la evaporación de los monómeros más volátiles antes de que ocurra el proceso de gelificación en los poros de la roca. Además, la ausencia de grupos Si-OH en la superficie pétrea impide que se produzcan reacciones de condensación entre los alcoxisilanos y el subtrato pétreo.

#### 2.5.4. Nanomateriales

Un nanomaterial se define como aquel material que posee unas características estructurales donde al menos una de sus dimensiones está en el intervalo de 1-100 nanómetros. Su dimensión es inferior al tamaño de una célula, e incluso está por debajo de una partícula de virus, de una proteína o del ADN, esto se puede observar en la figura 7. A escala nanométrica, hay un mayor confinamiento en los átomos, de tal manera que el número de átomos es mucho mayor en relación con el volumen que ocupa, lo que facilita el disponer de un área específica superficial mayor para la interacción molecular y por tanto pudiéndose llegar a incrementar su velocidad de reacción.



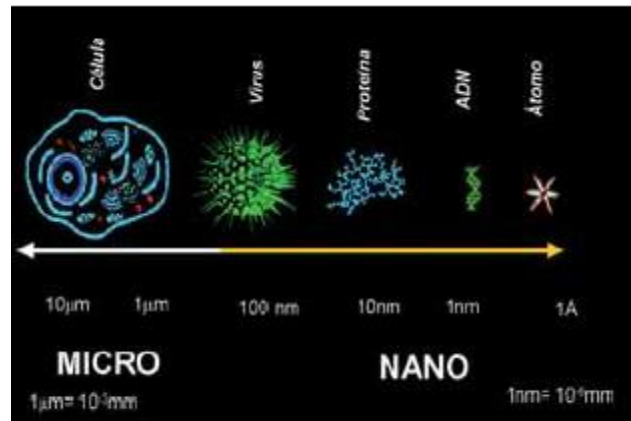


Figura 7. Escala microscópica en diferentes partículas y su relación con el tamaño.

Esta distinción física permite obtener propiedades y características nuevas, singulares, que nunca antes han sido vistas en los materiales comunes (Gómez, 2008). Lo interesante a nivel nanométrico es que gran parte de los fenómenos físicos suceden en intervalos de longitudes de onda a esa escala, afectando a propiedades tan diversas como el magnetismo (Hernando et al., 2006), el color, o la conductividad de los materiales (Miranda, 2006). Existen numerosos ejemplos de nanomateriales, entre ellos cabe mencionar el nano-TiO<sub>2</sub> que al tener una mayor proporción de átomos superficiales presenta mejores propiedades catalizadoras que el meso-TiO<sub>2</sub>. Otros ejemplos son el nano-ZrO<sub>2</sub> y la nano-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> o los nanometales que son sensiblemente más duros que los meso-metales (Gomez, 2008).

Se han documentado casos muy antiguos de la utilización de materiales nanoestructurados obtenidos empíricamente con pruebas ensayo-error, aún en la época de los romanos, quienes fabricaban vidrios de nanopartículas metálicas ya en el siglo IV antes de Cristo. La copa de Licurgo es un claro ejemplo de ello; dicha copa se encuentra en el Museo Británico de Londres y contienen partículas de oro y plata de unos 50-70 nanómetros de diámetro, distribuidas en el interior del vidrio. Esta técnica también fue utilizada posteriormente en vidrieras de catedrales y en fotografía, donde las nanopartículas de plata han sido fundamentales como elemento sensible a la luz (Miranda, 2006).

- **Procesos de síntesis de nanopartículas**

Uno de los principales retos de la nanotecnología está en la obtención de nanopartículas o materiales nanoestructurados que sean adecuados para su utilización según el tipo de aplicación. Los métodos de síntesis se basan en dos conceptos: técnicas Break down (“de arriba hacia abajo”) y técnicas Bottom up (“de abajo hacia arriba”). En el método

Break down las nanopartículas son obtenidas mediante procesos de miniaturización aplicando diferentes técnicas como la molienda mecánica, o la descomposición térmica.

En los procesos Bottom up se trata de sintetizar nanopartículas mediante el depósito y crecimiento de cristales a partir de soluciones en fase líquida o vapor, como son los métodos de sol-gel, el método de spray pirolisis (*Milosevic et al, 2009; Gómez, 2008*) o mediante métodos de precipitación química.

Actualmente, tanto el sol-gel como la precipitación química han sido aplicados con éxito en la obtención de óxidos de magnesio (*Dercz et al, 2007*) y calcio y nanosílice (*Mosquera et al; 2008*) para ser aplicados en restauración y conservación de bienes del patrimonio cultural.

Dependiendo de las condiciones de síntesis, las partículas pueden llegar a estar agregadas o no agregadas siendo común la aparición de defectos producidos por la liberación de tensiones dentro de los materiales y por tanto la presencia de material amorfo. Este material amorfo se transforma posteriormente en fases más estables cristalinas mediante la aplicación de tratamientos adicionales.

Otras técnicas de síntesis como el método laser para obtención de nanopartículas (*Schaaf; 2007*) o los métodos de spray pirolisis pueden igualmente ser utilizadas en tratamientos de conservación

- Técnicas de caracterización de los nanomateriales

El vertiginoso avance de la nanotecnología está directamente relacionado con el desarrollo de equipos de caracterización, gran parte de ellos con el perfeccionamiento de las diversas técnicas de microscopía desde la llegada de la microscopía de túnel en los años ochenta del siglo pasado hasta el perfeccionamiento de la microscopía electrónica de transmisión y barrido de alta resolución donde hoy en día la visualización de partículas atómicas se ha convertido en una rutina de trabajo. La utilización de otras técnicas como la microscopía Raman-confocal y espectrometría micro-Raman, la microscopía de Fuerza atómica (IAFM), la difracción de rayos-X, la difracción de neutrones o de electrones, la microscopía electrónica convencional y ambiental y su progresivo avance en cuanto a poder de resolución han permitido detectar el tamaño y forma de las nanopartículas, su composición química y los cambios de fase cristalina, el estado de su superficie o de los defectos estructurales a nivel atómico.

- Nanopartículas en la restauración del material pétreo

La petrología se ha convertido en una disciplina básica para el avance en la investigación y conservación del patrimonio arquitectónico y monumental, en las causas que genera su deterioro, así como en las técnicas de conservación y protección más adecuadas en función de las características petrofísicas y del entorno en que se encuentran los materiales pétreos (*Fort et al, 2008*).

Para frenar o ralentizar su deterioro, la restauración y consolidación de estos materiales se hace en estos casos necesaria.

Durante la década de 1960 se aplicaron diversos consolidantes orgánicos sintéticos como resinas poliméricas, basándose en la idea de que los tratamientos de consolidación más apropiados deben ser reversibles, los productos deben proporcionar máxima durabilidad e inercia química y a su vez deben ser lo más compatible posible con los materiales a tratar. Numerosas experiencias a lo largo de estos años han mostrado que una gran mayoría de los polímeros pueden producir daños adicionales a medio y largo plazo acelerando su deterioro (*Ashurst y Dimes, 1990; Feller, 1994; Carreti y Dei, 2004; Varas et al, 2007*).

Uno de los consolidantes inorgánicos más conocidos desde tiempos históricos, utilizado para restablecer la cohesión perdida de los materiales pétreos del patrimonio arquitectónico es el hidróxido de calcio. Cuando éste se expone al CO<sub>2</sub> atmosférico en condiciones de humedad, se produce la carbonatación, reaccionando y transformándose en carbonato cálcico.

Con el fin de solucionar o prevenir los problemas relacionados con el deterioro de las superficies en bienes del patrimonio, se ha optado por la utilización de soluciones y emulsiones basadas en nanopartículas. Las nanopartículas presentan características químicas y estructurales específicas que al estar en contacto con las superficies de diferentes materiales pueden producir reacciones con los constituyentes propios del material modificando la superficie de los mismos. Dentro de los factores fundamentales en el proceso de tratamiento deben tenerse en cuenta tanto el control del efecto del tamaño, como de la estructura atómica y de la composición química. La modificación de alguno o de todos estos factores influye determinantemente en la modificación de las características del material a tratar.

La utilización de nanopartículas de hidróxidos de diferentes elementos químicos se ha convertido en la principal herramienta para tratar los materiales en restauración y conservación debido a la estructura cristalina de redes típicas de estos materiales. Dentro de las nanopartículas, son bastante comunes los hidróxidos de calcio ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) y de magnesio ( $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ) utilizados en restauración de piedra (*Danielle et al, 2008; López-Arce et al, 2010*), en pinturas, murales, lienzos, en papel y en madera (*Gómez et al, 2010; Giorgi et al, 2005; Baglioni y Giorgi, 2006*). Los hidróxidos de estroncio ( $\text{Sr}(\text{OH})_2$ ), son utilizados para la eliminación de sales en piedra, pinturas murales o enlucidos (*Ciliberto et al, 2008*). Debido a su carácter básico, estos materiales al entrar en contacto con superficies que han sufrido procesos de acidificación, como son los productos con agentes de deterioro en piedra de tipo carbonatada (caliza, dolomía, mármol), en morteros, cerámicos, etc. (*Giorgi et al, 2009*), pueden modificar el pH y conducir a su desacidificación. La atomización directa de suspensiones alcohólicas de nanopartículas y la posterior monitorización del proceso de degradación con base en los cambios en el pH permiten neutralizar o inhibir la acidez.

La utilización de soluciones alcohólicas debido a su carácter volátil, a su baja tensión superficial, a su fácil capacidad de penetración y al respeto al medio ambiente, asegura la homogeneidad y profundidad de penetración neutralizando la acidez y reduciendo la cinética del proceso de degradación (*Giorgi et al, 2005*).

La utilización de nanopartículas de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  para la consolidación de materiales pétreos carbonatados viene marcado por una serie de mejoras en sus propiedades para garantizar el éxito del proceso como son la morfología y el tamaño de los cristales, la tasa y el efecto de la carbonatación en el crecimiento cristalino y en el grado de cristalinidad, el control de la profundidad de penetración, la concentración de la solución, aditivos y disolventes, y las cuestiones de solubilidad de los productos (*Hansen et al; 2004*).

En el caso de rocas silíceas, granitos y algunos tipos de areniscas, se han empleado nanopartículas de sílice mezcladas con compuestos orgánicos tipo silanos, los cuales mediante procesos de sol-gel polimerizan in situ dentro de la piedra incrementando su cohesión (*Kim et al, 2008*).

Igualmente se han aplicado recubrimientos basados en nanopartículas de sílice y polímeros sobre superficies de mármoles que a la vez que protegen de la acción hídrica modifican la rugosidad del material deteriorado (*Manoudis et al, 2007*).

Sin embargo, no todos los tratamientos con compuestos orgánicos utilizados como hidrófobos han resultado exitosos. La mezcla de productos comerciales orgánicos tipo siloxanos tales como el Rhodorsil o el Porosil con nanopartículas de  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SnO}_2$  y  $\text{TiO}_2$  producen modificaciones en el color y por tanto daños estéticos en la superficie de mármoles (Manoudis et al, 2009). Recientemente, se han realizado ensayos en morteros de cal y puzolanas agregando nanopartículas de sílice con el fin de evaluar cambios en la capilaridad (Stefanidou, 2010). La acción de las nanopartículas proporciona una protección superficial, con lo que se consigue mejorar las propiedades hidrofugantes de los materiales (Malaga et al, 2006).

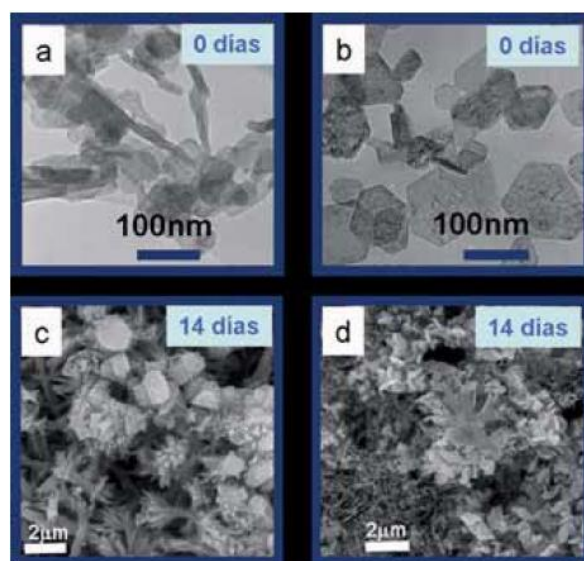


Figura 8. Imágenes de TEM de consolidantes basados en soluciones coloidales de nanopartículas de  $\text{Ca(OH)}_2$  a 5g/l (a) y a 1,5g/l (b). Imágenes de ESEM de los mismos productos pasados 14 días a 75% de humedad relativa, a 5g/l (c) y a 1,5g/l (d).

- **Las nanopartículas de hidróxido de calcio y su efectividad en la consolidación de materiales pétreos**

Actualmente en el mercado se dispone de diversos productos comerciales basados principalmente en productos de síntesis a partir de métodos coloidales. La mayoría de los estudios han estado encaminados a evaluar la estabilidad de los productos ante diferentes factores tales como la humedad relativa, el tiempo, el tipo de solvente utilizados y su concentración. Todos estos factores en conjunto actúan de manera diferente sobre el sustrato pétreo al cual se ha aplicado.

Dentro de ellos, el Nanorestore ha sido desarrollado en la Universidad de Florencia (CSGI Consortium) (Dei y Salvadori, 2006) y aplicado con éxito para consolidar rocas carbonatadas. Su efectividad como producto consolidante también ha sido evaluada

mediante técnicas no destructivas, demostrando mejoras en las propiedades físicas e hídricas de los materiales tratados (López-Arce *et al*, 2010).

Además, se ha comprobado que atmósferas más húmedas dan lugar a una mayor y más rápida carbonatación con cristales de mayor tamaño que atmósferas más secas (Figura 9) (López-Arce *et al*, 2011).

Calosil es otro producto que ofrece similares resultados y que ha sido desarrollado por el Instituto Alemán IBZ-Freiberg (Ziegenbald, 2008).

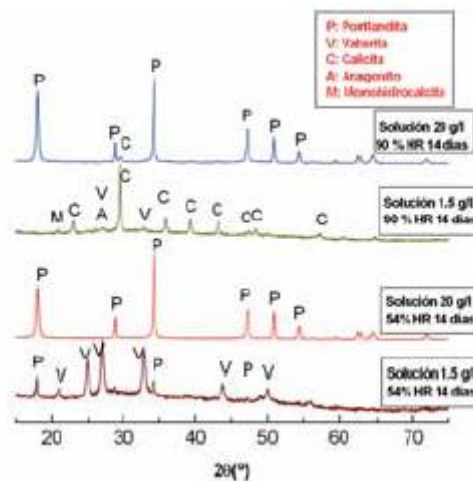


Figura 9. Factores de difracción de rayos X de un producto de nanopartículas de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  disuelto a 20 g/l y a 1,5 g/l expuesto a humedades del 90% y 54 % durante 14 días.

- Factores que afectan la estabilidad de los consolidantes basados en nanopartículas de hidróxido de calcio

Como todos los productos utilizados en tratamientos de consolidación, los consolidantes basados en nanopartículas son susceptibles a diferentes agentes extrínsecos e intrínsecos que influyen en su estabilidad y que pueden llegar en un momento dado a alterar sus propiedades específicas. Es por ello que los mismos factores que afectan a la superficie pétreo como son la humedad relativa, el tiempo de exposición, los cambios de temperatura, son algunos de los factores que pueden influir en su eficacia y rendimiento.

Dentro de los estudios que se vienen realizando en el grupo de Petrología Aplicada a la Conservación del Patrimonio del Instituto de Geociencias, se ha procedido a evaluar la estabilidad de los consolidantes basados en soluciones coloidales alcohólicas de nanopartículas de hidróxido de calcio frente a diferentes aspectos como son: la humedad relativa, el tiempo de exposición, el tipo de disolvente y la concentración.

El objetivo es evaluar los diferentes parámetros con el fin de establecer las condiciones más idóneas para obtener una consolidación estable, duradera, sin efectos dañinos sobre el sustrato pétreo al cual ha de ser aplicado.

Mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM) (Figura 8a y 8b) se ha podido identificar el tamaño de las nanopartículas (40-120 nm), teniendo en cuenta que los dos productos disueltos en alcohol isopropílico presentan una concentración diferente. Uno de ellos con mayor concentración (5 g/l) que el otro (1,5 g/l). Aunque en los dos materiales de partida se ha confirmado mediante difracción de electrones la presencia de la portlandita ( $\text{Ca(OH)}_2$ ), se deduce que a una concentración mayor se haya producido una mayor aglomeración. Por otro lado, el material más concentrado (Figura 8a) además de estar aglomerado ha desarrollado cierta orientación preferencial. En la solución más diluida (Figura 8b) los cristales no están agregados y se distribuyen aleatoriamente sin desarrollar ninguna dirección de crecimiento.

Al exponer las dos soluciones a una humedad relativa del 75% durante 14 días, el proceso de carbonatación es diferente y se manifiesta en la nucleación de diferentes polimorfos de carbonato de calcio, siendo los más comunes en estas condiciones de humedad la calcita, el aragonito, la vaterita y la monohidrocalcita. Esta última, un carbonato de calcio hidratado con una molécula de agua en su estructura. Cada uno de ellos desarrolla diferente hábito cristalino y presenta una velocidad de crecimiento diferente dependiendo de las condiciones de humedad y el tiempo de exposición.

Con la técnica de microscopía electrónica de barrido en modo de operación ambiental (ESEM), se ha conseguido identificar diferentes polimorfos de carbonato de calcio a la vez que mediante el detector de energía dispersiva de rayos X (EDX) se ha conseguido cuantificar los elementos químicos presentes para confirmar la formación de carbonato de calcio tanto del producto con mayor concentración (Figura 8c) como del otro producto en concentración menor (Figura 8d).

Diversos estudios se han realizado para obtener un control estructural de las fases cristalinas formadas (López-Arce *et al*, 2010b; Gómez-Villalba *et al*, 2010; López-Arce *et al*, 2010). Mediante la técnica de difracción de rayos X (DRX) (Figura 9) se han identificado variaciones en el proceso de carbonatación teniendo en cuenta parámetros como la concentración de las soluciones, la humedad relativa y el tiempo de exposición. En la figura 4 se muestran los patrones de DRX de un producto consolidante basado en

nanopartículas de  $\text{Ca(OH)}_2$  expuesto a humedades relativas del 90% y del 54%. En este caso se varió además de la humedad relativa su concentración, siendo de 20 g/l y de 1,5 g/l. El proceso de carbonatación es diferente y en una humedad del 54%, el producto con una concentración de 20 g/l, pasados 14 días de su exposición, aún no ha conseguido su transformación a carbonatos y sólo se identifican los máximos de difracción típicos de la portlandita. Diferente situación se presenta si el producto ha sido diluido al 1,5 g/l donde la carbonatación se confirma de la vaterita, aunque aún no ha alcanzado su estabilidad, como lo supondría la nucleación de la calcita, la más estable de los tres polimorfos anhídridos de carbonato de calcio.

En caso de una humedad relativa más alta al 90%, la nucleación de la calcita se ha conseguido más rápido en el consolidante con una concentración de 1,5 g/l respecto a la del consolidante a 20 g/l, donde escasamente empieza a aparecer el pico más intenso de la calcita.

Las diferencias en el proceso de carbonatación de las nanopartículas vienen asociadas a varios factores entre los cuales son fundamentales la presencia de  $\text{CO}_2$  en el ambiente y la presencia de agua (en fase líquida o vapor) como acelerador del proceso. Es por ello que hay una diferenciación en la nucleación y crecimiento de las diferentes fases minerales. Además, la misma forma de los patrones de difracción manifiesta que el grado de cristalinidad es diferente, bien sea por la formación de picos bien definidos y estrechos o por la presencia de picos anchos y de baja intensidad más típicos de muestras con bajo grado de cristalinidad.

#### 2.5.5. Bioconsolidación

Más allá de los métodos tradicionales, se encuentra la bioconsolidación, técnica empleada para la regeneración de las piedras carbonatadas con unos resultados bastante buenos en la restauración de este tipo de materiales.

Esta novedosa técnica fue iniciada con una investigación llevada a cabo por la UGR (Universidad de Granada) durante los últimos 20 años al adquirir los derechos de la patente para su fabricación y comercialización a nivel mundial.

La técnica se basa en el aislamiento de una comunidad indígena de bacterias carbonatogénicas presentes en piedras de edificios históricos alteradas por sales, su cultivo en laboratorio y su re-aplicación a la misma piedra. Este método provoca una



excelente protección y consolidación debido a la formación de un biocemento de  $\text{CaCO}_3$  bacteriano nanoestructurado, un material hídrico orgánico-inorgánico de extrema resistencia mecánica y protegido por sustancias exopoliméricas segregadas por las bacterias.

Esta protección y consolidación evita los efectos de la alteración física (tensión mecánica ejercida por las sales al precipitar en piedras porosas) y de la alteración química asociada a la contaminación atmosférica (disolución de los minerales de la piedra).

El producto se presenta en solución acuosa fabricada bajo un estricto y complejo proceso de elaboración y esterilizada en autoclave, a una temperatura y presión constantes, para evitar la contaminación del cultivo y así velar por la efectividad y pureza del producto. (*KBYO biological*)

El cultivo es apto para ser usado en tipos de piedra porosa como por ejemplo:

- Piedra calcárea porosa alterada
- Piedra calcárea porosa de cantera
- Piedra arenisca porosa
- Morteros de cal
- Morteros bastardos
- Morteros a base de cemento Portland

Tras ensayos en el laboratorio, el grupo de investigación co-dirigido por los profesores María Teresa González Muñoz y Carlos Rodríguez Navarro probó el nuevo tratamiento de auto-inoculación bacteriana, in situ, en el monasterio de San Jerónimo (edificio del siglo XVII situado en Granada), sobre sillares de piedra caliza porosa (calcarenita) muy dañados por la acción de las sales.

Las pruebas de evaluación sobre el terreno de la eficacia del tratamiento, que abarcaron hasta dos años tras su aplicación, han demostrado su eficacia, asociada a la protección y consolidación del biocemento bacteriano.

El trabajo publicado en la revista Nature Communications en 2017 demuestra que el nuevo método de auto-inoculación desarrollado por los investigadores de la Universidad de Granada mejora las principales limitaciones de los tratamientos de conservación de piedra existentes hasta la fecha, incluyendo los basados en la mineralización bacteriana convencional.

Los autores concluyen indicando que las especies bacterianas carbonatogénicas aisladas e identificadas en la comunidad microbiana indígena de la piedra del monasterio de San Jerónimo son las más comunes en otros edificios históricos, lo que avala que este nuevo método de bio-conservación bacteriana puede ser de aplicación a escala mundial.

## 2.6. Durabilidad de materiales rocosos

El comportamiento de los materiales frente al deterioro es conocido como durabilidad o inversamente como alterabilidad, y puede obtenerse por diferentes procedimientos, que se han agrupado en dos grandes categorías:

- Métodos indirectos. Están basados en deducir la durabilidad de una roca a partir de sus características petrofísicas y de los factores ambientales que actúan sobre ella. Se fundamentan en el conocimiento que se tiene de la alteración de los distintos materiales en los diferentes ambientes. Se trata de extrapolar dichos conocimientos a los materiales y ambientes objeto de estudio en cada caso concreto.
- Ensayos experimentales, cuando los materiales se someten a procesos de alteración bajo la acción de diferentes factores ambientales, ya sean naturales o artificiales. Estos ensayos se conocen como ensayos de durabilidad y tratan de alterar las rocas en el laboratorio de forma artificial, es decir son ensayos de envejecimiento artificial acelerado.

### 2.6.1. Características petrofísicas y durabilidad

Las características petrofísicas (*UNE-EN 12407:2007*) composición, textura y espacios vacíos, junto con las propiedades físicas y especialmente las hídricas, permiten realizar una primera evaluación del comportamiento de los materiales frente a la alteración. En este sentido, se indican seguidamente los principales aspectos que influyen en la durabilidad de los materiales pétreos.

- Características petrográficas

En cuanto a la composición, importa la mineralogía y en menor medida la composición química. En general las rocas silicatadas muestran mejor comportamiento que las carbonatadas; en este sentido es de destacar la mayor solubilidad de estas últimas.

Determinados minerales minoritarios, tales como arcillas, yeso, minerales de hierro, etc., pueden influir negativamente en la durabilidad. También debe considerarse el grado

de alteración tanto física como química de los minerales. La presencia de sales solubles normalmente es indicio de presentar alteración y de baja durabilidad del material.

Respecto a la textura, las rocas cristalinas suelen mostrar mejor comportamiento que las detríticas. En las texturas detríticas la presencia de matriz en vez de cemento como fase de unión de los granos, es un factor negativo. También influye negativamente en la durabilidad la existencia de anisotropías, condicionando la forma de alterarse. Otros parámetros que pueden influir son el tamaño, la forma y los bordes de los granos en las rocas detríticas.

Los espacios vacíos constituyen sin duda la característica más importante frente al deterioro. En general los materiales porosos son los más alterables. En estos importa el volumen de poros abiertos, siendo las piedras más porosas las más alterables. En rocas de similar porosidad importa el tamaño de los poros, presentando mayor alterabilidad las que tienen poros de menor tamaño y, por tanto, mayor superficie específica.

- Propiedades físicas

Las propiedades físicas se utilizan para caracterizar la durabilidad de los materiales, importa en primer lugar **propiedades básicas** como las relativas a la porosidad, y especialmente las relacionadas con su comportamiento frente al agua: **propiedades hídricas**. En concreto los parámetros aportados por las siguientes propiedades suelen proporcionar buenos criterios de durabilidad:

- Densidad aparente o de la roca seca y porosidad abierta (UNE-EN 1936:2007). Ambos valores son dependientes entre sí y se determinan mediante el mismo ensayo.
- Porometría. El tamaño de los poros se determina por observación directa, a simple vista y al microscopio (MOP, MEB). El tamaño de acceso de poro normalmente se determina mediante porosimetría por inyección de mercurio (ASTM D 4404-84). En este proyecto la porosidad se determina por medio de inmersión de agua en condiciones de vacío.

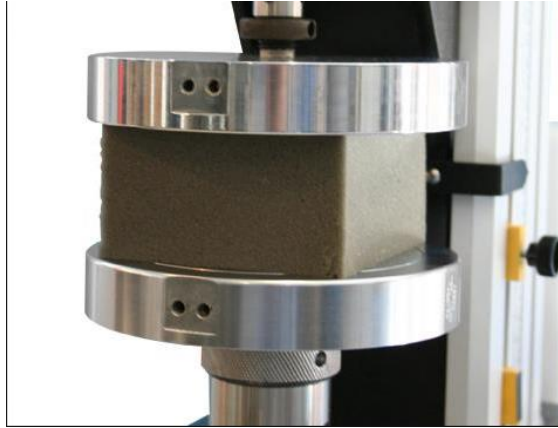
- Contenido de agua en saturación. Este valor puede determinarse del ensayo anterior y está relacionado de forma exacta con la porosidad abierta que es la porosidad accesible al agua.
- Absorción de agua: por inmersión total o contenido en agua libre (*UNE-EN 13755:2002*) o por método de la pipeta (*prEN 16302:2012*). Parámetro dependiente del contenido en espacios vacíos de fácil acceso.
- Grado de saturación (coeficiente de Hirschwald). Relación entre el contenido en agua libre y el contenido en agua en saturación, su valor depende del tamaño de los espacios vacíos y del grado de comunicación entre ellos.
- Coeficiente de capilaridad (*UNE-EN 1925:1999, UNE-EN 15801:2011*). Fácil de obtener, su valor depende de la porosidad abierta y del tamaño de los espacios vacíos.
- Evaporación, contenido en agua higroscópica (*prEN 16322:2013, NORMAL 29/88*) y permeabilidad al vapor de agua (*UNE-EN 15803:2010*). Su valor depende de la cantidad y del tamaño de los espacios vacíos, así como del contenido de minerales higroscópicos.
- Coeficiente de hinchamiento (*ISRM, 1979*). Su valor depende del contenido y el tipo de arcillas expansivas.

Siempre que se consideren tipos rocosos con similar mineralogía, al disminuir la densidad o al aumentar los parámetros hídricos disminuye la durabilidad de las rocas.

También tienen interés como indicadores de durabilidad otras propiedades físicas relativas a la calidad de los materiales. Entre las propiedades mecánicas destacan las siguientes:

- Resistencia a la compresión (*UNE-EN 1926:2007*). Es un ensayo técnico usado para determinar la resistencia de un material o su deformación ante un esfuerzo de compresión. Se suele usar en materiales frágiles y la resistencia a la compresión de todos los materiales siempre es menor que en tracción. La técnica consiste en

preparar probetas normalizadas que se someten a compresión en una máquina universal, es decir, una máquina semejante a una prensa con la que es posible someter las probetas a dichos ensayos para medir sus propiedades aplicándoles una presión a través de placas o mandíbulas accionadas por tornillos o un sistema hidráulico.



*Figura 10. Máquina universal. Ensayo de resistencia a la compresión.*

- Resistencia a la tracción. Consiste en someter a una probeta normalizada a un esfuerzo axial de tracción creciente hasta que se produce la rotura de la misma. Este ensayo mide la resistencia de un material a una fuerza estática o aplicada lentamente.
  
- Resistencia a la flexión (UNE-EN 12372:2007, UNE-EN 13161:2008). Consiste en medir la deformación que presenta la roca, en su forma más alargada, en una dirección perpendicular a su eje longitudinal.



*Figura 11. Ensayo de resistencia a la flexión.*

- Módulo de elasticidad (UNE-EN 14580:2006). Es un parámetro que caracteriza el comportamiento de un material elástico, según la dirección en la que se aplica una fuerza. Es un ensayo a realizar en rocas bastante interesante ya que da información sobre la coherencia del material y sobre la susceptibilidad de este a fracturarse o deformarse.
  
- Resistencia al choque (UNE-EN 14158:2004). Describe la capacidad del material a absorber golpes y energías sin romperse. Es un ensayo interesante a realizar cuando el material sirve como placas de revestimiento.
  
- Rotura de los anclajes (UNE-EN 13364:2002). El valor de la carga de rotura que una placa de roca ornamental puede soportar en los agujeros de anclaje a un paramento condiciona el espesor mínimo que ha de tener y, por consiguiente, el peso de los elementos que constituyen la fachada. El ensayo consiste en aplicar una fuerza en una dirección perpendicular a las caras de la probeta, a través de un anclaje previamente colocado en un taladro en uno de sus laterales y medir la carga de rotura de la probeta.
  
- Coeficiente de reblandecimiento. Relación entre la resistencia de la roca embebida en agua y la roca seca; diferencias notables entre ambos valores indican baja durabilidad.

Por otro lado, mencionar algunas de las **propiedades de superficie** que son de gran interés a la hora del estudio pétreo tales como la dureza o resistencia a la penetración (UNE-EN 14205:2004), la abrasión o resistencia al desgaste (UNE-EN 14157:2007) y resistencia al deslizamiento (UNE-EN 14231:2011).

Entre las **propiedades térmicas** cabe destacar el coeficiente de dilatación térmica (UNE-EN 14581:2006) y la resistencia al choque térmico. Las **propiedades dinámicas** tienen interés fundamentalmente por su carácter no destructivo y los parámetros más utilizados son la velocidad de propagación de ondas (UNE-EN 14579:2005) y el módulo de elasticidad dinámico (UNE-EN 14146:2004).

### 2.6.2. Ensayos de durabilidad

Además de las predicciones que puedan realizarse a partir del conocimiento de sus características petrofísicas, la durabilidad de los materiales precisa normalmente su corroboración experimental mediante ensayos de envejecimiento. En general, se trata de ensayos de laboratorio, de los cuales existen muchos tipos, que pueden englobarse en dos grandes categorías (*Esbert et al, 1997*);

- Ensayos a tiempo real. Únicamente se considera la “**exposición a la intemperie**”, donde las probetas se mantienen en ambientes naturales (*UNE 20675-2:1993*). Normalmente se escogen atmósferas conocidas. Tienen como inconveniente de precisar tiempos largos de exposición y, además, no resulta fácil de valorar todas las variables ambientales que intervienen en los procesos de deterioro. Como ventaja indicar que los daños producidos en los materiales son más reales.
- Ensayos acelerados (ensayos de envejecimiento artificial acelerado). En este caso las probetas son sometidas a procesos más o menos intensos de alteración en el laboratorio. Estos ensayos son los más comunes y se subdividen en: ensayos básicos o elementales, ensayos en atmósferas contaminadas y otros ensayos.

Cuando se realizan ensayos de durabilidad se pueden hacer con distintos fines presentando distintos puntos de interés, tales como:

- En la valoración del comportamiento de los materiales tanto en probetas sanas como alteradas o sometidas a tratamientos de conservación.
- Para conocer los distintos aspectos implicados en su alteración con el fin de buscar soluciones al deterioro.
- Para establecer índices de calidad de los materiales y predecir su esperanza de vida en un determinado ambiente.

Las etapas que se deben seguir para la determinación de la durabilidad en el laboratorio son las siguientes:

- I) Preparación de las muestras
- II) El procedimiento seguido, aplicando los ensayos de alteración descritos anteriormente.
- III) La evaluación de los daños.



Previamente al trabajo experimental debe ponerse especial cuidado en la toma de muestras, atendiendo sobre todo a su selección, cantidad y calidad, de acuerdo con el plan de muestreo (*prEN 16085:2012*). Cada muestra ha de ser homogénea y representativa del material estudiado y ha de tomarse en la cantidad conveniente, de acuerdo con la disponibilidad de material, las características del ensayo a realizar y la valoración prevista de los daños.

### 2.6.3. Preparación de las muestras

A la hora de la preparación de las muestras objeto de estudio se van a considerar las siguientes cuestiones:

- **¿Cuál es el número apropiado de muestras?** - Pues bien, el número depende de la homogeneidad del material y de la dispersión de los resultados obtenidos. Siempre se aconseja preparar probetas en exceso.
- **¿Qué tamaño tienen que tener las muestras?** - El tamaño, puede verse condicionado por el de los componentes que contenga las muestras, requiriéndose que las probetas sean de tamaño 10 veces superior al mayor de ellos.
- **¿Qué forma deben tener las probetas?** – La forma es siempre regular y en algunos casos está condicionada por la valoración de los daños.

Normalmente se preparan entre 3 y 5 cubos, de 5 cm de arista, por tipo rocoso homogéneo y ensayo a realizar (*RILEM, 1980*).

Las probetas se preparan por corte de sierra y es preciso eliminar todas las irregularidades que pueda presentar la superficie. Tras el corte, se deben limpiar todas las caras con agua abundante, orientarlas en relación con la estratificación o cualquier otra anisotropía que puedan presentar y numerarlas para su posterior identificación. A continuación se muestra como quedarían, preparadas, las probetas para su posterior estudio.



*Figura 12. Probetas preparadas para su estudio.*

Antes de comenzar los ensayos, y de acuerdo con la valoración de los daños, deben realizarse las siguientes operaciones:

- I) Observar detalladamente la superficie de las probetas.
- II) Registrar su aspecto mediante fotografía.
- III) Determinar el peso seco inicial con una precisión igual o mayor de 0,01 gramos.
- IV) Determinar las propiedades no destructivas previstas en la evaluación de los daños.

#### 2.6.4. Procedimiento experimental

Los ensayos de envejecimiento artificial acelerado se han agrupado, de acuerdo con el procedimiento experimental a realizar, en tres subgrupos:

- **Ensayos básicos o elementales:** son los más sencillos y utilizados
- **Ensayos en atmósferas contaminadas:** precisas de cámaras especiales.
- **Otros ensayos:** bien sean de uso específico o ensayos combinados.
- **Ensayos básicos**

En los ensayos básicos se consideran una serie de sencillos ensayos de laboratorio en cada uno de los cuales se selecciona un factor ambiental de alteración, incrementándose su actuación sobre los materiales de acuerdo con la repetición cíclica de un proceso normalizado.

Todos ellos tienen en común que son ensayos selectivos, acelerados, normalizados y prácticos:

- **Selectivos**, ya que en cada uno de ellos se considera un factor de alteración (agua, hielo, sales...).
- **Acelerados**, puesto que consisten en la repetición cíclicos de un proceso llevado a condiciones extremas en cortos periodos de tiempo.
- **Normalizados**, para que los resultados obtenidos sean comparables. Actualmente, existen distintas normas y recomendaciones (RILEM, UNE-EN, ASTM, DIN, CNR...) y no siempre en ellas se contemplan todas las variables que afectan al ensayo.
- **Prácticos**, ya que el procedimiento experimental propuesto en cada caso intenta ser sencillo, económico y suficientemente preciso.

Atendiendo a los principales agentes de alteración (agua, temperatura, hielo y sales solubles), los principales ensayos dentro de este apartado son los siguientes:

#### Ensayos termohídricos

Estos ensayos tienen en cuenta la acción conjunta del agua y la temperatura sobre los materiales, simulando los cambios periódicos a que se ven sometidos como consecuencia de la alternancia de días secos, lluviosos, fríos y cálidos. Los daños son atribuidos a la acción disgregadora y disolvente del agua, la cual se ve potenciada por la temperatura. Son ensayos sencillos y poco agresivos, por lo que se utilizan poco. Entre ellos se encuentran ciclos de humedad-sequedad potenciando la acción del agua, ciclos de calentamiento-enfriamiento, en el cual, se potencia la acción de la temperatura.

El procedimiento experimental de los **ciclos de humedad-sequedad** consta de ciclos de 35 horas, con dos etapas: inmersión y secado. La primera etapa consiste en sumergir las probetas totalmente en agua a temperatura ambiente durante 16 horas, el secado se realiza en un horno entre 60° - 105° C durante 6 horas, dejándose enfriar las dos horas restantes para evitar choques térmicos (*Alonso, 1986*): el número de ciclos a efectuar es normalmente elevado (superior a 50). La norma (*ASTM D 5313-04*) indica unos tiempos

mínimos de 12 horas de inmersión y 6 horas de secado (entre 60 y 70 °C) y manda realizar 80 ciclos. Dado que el secado se realiza en un horno a alta temperatura, el tiempo de inmersión debe ser mucho mayor que el de secado para que el movimiento de agua por ciclo en el seno del material sea elevado. La principal variable que afecta a la agresividad del ensayo es la temperatura de secado (Alonso, 1986).

Por otro lado en los **ciclos de calentamiento-enfriamiento** se tiene un procedimiento experimental el cual consta de ciclos de 24 horas con dos etapas: una primera consiste en un calentamiento en horno y, otra segunda, consistente en un enfriamiento en agua. La norma para piedra (UNE-EN 14066:2013) (choque térmico) indica calentar a 105 °C, durante 18 horas, y sumergirlas en agua a 20 °C durante 6 horas; en este caso las probetas se introducen calientes en el agua y sufren un brusco enfriamiento. La norma propone realizar 20 ciclos.

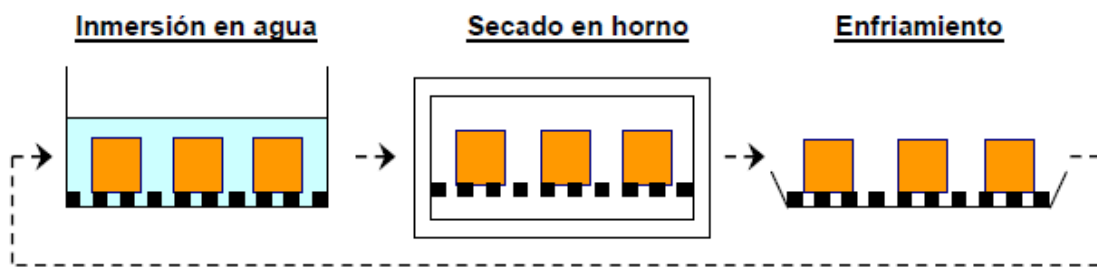


Figura 13. Ensayos termohídricos.

Con frecuencia tras la realización de estos tipos de ensayos no se observan daños en la superficie de los materiales de construcción, en caso contrario se considera que el material es poco apto para tal fin. En calizas y dolomías se ha detectado pérdida de resistencia mecánica (Alonso, 1986).

#### Ciclos de hielo-deshielo

Mediante este ensayo se analiza el efecto de las heladas sobre los materiales cuando están embebidos en agua, hecho bastante frecuente en ambientes fríos y húmedos. Los daños se atribuyen principalmente a la acción mecánica del hielo, consecuencia del incremento del volumen por la transformación del agua en hielo, dentro de las reducidas dimensiones del sistema poroso.

El procedimiento experimental consiste en la realización de ciclos de 24 horas, con dos etapas: congelación y descongelación. Previamente las probetas se embeben de agua

por inmersión a presión atmosférica durante 48 horas. La congelación se realiza normalmente a  $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$  y se mantienen 8 horas. La descongelación tiene lugar a temperatura ambiente durante las 16 horas restantes, siempre con las probetas totalmente sumergidas en agua para mantenerlas saturadas. El número de ciclos a efectuar es normalmente elevado (superior a 25). La variable más importante en cuanto a la agresividad del ensayo es el grado de humedad del material, tanto en términos absolutos (contenido en agua) como relativos (grado de saturación). Cuando el grado de saturación supera el 85% los materiales suelen ser heladizos.

La norma (*UNE-EN 77218:2000*) para piezas silicocalcáreas manda congelar a  $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$  durante 6 horas, descongelar en agua a  $20\text{ }^{\circ}\text{C}$  durante al menos 1 hora y realizar 50 ciclos. Por otro lado, la norma (*ASTMD 5312-04*) indica congelar a  $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$  durante al menos 12 horas y descongelar a  $32\text{ }^{\circ}\text{C}$  entre 8 y 12 horas. También se realizan ensayos con etapas de congelación y descongelación de 3 horas (4 ciclos al día) en cámaras climáticas; en este caso es recomendable utilizar probetas más pequeñas y poner la base de las probetas en contacto con agua, para que ésta sea absorbida por capilaridad durante el deshielo y se mantenga la saturación.

En general los daños son debidos mayoritariamente a procesos de fisuración, dando como resultado la fragmentación y rotura del material. Las rocas de elevada porosidad tienen con frecuencia grandes poros y sistemas porosos bien comunicados, y por ello su comportamiento frente a las heladas suelen ser bueno; no obstante, calizas y dolomías en las que no se observan ningún cambio en el aspecto de su superficie tras el ensayo, presentan relevantes pérdidas de resistencia mecánica. (*Alonso, 1986*)

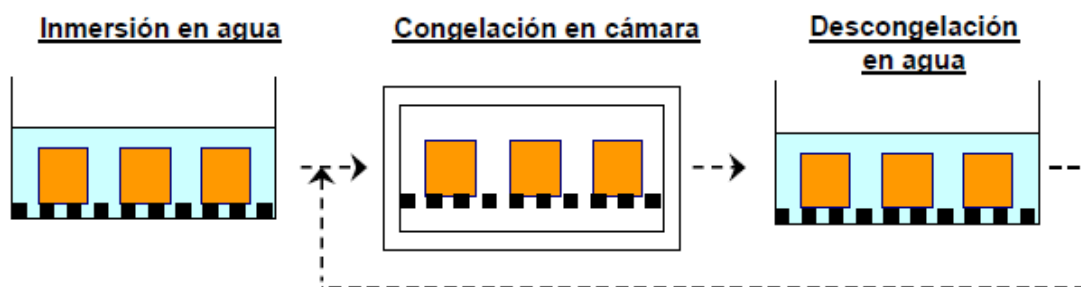


Figura 14. Ensayos de heladicidad.

### Ciclos de cristalización de sales ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ )

Este ensayo analiza el efecto de las sales solubles, las cuales impregnan los materiales, sobre todo los situados en la parte baja de los edificios. Debido a las variaciones de humedad, las sales cristalizan periódicamente resultando muy dañinas para la piedra. Los daños se atribuyen al incremento de volumen debido a los procesos de cristalización y en especial a los de hidratación de las sales, sobre todo cuando dichos procesos tienen lugar en el interior de los poros, por tanto su acción es esencialmente mecánica. Se trata de un ensayo muy agresivo, cuyos factores y efectos sobre los materiales son bien conocidos (*Price, 1978; Alonso et al, 1987*) y que también están ampliamente normalizado (*RILEM, 1980 (V-1, V-2), DIN 52111:1990, UNE-EN 12370:1999*).

El procedimiento experimental es cíclico, con ciclos de 24 horas y constan de tres etapas: inmersión, secado y enfriamiento. Previamente debe prepararse una solución acuosa de sulfato sódico decahidratado al 14 %. La inmersión de las probetas en la solución salina tiene lugar a temperatura ambiente durante 4 horas, el secado se realiza en un horno, a unos 60 – 105 °C, durante 16 horas, finalmente se dejan enfriar las 4 horas restantes. Finalizados los ciclos deben eliminarse las sales por sucesivos lavados. Dada la agresividad del ensayo el número de los ciclos a realizar es pequeño, ya que alrededor de 10 ciclos suelen producir daños en la mayoría de los materiales porosos. La principal variable que afecta al ensayo es la temperatura de secado, ya que cuando es elevada la sal precipita en el interior del material, generando daños mucho mayores que si el secado es lento y la sal depositada en superficie provocando las temidas eflorescencias. Otra variación que puede presentar este ensayo es que las probetas, en vez de sumergirse totalmente en la solución salina, absorban dicha solución más lentamente por capilaridad (*RILEM, 1980 V-2*).

La norma para piedra natural (*UNE-EN 12370:1999*) establece tiempos ligeramente diferentes para las distintas etapas: las probetas se sumergen totalmente en la solución a temperatura ambiente durante 2 horas, se secan en un horno a 105 °C en un ambiente húmedo durante al menos 16 horas y se dejan enfriar a temperatura ambiente durante otras 2 horas. Dicha norma indica que deben de realizarse 15 ciclos, la solución salina ha de renovarse cada ciclo y debe mantenerse cubierta para evitar la evaporación. Dado que la diferencia en el tiempo de inmersión es pequeña, no se considera un factor que influya en los resultados (*Price, 1978; Alonso et al, 1987*).

Los materiales porosos se ven muy afectados por este ensayo, en generar al aumentar la porosidad y al disminuir el grado de comunicación entre los poros aumentan los daños generales manifestándose como pérdidas de material. En algunas calizas y dolomías porosas, a pesar de los daños en la superficie, no se ha detectado pérdida de resistencia (Alonso, 1986).

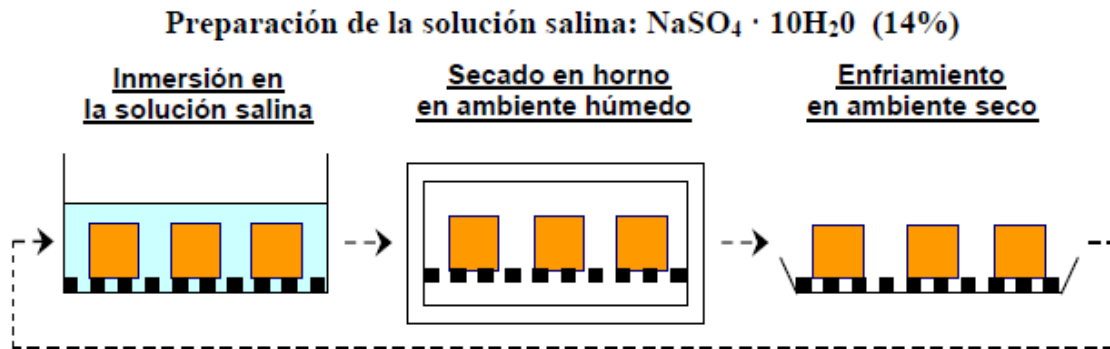


Figura 15. Ensayos de cristalización de sales.

- Ensayos en atmósferas contaminadas

Este tipo de ensayos simulan atmósferas propias de ambientes contaminados; requiriendo para su realización cámaras especiales (UNE-EN 60068-1:1997). Suelen ser ensayos acelerados, donde las condiciones ambientales a las que son sometidos las probetas objeto de estudio están controladas por dichas cámaras, siendo estas condiciones mucho más agresivas que las reales.

Los ensayos más normalizados y usados para materiales pétreos son los de niebla ácida y niebla salada, los cuales se van a explicar a continuación.

- Niebla ácida ( $\text{SO}_2$ )

Los ensayos de niebla ácida se asientan en el efecto que tiene la contaminación que presentan las zonas urbanas o industriales junto a elevados contenidos de humedad sobre los materiales de edificación. Los daños son atribuidos a la reacción del dióxido de azufre atmosférico con los componentes carbonatados, dando lugar a la formación de cristales de yeso y a diversos tipos de alteración tales como costras, disgregaciones, etc.

La norma (DIN 50018:1997) conocida como “**ataque con dióxido de azufre en atmósfera saturada en vapor de agua**” corresponde a un ensayo clásico, el cual consta de una cámara especial llamada Kesternich de 300 litros de capacidad. Como se puede

observar en la figura 16, dicha cámara consta de un termostato, un depósito con agua en la parte inferior y un depósito en el que se determina la cantidad de gas introducido en la cámara.



*Figura 16. Cámara climática.*

El procedimiento experimental consiste en un proceso cíclico, con dos etapas, ataque y secado, y admite dos grados de libertad severidad:

- **Ataque.** Consiste en introducir el volumen del gas prefijado en la cámara y mantener el interior saturado en vapor de agua introduciendo 2 litros de agua destilada a 40 °C en su parte inferior. El proceso se debe mantener durante 8 horas.
- **Secado.** Seguidamente se realiza el secado durante un periodo de 16 horas (cerrando el ciclo de las 24 horas). Las condiciones ambientales críticas para realizar esta etapa son de 20 °C y una humedad relativa del 75%.

La norma para piedra natural (*UNE-EN 13919:2003*) propone otro ensayo denominado “**resistencia al envejecimiento por acción del SO<sub>2</sub> en presencia de humedad**”. El ensayo consiste en preparar una solución de ácido sulfuroso en agua (al 5 – 6 % en masa de SO<sub>2</sub>), en la cual se sumergen las probetas, quedando por encima unos 10 cm de solución ácida a 20 °C durante 21 días en un recipiente hermético. Pasado el tiempo se dejan secar hasta conseguir un peso seco constante. Se admiten dos grados de severidad:

- **Alto.** 500 ml de H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> en 150 ml de agua destilada.
- **Bajo.** 150 ml de H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> en 500 ml de agua destilada.



### Niebla salina (NaCl)

En el caso de ensayos con niebla salina se estudia el efecto de los aerosoles salinos generados mayoritariamente en ambientes marinos, en ocasiones también en ambientes urbanos, donde la sal se utiliza para prevenir las heladas, o industriales, y afectan sobre todo a los materiales situados en zonas costeras. Se trata de un ensayo menos agresivo que el descrito anteriormente en donde los daños que ocasiona se atribuyen a la acción mecánica de la sal durante el proceso de cristalización.

Tiempo atrás, el ensayo estaba diseñado para materiales no pétreos según las normas: (*ASTM B-117-90*, *DIN 50021:1998* y *UNE 60068-2-52:1999*); pero en la actualidad se ha normalizado para la piedra natural según la norma (*UNE-EN 14147:2004*).

El ensayo común, normas (*ASTM 117-90* y *UNE 60068-2-11:2000*), precisa una cámara con control automático capaz de mantener constante la temperatura, una cabeza nebulizadora, un depósito para la solución salina, un sistema de aire comprimido que la impulse y un soporte para colocar las probetas con una inclinación de 15 a 30 ° de la vertical (*Figura 16*). La solución salina utilizada es el cloruro sódico al 5% en agua destilada. El ensayo consiste en exponer las probetas a la niebla de forma continua, manteniendo constante la temperatura a 35 °C, la cantidad de niebla presente por unidad de tiempo, su concentración de sales y su pH entre 6,5 y 7,2. La duración del ensayo suele estar entre 16 horas y 4 semanas.

La norma para piedra natural (*UNE-EN 14147:2004*) utiliza como solución salina cloruro sódico al 10% en agua destilada, el ensayo es cíclico y consta de dos etapas:

- **Expansión.** Se realiza en la cámara de niebla salina a unos 35 °C, manteniendo la nebulización 4 horas.
- **Secado.** Se realiza con la cámara abierta, sin nebulización, a 35 °C durante 8 horas.

En ocasiones, se realizan ciclos duplicando los tiempos de nebulización y secado para que la duración del ciclo sea de 24 horas. En la norma, se contemplan dos opciones: una realizar 60 ciclos o, dos, parar cuando dos muestras se desintegren o agrieten totalmente, realizándose cada 15 ciclos una inspección visual.

La norma (*UNE 60068-52:1999*) corresponde, también, a un ensayo cíclico con ciclos más complejos. La nebulización dura 2 horas, a continuación se almacenan en una cámara

de humedad, con una humedad relativa del 93 % a 40 °C durante 22 horas y tras 4 de estos ciclos se mantienen en ambiente normal al 50 % de humedad relativa a 23 °C otros 3 días. Por otro lado, la norma considera distintos grados de severidad, incluyendo desde un ensayo de 3 días (un ciclo diario) hasta ensayos de 32 a 56 días haciendo entre 4 a 8 ciclos semanales. La evolución de los daños debe contemplar primero el depósito de sales finalizado el ensayo; después estas deben eliminarse por lavado introduciendo las probetas 5 minutos en agua corriente y aclarándolas en agua destilada. A continuación se seca el material en una estufa durante una hora a 55 °C y se deja enfriar un par de horas para, finalmente, compararlas con el estado inicial.

#### Atmósferas controladas

El objetivo de estos ensayos es estudiar el efecto de los diferentes gases contaminantes, tales como SO<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>, etc., típicos de atmósferas urbanas e industriales, en distintas condiciones de humedad, temperatura y concentración de contaminantes.

El ensayo consiste en exponer las probetas a un ambiente contaminado de forma continua, con unas condiciones de humedad y temperatura en la cámara climática prefijadas, así como, también prefijadas, la concentración de gas contaminante en la unidad auxiliar.

Este tipo de análisis precisa de cámaras climáticas especiales, en las que en su interior tienen una célula estanca donde se sitúan los gases contaminantes. La cámara climática permite controlar la humedad y temperatura. Una unidad auxiliar mantiene constante la concentración del gas en la célula, renovando continuamente el aire contaminante que hay en su interior. La concentración con la que se suele trabajar en este tipo de cámaras está por encima de los valores presentes en ambientes naturales.



Figura 17. Cámara climática junto a la unidad de dosificación del gas.

- Otros ensayos

Existen otros tipos de ensayos de durabilidad que atienden a otros factores de alteración como lluvia ácida, ataque químico, radiación, desmoronamiento, etc., o ensayos combinados en los que intervienen varios factores de forma simultanea o consecutiva. Todos ellos, se tratan de un grupo de ensayos pocos usados y de los cuales se hablan a continuación:

- Ataque por soluciones ácidas (lluvia ácida)

Se trata de simples aproximaciones al efecto de la lluvia ácida, en los que los resultados obtenidos varían mucho. En los ensayos de este tipo se considera el efecto de la lluvia ácida sobre los materiales. En ausencia de contaminación el agua de lluvia tiene alrededor del 5,6 de pH, valores inferiores son propios de lluvia ácida. La acción de la lluvia ácida sobre los materiales pétreos es esencialmente química, afectando sobre todo a las rocas carbonatadas que sufren procesos de disolución y en menor medida a los minerales de hierro con procesos de oxidación.

Los ensayos más sencillos y utilizados son los **ensayos cíclicos de humedad-sequedad** sustituyendo el agua por una solución ácida diluida, tales como: ácido acético, clorhídrico, nítrico, sulfúrico, etc., con pH entre 5 y 3.

Hay otros ensayos usados con frecuencia basados en someter las probetas a un **goteo continuo** o cíclico con la solución ácida. También se realizan los **ensayos de**

**nebulización** en los cuales se pulveriza la solución ácida sobre las probetas varias veces al día, manteniendo constante humedad y temperatura.

#### Ataque por productos químicos (resistencia química)

Consiste en valorar la alteración que se produce cuando distintos productos agresivos (ácidos y básicos) están en contacto con el material de forma prolongada. Se denominan determinación de la resistencia química y están normalizados por las normas: (*UNE-EN 1417-10:2012, UNE-EN ISO 10545-13:1998*).

La norma (*UNE-EN 1417-10:2012*) para piedra aglomerada utiliza como reactivos ácido clorhídrico al 50 % v/v e hidróxido sódico al 50 % v/v. El ensayo consiste en mantener unos 10-15 ml de disolución en contacto con el material, sobre un área limitada mediante un anillo de contención y durante un tiempo determinado (de 1 a 8 horas) a 23 °C. La valoración de los resultados se basa en los cambios detectados a simple vista sobre la superficie.

#### Exposición a radiaciones ultravioletas

Dicho ensayo se usa para valorar las modificaciones cromáticas producidas en los materiales por efecto de la insolación. En materiales pétreos el efecto de esta radiación suele ser despreciable, y su mayor interés se presenta cuando dichos materiales están sometidos a tratamientos de conservación, usando consolidantes o hidrofugantes, en los que suelen usarse productos silicoorgánicos. En algunos casos, también puede ser relevante su acción por inhibir el desarrollo de organismos.

El ensayo más simple consiste en exponer las probetas a la radiación de forma continua durante un determinado periodo de tiempo. La fuente de radiación es una lámpara fluorescente de vapor de mercurio de baja presión. Las probetas se sitúan a 40 cm de la fuente y se mantienen en condiciones ambientales estables: 25 °C y al 75% de humedad relativa. Es aconsejable dejar cubierta una parte de la probeta para utilizarla después como referencia de color. Por otro lado, existen ensayos cíclicos más complejos en los que se combinan o alternan radiaciones, humedad y temperatura, con periodos de pulverización de agua y condensación con la luz apagada (*UNE-EN ISO 4892-3:2006*). (*WOM, Vale y Martín, 1985*)

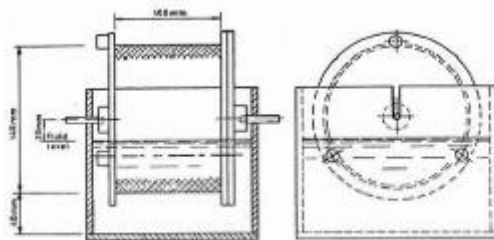
### ✚ Ensayo de desmoronamiento (“slake-durability”)

Este tipo de ensayo es usado para determinar la resistencia de los materiales rocosos al deterioro por abrasión en estado húmedo. La durabilidad de los materiales, en este ensayo, depende de la naturaleza de los minerales y de su proporción.

De acuerdo con la norma (*ISRM, 1979*) el ensayo requiere un aparato especial formado por un tambor perforado, con una luz de malla de 2 mm, un depósito donde se coloca el tambor con agua hasta un cierto nivel y un motor que hace girar el tambor. (*Figura 18*). Para el ensayo se necesitan 10 trozos de probetas cortados en redondo y de unos 50g. El procedimiento experimental es cíclico; se recomiendan dos ciclos y cada uno consta de dos etapas:

- **Abrasión.** Se sumergen parcialmente las probetas en agua y se mantienen diez minutos mientras gira el tambor.
- **Secado.** Se realiza en un horno a 105 °C.

Por otro lado, existe un ensayo similar usado para determinar la resistencia al desgaste de los áridos y se encuentra normalizado por la norma (*UNE-EN 1097-1:2011*) “micro-deval”.



*Figura 18. Características del equipo utilizado en el ensayo de desmoronamiento (ISRM).*

### ✚ Ensayos combinados

Este tipo de ensayos son más complejos que los descritos anteriormente, ya que intervienen de forma simultánea o consecutiva varios factores de alteración. Casi siempre se tratan de ensayos diseñados para estudios específicos, donde se simulan los factores de alteración que actúan en un determinado ambiente.

Con frecuencia se tratan de ensayos cíclicos, con ciclos en los que van sucediendo las distintas etapas a lo largo de varios días. Habitualmente, el proceso experimental se

realiza de forma automática, usándose cámaras diseñadas concretamente para la realización de dicho ensayo.

#### 2.6.5. Valoración de resultados

Una vez finalizado los ensayos de durabilidad hay que valorar, de la forma más objetiva posible, la degradación que presentan las probetas. Para ello, los distintos procedimientos y normar de ensayo proponen diferentes criterios; estos se pueden clasificar en tres grupos:

- I. Observación de la superficie.
- II. Pérdida de peso de las probetas.
- III. Variación de propiedades físicas.

La mayoría de las normas solo consideran los dos primeros grupos. A continuación se van a estudiar dichos grupos.

- **Observación de la superficie y cuantificación de propiedades de superficie**

Es de gran interés el examen visual de los daños, ya que habitualmente en la superficie de los materiales es donde se produce mayor alteración, distinguiéndose: variaciones de color y brillo, formación de fisuras y pérdida de material. Para efectuar las comparaciones, además de las observaciones, imágenes y medidas realizadas sobre las mismas probetas que se van a ensayar, las normas mandan conservar probetas sin ensayar llamadas “**lotes de control**”.

El cambio de color puede afectar por igual a toda la superficie o ser selectivo de algunas zonas o componentes, generando manchas en el material y puede determinarse de forma semicuantitativa por comparación con cartas de colores, denominándose: “**Munsell color charts**”, o cuantificarse con colorímetros o espectrofotómetros. La norma (UNE-EN 15886:2011) indica cómo medir el color de las superficies y determinar las diferencias totales de color. Por otro lado, el cambio de brillo afecta especialmente a las superficies pulidas.

Además de aparecer en la superficie cambios cromáticos, se pueden observar otros cambios en el aspecto de diverso origen, conllevando cambios de rugosidad. Así mismo, la probeta puede sufrir tanto pérdida o aporte de material. También puede formarse fisuras

y producirse la fragmentación y rotura de las probetas. (Alonso *et al*, 2013). Dichos cambios pueden producirse a diferentes escalas, por lo que es necesario el uso de diferentes objetos de observación tales como: lupa, simple vista, microscopia electrónica, etc.

Para detectar variaciones en el material de las probetas es necesario realizar un análisis comparativo de probetas ensayadas y sin ensayar, así como de una misma zona antes y después de los ensayos. En este sentido, la norma (UNE-EN 12371:2011) define una escala de daños para la acción del hielo y los cuantifica con un índice de deterioro, y la norma (UNE-EN 16140:2011) establece otra escala para evaluar las oxidaciones producidas por los cambios térmicos.

- **Pérdida de peso**

Se trata de un ensayo fácil de cuantificar, por lo que casi siempre se contempla este criterio de valoración. No obstante, debe tenerse en cuenta que los materiales pueden presentar diferentes tipos de deterioro que pueden implicar o no pérdida de materia; por lo que dicho parámetro debe ir siempre acompañado de la descripción de los daños para su correcta valoración. En general, este parámetro es más adecuado en materiales y ensayos que favorezcan los procesos de disgregación. La pérdida de peso se determina normalmente al final del ensayo, a partir del peso seco final de las probetas (haciendo una comparativa entre el peso seco inicial y final).

- **Variación de propiedades físicas**

Los cambios producidos en el interior de los materiales, pueden ser cuantificados comparando los valores de determinadas propiedades físicas en probetas sin ensayar y ensayadas.

A la hora de hablar de la durabilidad, la porosidad es sin duda la propiedad más importante. Los parámetros más usados son: el volumen de poros y el tamaño de los poros; no obstante, sus variaciones tras los ensayos suelen ser demasiado pequeñas y los errores que acompañan a su determinación hacen que con frecuencia sean poco significativas.

Por otro lado, dadas la relación con la porosidad y con la relevancia del agua en la alteración de las rocas, las propiedades hídricas tienen gran interés en la evaluación de la durabilidad, aunque son parámetros poco usados. En este sentido cabe destacar la

capilaridad (Figura 19), por tratarse de un ensayo sencillo de realizar y que guarda relación con la cantidad y el tamaño de los poros. También tiene interés la higroscopicidad y la permeabilidad al vapor de agua.

Además, se expone otra de las propiedades que son poco usadas debido a su carácter destructivo: las propiedades mecánicas. Son indicativas de la coherencia interna de los materiales y presentan interés en determinados usos y aplicaciones.

Por último, hay otras propiedades más usadas dado su carácter no destructivo: las llamadas propiedades dinámicas. El parámetro determinado suele ser la velocidad de propagación de ondas.

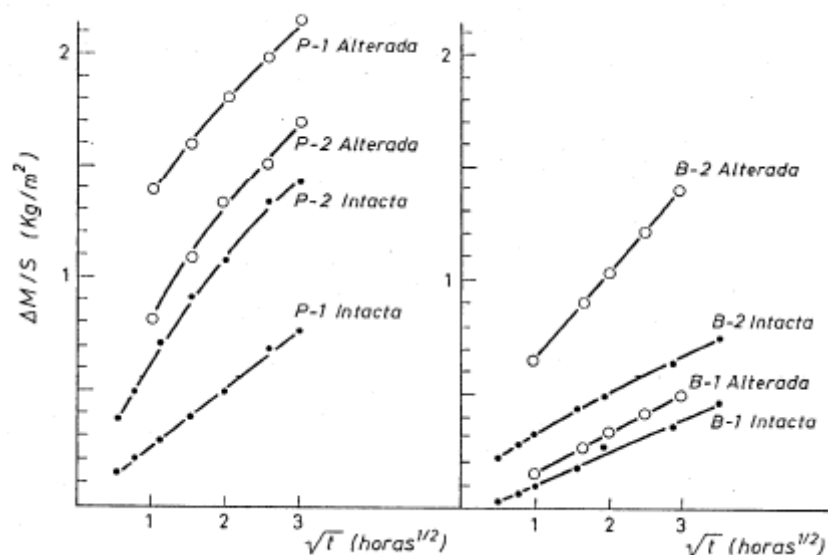


Figura 19. Curvas de absorción capilar previas y posteriores a los ciclos de humedad-sequedad en calizas (P1 y P2) y dolomías (B1 y B2).

## 2.6.6. Consideraciones finales

Para acabar este capítulo, hay que aclarar que los ensayos de durabilidad suponen únicamente una aproximación a la realidad; por lo que hay que tener cautela en la extrapolación de los resultados. En concreto, los ensayos de envejecimiento artificial acelerado presentan una serie de limitaciones (UNE 21335:1976):

- Imposibilidad de determinar la durabilidad a partir de un único ensayo o de un número pequeño de estos. Los más difíciles de determinar son los ensayos de carácter general.



- Los ensayos en laboratorio no recogen todos los factores ambientales que actúan en el entorno natural del monumento objeto de estudio.
- La intensidad de los factores de alteración es excesivamente superior a la habitual en la naturaleza y el tiempo de duración de los ensayos es excesivamente corto.
- El tamaño de las probetas es muy pequeño comparado con los sillares de un edificio o las losetas de revestimiento, y el efecto escala puede afectar gravemente a los resultados.
- Debe tenerse en cuenta la influencia que existe entre distintos materiales cuando están en contacto entre sí.

Por el contrario y teniendo en cuenta estas limitaciones, hay que decir que los ensayos de durabilidad son útiles y necesarios para evaluar la calidad de los materiales, destacando los siguientes aspectos:

- Un material de mejor calidad dará mejores resultados en los ensayos que el de menor calidad.
- Su mayor interés se presenta en términos relativos, para evaluar el comportamiento diferencial de distintos materiales frente a agentes de alteración concretos.
- Pueden adaptarse a diferentes climas o ambientes.

Las normas deben considerar todos los factores que puedan influir en el resultado, indicando de forma precisa todas las características del ensayo. No obstante, deben evitarse procedimientos complicados, así como condiciones de ensayo que requieran rangos de variación muy estrechos, cuando no sea estrictamente necesario.



### 3. ESTUDIO EXPERIMENTAL

### 3.1. Introducción

A fin de mejorar el comportamiento de la calcarenita, piedra empleada como material pétreo de numerosos edificios del Patrimonio Histórico Andaluz, frente a los diferentes agentes externos y medioambientales a los que se expone en la actualidad se le han aplicado diversos tratamientos de consolidación.

Gracias a la penetración profundamente que experimentan los consolidantes en la piedra, se mejora la cohesión interna de la misma y la adhesión entre las partes dañadas y aquellas no alteradas. Por ello, como bien se ha dicho en el capítulo anterior, la finalidad de los consolidantes aplicados radica mejorar las características mecánicas del material y reducir la porosidad del mismo.

Razón por la que para comprobar la eficacia de los consolidantes empleados se comparan las propiedades físicas de la piedra antes, tras el tratamiento y después de haber mojado la piedra. Además se realizan diversos estudios como los de capilaridad por absorción, conectividad, tiempo de secado al aire libre y peeling test. Finalmente se expone la piedra a un ensayo de alteración acelerado.

En este capítulo se describe la piedra objeto de estudio, así como, los diferentes tratamientos de consolidación usados. Además, se exponen los diferentes métodos empleados para el análisis de su eficacia.

## 3.2. Materiales

Este apartado se subdivide en dos grupos. En primer lugar se habla de la piedra objeto de estudio en este proyecto: la calcarenita. En segundo lugar, y no menos importante, se describen los diferentes tratamientos de consolidación aplicados en dicha piedra.

### 3.2.1. Descripción de la piedra del Puerto de Santa María

Las rocas sedimentarias son las que se han producido como consecuencia de fenómenos de alteración, transporte y sedimentación sobre cualquier tipo de roca anterior, por lo tanto los minerales que las componen pueden ser los mismo que existían en la roca anterior después de haber sufrido disgregación física, transporte y sedimentación, o bien pueden ser minerales formados por alteración química de otras rocas preexistentes, que son los que se denominan minerales de alteración.

La división fundamental de las rocas sedimentarias se hace teniendo en cuenta la forma predominante de producirse el depósito o sedimento en: detríticas, químicas y orgánicas. Sin embargo, es tan corriente la coexistencia de dos o más de las causas que producen sedimentación, que desde el punto de vista práctico se clasifican en dos: rocas sedimentarias detríticas y rocas organoquímicas.

La roca objeto de estudio en este proyecto se considera una roca sedimentaria detrítica. En el estudio de este tipo de rocas tienen gran importancia el tamaño y la forma de los granos que las componen y la composición mineral de éstos. Los minerales difícilmente alterables, de gran dureza y estabilidad química son capaces de recorrer grandes distancias en el proceso de transporte sin destruirse, por lo que es frecuente encontrarlos en forma de granos pequeños y redondeados formando rocas sedimentarias a gran distancia del punto en el que se produjo la disgregación física. Si se produce la sedimentación después de un corto recorrido la forma de los granos será angulosa y su tamaño no habrá disminuido sensiblemente.

Por el contrario, los minerales fácilmente alterables únicamente aparecen formando rocas sedimentarias detríticas en puntos próximos al lugar de disgregación física y con granos angulosos, ya que los transportes que redondean las aristas los hacen desaparecer.

Una vez formado el depósito, los distintos grados de cohesión determinan diferentes rocas sedimentarias. La consolidación se produce por alguna de las siguientes causas:

- Porque entre las partículas sedimentadas detríticamente hayan minerales aglomerantes.
- Porque simultánea o posterior a la sedimentación, un precipitado químico actúe como cemento.

Dentro de estas rocas detríticas se encuentra la calcarenita; roca empleada principalmente en la industria de la construcción, en la fabricación de cemento, en siderurgia, manufacturas de vidrios e industria química.

Las probetas a estudio, como bien se ha dicho en capítulos anteriores, son de calcarenita procedente de la cantera del Cerro de San Cristóbal del Puerto de Santa María; concretamente es una biocalcarenita con cemento carbonatado tipo esparítico. Generalmente presentan una gran heterometría de granos, un alto contenido en microfacies bentónicas y una fracturación muy abundante.



*Figura 20. Calcarenita bioclástica.*

La calcarenita bioclástica de esta cantera presenta un color beige (cremoso claro) y grises, con una elevada porosidad comprendida entre el 31 – 39 % y una estructura homogénea. Además, es una piedra blanda y deleznable, razón por la que los granos pueden llegar a separarse por simple fricción (Villegas, 1997).

Tras un análisis de Difracción de Rayos X, realizado en otro estudio (Villegas, 2012), se llegó a conocer los principales constituyentes de la calcarenita:

- El 70% de la composición está formada por la calcita ( $\text{CaCO}_3$ )
- El 30% de la misma por cuarzo ( $\text{SiO}_2$ )

Además, tras el estudio por Microscopía Óptica se llegó a conocer su constitución formada por:

- El 65 % del total de los componentes son aloquímicos y bioclastos (conchas de lamelibranquios, briozoos, equinodermos, algas, etc.)
- El 30 % corresponde a terrígenos, cuarzos en su totalidad.
- El 5 % restante corresponde a la matriz, de la que se puede decir que es bastante escasa o nula, y al cemento, que en este caso es carbonatado, microesparítico con morfologías de contacto.

A continuación, en la tabla 2, se va a exponer la composición química media de la calcarenita:

| COMPOSICIÓN QUÍMICA MEDIA (%) |       |      |                                |                                |                   |                  |       |
|-------------------------------|-------|------|--------------------------------|--------------------------------|-------------------|------------------|-------|
| SiO <sub>2</sub>              | CaO   | MgO  | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Na <sub>2</sub> O | K <sub>2</sub> O | P.C   |
| 12-53                         | 25-48 | 0,14 | 0,20                           | 0,12                           | 0,26              | 0,07             | 19-38 |

Tabla 2. Composición química de la Calcarenita.

Es una piedra equigranular, de tamaño de grano medio-grueso, es decir, de gran tamaño de poros por lo que predominan los microporos; por otro lado, los poros de tamaño medio son escasos y los microporos prácticamente inexistentes. (Villegas, 1997). En la tabla 3 se expone las características físico-mecánicas de la calcarenita.

| CARACTERÍSTICAS FÍSICO-MECÁNICAS |                         |                                      |
|----------------------------------|-------------------------|--------------------------------------|
| Densidad                         | (g/cm <sup>3</sup> )    | 1,46 - 1,72                          |
| Porosidad Hg                     | (%)                     | 29 (22% macroporos y 7 % microporos) |
| Porosidad H <sub>2</sub> O       | (%)                     | 32 – 39                              |
| V. Ultrasonido                   | (m/s)                   | 2500 ± 200                           |
| Resistencia a la compresión      | (kg/cm <sup>2</sup> )   | < 200                                |
| Resistencia a la carga puntual   | (kg/cm <sup>2</sup> )   | 4                                    |
| Dureza superficial               |                         | < 0                                  |
| Velocidad de absorción           | (g/cm <sup>3</sup> ·h)  | 0,28                                 |
| Velocidad de desorción           | (mg/cm <sup>2</sup> ·h) | 10                                   |

Tabla 3. Características físico-mecánicas de la calcarenita del Puerto de Santa María.

Como bien se ha dicho en capítulos anteriores, el uso de esta piedra se remonta a los años 1400 – 1500 cogiendo importancia al usarse como material de construcción en edificios históricos localizados en toda la provincia de Cadiz y Sevilla, destacando:

- **Jerez de la Frontera:** la iglesia de San Miguel, la Catedral y la Cartuja de la Defensa.
- **Sevilla:** la Cartuja de Santa María de las Cuevas, el Hospital de las Cinco Llagas, la Catedral, etc.



*Figura 21. Catedral e Iglesia de San Miguel de Jerez de la Frontera.*



*Figura 22. Cartuja de Jerez.*



*Figura 23. Cartuja de Santa María de las Cuevas de Sevilla.*





*Figura 24. Hospital de las Cinco Llagas y Catedral de Sevilla.*

### 3.2.2. Descripción de los tratamientos

Son varios los consolidantes estudiados durante la realización de este proyecto:

- Nanorestore
- Wacker OH
- Nanosílice
- Producto procedente de la UCA (Universidad de Cadiz)
- Tratamiento natural a través de bacterias.

Para el estudio de la eficacia de consolidación se recurre a la comparación de los efectos en la piedra con cada uno de los productos, bien aplicados conjuntamente, o bien, en algunos casos utilizados por separados. Estos tratamientos han sido seleccionados atendiendo a los resultados que se han obtenido en los estudios realizados con anterioridad.

A continuación se exponen las características de los tratamientos, así como los métodos de aplicación de los mismos.

- **Nanorestore** (*C.T.S. España, 2008*)

El nanorestore® se presenta como el consolidante compatible por excelencia para frescos y piedras de matriz carbonatada, estando constituidas por partículas de cal apagada con dimensiones en el dominio de los materiales nanoestructuradas dispersas en alcohol isopropílico.

El alcohol garantiza una óptima penetración en los materiales porosos (gracias a su baja tensión superficial) por succión capilar; y penetrando en la matriz porosa transporta detrás de sí las partículas nano-estructuradas que se insertan en los intersticios y en las porosidades a consolidar inmediatamente por debajo de la superficie.

Una vez transformado en carbonato de calcio por acción del anhídrido carbónico atmosférico, originan una red de micro-cristales de calcita que confieren a la obra nuevas y elevadas propiedades mecánicas sin introducir materiales extraños a la naturaleza química original de la obra. Los espesores de consolidación son estrechamente superficiales, del orden de algunos centenares de micrón.

#### Características Generales

A continuación, en la tabla 4, se exponen las características físico-químicas correspondientes a este producto:

| Características Químico – Físicas |                           |
|-----------------------------------|---------------------------|
| Aspecto                           | Líquido blanco opaco      |
| <b>Viscosidad a 25 °C</b>         | 2,75 cP                   |
| <b>Residuo seco</b>               | 0,5%                      |
| <b>Peso específico</b>            | ca. 0,8 g/cm <sup>3</sup> |

Tabla 4. Características Químico-Físicas del Nanorestore.

#### Precauciones de seguridad

Nanorestore® no presenta particulares peligros para los usuarios. En las aplicaciones a nebulización se recomienda la protección con máscara de los vapores de alcohol isopropílico y en ambientes muy cerrados es conveniente facilitar la dispersión de los vapores con aspiradores.

El producto es inflamable. Se manipula y almacena con las precauciones normales relativas a este tipo de producto.

#### Estabilidad y almacenamiento

Puede formarse sedimento sobre el fondo, se recomienda una vigorosa agitación manual antes del uso.

Las confecciones se deben mantener bien selladas y ausentes de aire y humedad. En estas condiciones tienen una vida media de 12 meses.

- **Wacker OH** (Wacker 2014)

SILRES® BS OH 100 es un producto sin solvente y listo para usar para la consolidación de materiales de construcción.

Se basa en el silicato de etilo. Cuando se aplica penetra profundamente a través de los capilares en el material de construcción. El catalizador neutral promueve la reacción entre silicato de etilo y el agua de la humedad atmosférica o la humedad en los poros capilares. En este momento, se forma un aglutinante de gel de sílice semejante a un cristal. Por otro lado, el etanol del producto se evapora. Al cabo de dos semanas, y en unas condiciones estándar (20°C / 50% HR) se alcanza la dureza final; esto se produce cuando la mayoría del silicato de etilo ha sido convertido en gel de sílice.

El producto no contiene ningún tipo de aditivos hidrófobos tales como silanos o siloxanos. Antes de que se haya completado la reacción, la superficie tratada puede mostrar un ligero rechazo al agua, esto no quiere decir que sea repelente a la misma.

 **Características Generales**

Entre las características generales típicas, cabe destacar las mostradas en la tabla 5:

| Características Generales      |                      |                                |
|--------------------------------|----------------------|--------------------------------|
| Propiedades                    | Método de inspección | Valor                          |
| Densidad a 25 °C               | DIN 51757            | Aprox. 0,997 g/cm <sup>3</sup> |
| Punto de inflamabilidad        | ISO 2719             | 40 °C                          |
| Temperatura de ignición        | DIN 51794            | 230 °C                         |
| Contenido de silicato de etilo |                      | Aprox. 100 wt. %               |
| Color                          |                      | Incoloro a amarillento         |
| Catalizador                    |                      | Neutral                        |

Tabla 5. Características generales del Wacker OH.

 **Precauciones de seguridad** (Wacker, 2016)

El SILRES® BS OH 100 está considerado un producto inflamable con una cierta clasificación de la sustancia o de la mezcla. Esto se puede ver en la tabla 6 y 7:

| Clasificación de la mezcla |             |                   |          |
|----------------------------|-------------|-------------------|----------|
| Clases                     | Categoría   | Vía de exposición | H-Código |
| Líquidos inflamables       | Categoría 3 |                   | H226     |
| Toxicidad aguda            | Categoría 4 | Por inhalación    | H332     |
| Lesiones oculares          | Categoría 2 |                   | H319     |
| Toxicidad específica       | Categoría 3 |                   | H335     |

Tabla 6. Clasificación de las sustancias por peligrosidad. Wacker OH.

| Clasificación según código |                                      |
|----------------------------|--------------------------------------|
| H-Código                   | Indicaciones de peligro              |
| H226                       | Líquido y vapores inflamables        |
| H319                       | Provoca irritación ocular grave      |
| H332                       | Nocivo si se inhala                  |
| H335                       | Puede irritar las vías respiratorias |

Tabla 7. Clasificación según etiquetado. Wacker OH.

#### Estabilidad y almacenamiento (Wacker, 2016)

Para lograr una manipulación segura se debe tomar una serie de precauciones: los locales y puestos de trabajo deben tener una buena ventilación. Cuando se derrama esta sustancia aumenta el peligro de resbalar. Evitar la formación de aerosol. Se recomienda el uso de medidas de protección en caso de formación de aerosoles.

Otras de las indicaciones para la protección contra incendios y explosión son las siguientes: este producto puede liberar etanol. En recintos cerrados, los vapores pueden formar mezclas con el aire que en, presencia de fuentes de ignición, son susceptibles de provocar explosiones, incluso en depósitos vacíos sin limpiar. Mantener alejado de fuentes de ignición. No fumar. Tomar medidas contra las cargas electrostáticas. Refrescar con agua los envases expuestos al peligro.

Con respecto al almacenamiento, se debe conservar en lugares frescos y secos, protegiéndolo de la humedad y en un lugar bien ventilado.

- **Nanosílice**

Las partículas de nanosílice es un producto comercializado por la empresa Sigma-Aldrich con el nombre de Silicon dioxide – nanopowder, formado por partículas de sílice cuyo tamaño ronda los 10-20 nm. Tiene un 99,5% de pureza.

 **Características Generales (Sigma-Aldrich)**

En la tabla 8 se exponen las principales características de este producto, formado por nanopartículas de sílice:

| Características Generales    |                          |
|------------------------------|--------------------------|
| Propiedades                  | Valor                    |
| Color                        | blanco                   |
| Forma                        | Polvo                    |
| Tamaño de partículas         | 10-20 nm                 |
| ICP análisis                 | Mayoritariamente silicio |
| Pureza                       | 99,5%                    |
| Análisis de trazas metálicas | $\leq 5500$ ppm          |
| Peso molecular               | 60,08 g/mol              |
| Densidad                     | 2,2-2,6 g/ml a 25 °C     |
| Punto de fusión              | $>1600$ °C               |
| Punto de ebullición          | 2230 °C                  |
| Solubilidad en agua          | Insoluble                |

*Tabla 8. Características generales nanosílice.*

 **Precauciones de seguridad (Sigma-Aldrich, 2017)**

Este producto no se considera una sustancia o mezcla peligrosa de acuerdo con el Reglamento (CE) No. 1272/2008. No contiene componentes que se consideren que sean bioacumulativos y tóxicos persistentes (PBT) o muy bioacumulativos y muy persistentes (vPvB) a niveles del 0,1 % o superiores.

 **Estabilidad y almacenamiento (Sigma-Aldrich, 2017)**

Para lograr una manipulación segura se debe evitar el contacto con los ojos y la piel. Evítese la formación de polvo y aerosoles. Debe disponerse de una extracción adecuada en aquellos lugares en los que se forma polvo.

Con respecto al almacenamiento se debe realizar en un lugar fresco. El envase ha de permanecer herméticamente cerrado en un lugar seco y bien ventilado.

- **Producto procedente de la UCA**

Este tratamiento es fabricado en la Universidad de Cádiz por un grupo de investigadores con fines de restauración de patrimonio. No se ha proporcionado la composición del producto, que se cree que pertenece a la familia de los organosilícicos.

Cabe destacar que, a pesar de ser caracterizado por sus fabricantes como consolidante, tras realizar los diferentes ensayos con las muestras de piedra objeto de estudio, se ha llegado a la conclusión de que dicho tratamiento actúa también como un hidrofugante. Estos resultados se podrán comprobar en el siguiente capítulo titulado Resultados.

- **Tratamiento de biocarbonatación natural a través de bacterias** (*KBYO biological*)

El tratamiento de carbonatación a través de bacterias se basa en la aplicación de un medio de cultivo natural, sin aditivos ni conservantes, totalmente ecológico que sirve de alimento para un grupo de bacterias específicas que habitan en diversos tipos de piedra ornamental.

El producto consigue aumentar la actividad de dichas bacterias, de manera que se regenera de forma natural la piedra sin alterar el color ni la textura. La actividad metabólica de los microorganismos crea unas condiciones químicas favorables para la precipitación de un cemento natural de carbonato cálcico.

El producto de cultivo se debe conservar a una temperatura constante de 4 ° C hasta el momento de su aplicación. Una vez sacado del almacenamiento controlado, el producto debe ser aplicado antes de 24 horas a una temperatura de entre 18 ° C y 22 ° C. La variación de temperatura ambiente, acorta el tiempo de aplicación a un ritmo de 120 minutos por grado que supere esta temperatura, teniendo en cuenta que a partir de los 28 ° C el tiempo fuera de cámara aconsejado no supera las 3 horas.

Una vez fuera de cámara, el producto debe mantenerse en un espacio en el que no reciba la luz solar directamente, en el que la luz sea lo menor posible. Se aconseja el uso de neveras isotérmicas para su mejor conservación una vez fuera de cámara. No se debe utilizar nunca hielo seco o cualquier otro método para el mantenimiento fuera de cámara.

### 3.2.3. Modo de aplicación

Los tratamientos se aplican tanto de forma combinada como el propio producto por separado. Se ha realizado ocho combinaciones posibles, las cuales se exponen en la tabla 9:

| Combinación de tratamientos |                        |          |
|-----------------------------|------------------------|----------|
| Primer tratamiento          | Segundo tratamiento    | Probetas |
| -                           | Wacker OH              | 29 - 35  |
| Nanorestore                 | Wacker OH              | 1 – 7    |
| -                           | Waker OH + Nanosílice  | 50 – 56  |
| Nanorestore                 | Wacker OH + Nanosílice | 22 – 28  |
| -                           | UCA                    | 36 – 42  |
| Nanorestore                 | UCA                    | 8 – 14   |
| -                           | Bacterias              | 43 – 49  |
| Nanorestore                 | Bacterias              | 15 - 21  |

*Tabla 9. Combinación de tratamientos aplicados.*

Cada pareja permite comprobar el efecto del tratamiento previo con Nanorestore en el comportamiento de los otros 4 tratamientos o mezclas empleados.

La aplicación de los tratamientos es siempre la misma, menos en el caso de las bacterias. Ha de llevarse a cabo con brocha. Se aplica sobre siete muestras por cada grupo de tratamientos, además hay un grupo de probetas a las cuales no se le aplica ningún tratamiento, formando el denominado blanco. De dicha forma, se puede determinar si la aplicación de los tratamientos mejora las propiedades de las probetas respecto al blanco, además de, comparar los distintos tratamientos entre sí. La aplicación para todos ellos consiste en los siguientes pasos:

- En primer lugar se impregnan todas las muestras, con la ayuda de una brocha, con alcohol a 96° diluido en agua al 50 % en v/v. Con él se garantiza una óptima penetración en los materiales porosos (gracias a su baja tensión superficial) por succión capilar.

- A continuación se aplican los tratamientos por todas las caras de las muestras. Se repite el proceso 3 veces dejando un periodo de secado de 15 min, para poder empezar a aplicar la siguiente capa.

En el caso de las combinaciones de los tratamientos con el Nanorestore, se aplica en primer lugar el Nanorestore, dejando que el producto se seque durante 24 horas. Trascurrido ese periodo de tiempo, se puede aplicar el siguiente tratamiento.

Con respecto a la aplicación de las partículas de sílice, estas se han mezclado con la disolución de Wacker OH en una proporción de un 1,5 % en peso.

Una vez aplicados los tratamientos se van pesando a lo largo del tiempo, así se puede comprobar cuando se efectúa el secado de los mismo, así como el porcentaje en peso ganado en las muestras al haberle aplicado el producto.

La metodología de aplicación en el caso de las bacterias es por saturación de la piedra con el producto de cultivo, sin llegar al encharcamiento. Este proceso lo realizan en la universidad de Granada y consiste en una serie de pasos, los cuales se exponen a continuación (*KBYO Biological*):

- Primeramente se realiza una preparación previa de las zonas a tratar. Las muestras a consolidar deberán ser limpiadas y secadas previamente al tratamiento con el fin de facilitar la absorción por capilaridad del producto.
- Una vez aplicado el producto se procede a su cobertura mediante encapsulamiento con plástico termo retráctil ignífugo y se mantiene protegida la superficie de las condiciones ambientales y de la luz durante 12 horas, momento en que se repite la operación.
- La zona de aplicación deberá mantenerse aislada de las condiciones medioambientales durante el proceso de aplicación así como 5 semanas posterior a la finalización de la aplicación del producto.

Con respecto al tiempo de aplicación la saturación se repetirá cada 12 horas durante un periodo de 7 días a 2 aplicaciones diarias más dos días a una sola aplicación.

La consolidación básica de los primeros carbonatos creados depende fundamentalmente de las condiciones ambientales, tales como temperatura y grado de



humedad. Comenzará a ser efectivo manteniendo unas condiciones óptimas de entre 18 ° C y 22 ° C y 50% / 80% de humedad relativa del aire a partir de los 30 días a contar desde la finalización de la aplicación del producto. Estas condiciones se mantienen de forma artificial mediante el encapsulado de la superficie. Pasado este periodo el efecto del producto sigue vigente consolidando la piedra de manera efectiva durante los meses siguientes adquiriendo mayor solidez a medida que transcurra el tiempo hasta alcanzar su límite, el cual depende del tipo de piedra tratada, colonia bacteriana y ambiente exterior.

Para la utilización de este procedimiento en un edificio el proceso de encapsulado se realiza en el momento de iniciar la aplicación del producto mediante la cobertura del espacio a tratar con plástico termo retráctil ignífugo con una cara opaca (se recomienda forrado de aluminio) y se mantiene las condiciones idóneas mediante sistemas de frío/calor y aire para mantener tanto la temperatura como la humedad aconsejada dependiendo de las condiciones climáticas exteriores y el tipo de piedra a tratar.

Los tiempos aconsejados de encapsulado, según temperatura y humedad exterior se clasifica de la siguiente forma:

- Temperatura entre 18 ° C y 22 ° C con una humedad relativa de entre 50 % y 80 %, 5 semanas de encapsulado desde la última aplicación.
- Transcurridos estos plazos se inicia el fraguado de los nuevos carbonatos creados aportando a la piedra su dureza original.

### 3.3. Descripción de los ensayos realizados

Para valorar la eficacia de los distintos tratamientos aplicados en las probetas objeto de estudio se realiza una serie de ensayos en el laboratorio por medio de los cuales se miden las siguientes propiedades:

- Porosidad
- Densidad
- Color
- Velocidad de propagación de ultrasonido
- Dureza

La metodología a seguir consiste en realizar dichos ensayos previamente a la aplicación de los distintos tratamientos, una vez finalizados dicha aplicación y, volverlo al repetir, tras el final del proyecto; así, ejecutando una comparativa en cada propiedad medida, se puede valorar la validez de los distintos procedimientos usados para tratar la piedra. El motivo de repetir la medición de estos valores una tercera vez, al finalizar la realización de todos los ensayos, es para comprobar la efectividad de los tratamientos al ser mojadas las muestras.

Otros de los ensayos realizados tras finalizar el proceso de la aplicación de los tratamientos son:

- Absorción por capilaridad
- Desorción de agua
- Conectividad
- Peeling test

Con estos se hacen una comparativa entre los distintos grupos de tratamientos y el blanco, comparando la mejora de cualidades de los tratamientos.

Igualmente se llevan a cabo tras los ensayos de alteración para evaluar la resistencia a la alteración de la piedra tratada y sin tratar.

### 3.3.1. Tiempo de secado de los tratamientos

Con el objetivo de comprobar el tiempo que retiene la piedra el tratamiento aplicado y ver la cantidad de peso ganado al aproximarse a valores próximos a su peso seco se determina el tiempo de secado de los tratamientos.

Para la realización de este ensayo, se toma como punto de partida el momento en el que se acaban de aplicar los tratamientos. Es entonces cuando se empieza a controlar el peso a lo largo del tiempo. Transcurrido un periodo de tiempo de varios días, el peso se estabiliza y es, en este momento, cuando se finaliza el ensayo.

Con estos datos se representa el incremento de peso en función del tiempo, expresado en minutos. Este incremento de peso se determina a partir de la siguiente expresión:

$$\Delta P = \frac{P_t - P_0}{P_0} \cdot 100$$

*Ecuación 3. Incremento de peso. Tiempo de secado de los tratamientos.*

Donde;

- $P_t$  es el peso en el tiempo  $t$ . Medido en gramos.
- $P_0$  es el peso seco. También medido en gramos.

### 3.3.2. Porosidad y densidad

Los espacios vacíos presentes en todos los materiales pétreos son un componente petrográfico esencial de una roca, ya que en gran medida su volumen y distribución condicionan las características tanto de uso, como de alterabilidad y/o durabilidad. (Alonso, 1986; Montoto, 1983)

La porosidad de una roca es el porcentaje en volumen de espacios vacíos respecto al volumen total de la misma. Su valor absoluto permite clasificarlas en categorías para su uso industrial y ornamental.

Con el objeto de cuantificar las propiedades del sistema poroso del material pétreo y así poder contribuir a determinar su morfología y características especiales se utiliza la técnica de **inmersión en agua en condiciones de vacío**. Este ensayo se basa en la norma europea (UNE-EN 1936:2007). Como se muestra en la figura 25, para la realización del

estudio se dispone de dos desecadores conectados entre sí por medio de una tubería, en la cual controla el paso de agua una válvula.

En primer lugar se cierra la válvula de la tubería que comunica a los dos desecadores y se introducen las probetas en uno de ellos, llenando el otro de agua. Ambos se cierran herméticamente y se dejan, las probetas, sometidas a vacío durante 5 horas.

Transcurridas las 5 horas, sin romper el vacío se abre la válvula permitiendo el paso del agua al desecador que contienen las probetas hasta que estas quedan totalmente sumergidas. Llegado ese momento se deja de hacer el vacío, se restablece en el desecador la presión atmosférica manteniendo las probetas en estas condiciones durante 48 horas.

Una vez finalizado el proceso y con las probetas saturadas de agua, se extraen del desecador y se toman dos medidas: el peso sumergido y el peso saturado. El peso sumergido es el peso de la probeta estando sumergida dentro de agua; mientras el saturado, como su propio nombre indica, es el peso de la probeta saturada de agua.

Finalmente, para poder determinar la porosidad hace falta el peso seco, para ello se secan las probetas en una estufa durante unas 24 – 48 horas a una temperatura aproximada a 105 ° C.

Una vez obtenidos todos los pesos de las probetas se determina la porosidad de las mismas a través de las siguientes ecuaciones:

$$V_{probeta}(cm^3) = \frac{agua_{absorbida}}{\rho} = \frac{peso_{saturado} - peso_{sumergido}}{\rho}$$

*Ecuación 4. Volumen probeta. Porosidad.*

$$V_{poros}(cm^3) = \frac{agua_{absorbida}}{\rho} = \frac{peso_{saturado} - peso_{seco}}{\rho}$$

*Ecuación 5. Volumen poros. Porosidad.*

$$Porosidad (\%) = \frac{V_{poros}}{V_{probeta}} \cdot 100 = \frac{peso_{saturado} - peso_{seco}}{peso_{saturado} - peso_{sumergido}} \cdot 100$$

*Ecuación 6. Porosidad.*

La densidad, del latín densitas, es una magnitud escalar referida a la cantidad de masa en un determinado volumen de una sustancia. A partir de los datos obtenidos tras realizar el estudio de la porosidad se puede calcular la densidad de las probetas a través de la siguiente ecuación:

$$\text{Densidad } (g/cm^3) = \frac{\text{peso}_{seco}}{\text{peso}_{probeta}} = \frac{\text{peso}_{seco}}{\text{peso}_{saturado} - \text{peso}_{sumergido}}$$

Ecuación 7. Densidad.



Figura 25. Determinación de la porosidad.

### 3.3.3. Color

Para la medición del color de las probetas objeto de estudio se ha requerido el uso de un colorímetro, concretamente se ha empleado el modelo CR-210 de Minolta, el cual se basa en el sistema CIELab para llevar a cabo la medida del color (*Figura 26*).

Este colorímetro tiene como ventaja el tamaño del tubo con el que se mide el color, siendo este el más grande con un diámetro de 53 mm; se considera una ventaja ya que abarca una mayor superficie del material a estudiar, por lo que a la hora de hacer la medición en un material pétreo, cuyo color no es uniforme, la medición es más representativa.

Esta ventaja, se convierte en un gran inconveniente a la hora de estudiar las probetas de este proyecto debido a que dichas probetas tienen una superficie cúbica de 5 cm, por lo que el cabezal del colorímetro es mayor y no delimita la superficie máxima de las mismas. Para solventar el problema y delimitar la superficie evitando que se produzcan fugas de luz difusa se hacen plantillas de mayor superficie en las que en su centro tienen un hueco con el diámetro de las probetas. Colocando estas plantillas, de cartulina negra, encima de las probetas se mide el color evitando un escape de luz difusa (*Arroyo, 2008*).

Al hacer las mediciones con las plantillas, hay que tener en cuenta que se está reflejando parte de la cartulina de color negro. Para solventar este error, primeramente

hay que relacionar las medidas realizadas con cartulina con las medidas reales. Esta relación es lineal y depende del color y el tamaño del hueco de la plantilla utilizada. Razón por la que se usa cartulina negra, ya que este color presenta una mejor correlación con las medidas reales y con la mayor superficie de hueco posible para así disminuir el error cometido al usar la correlación, ya que, cuanto más pequeña sea la zona de medida, más cantidad de color extraño se está introduciendo.

Por todo ello, en primer lugar se hace una medida del blanco para calibrar el equipo. A continuación, se miden el color de ocho cartulinas de distintas tonalidades similares a las de la calcarenita estudiada con el objetivo de obtener la relación lineal entre las medidas con y sin cartulinas a partir de L, a y b. Con estos tres parámetros se obtienen tres correlaciones, una para cada parámetro.

Finalmente, se procede a tomar el color en las probetas con la ayuda de la plantilla en las caras donde se les van a aplicar los tratamientos de consolidación e hidrofugación (cara opuestas a las que tienen la caracterización numérica).



*Figura 26. Colorimetría.*

Además, se determina la variación del color a través de la ecuación 10:

$$\Delta E = \sqrt{(L_{inicial} - L_{final})^2 + (A_{inicial} - A_{final})^2 + (B_{inicial} - B_{final})^2}$$

*Ecuación 8. Variación del color.*

### 3.3.4. Velocidad de propagación de ultrasonido

Para la realización de este ensayo se usa el equipo STEINKAMP BP5 (KRAUFTKRAMER) de escala entre 0,1 y 999,9 microsegundos, con una precisión de  $\pm 1$  microsegundo. El equipo consta de dos cabezales con cristales piezoeléctricos de circonato de plomo-titanio y cuya frecuencia de trabajo es de 20 a 500 KHz (*Figura 27*).

El estudio consiste en colocar un cabezal en la cara donde se va a aplicar el tratamiento, mientras el segundo cabezal se coloca en la cara opuesta. Con esta disposición se mide el tiempo (en microsegundos) que tarda el sonido en atravesar la probeta.

A fin de calcular la velocidad de ultrasonido a partir del tiempo se emplea la siguiente ecuación:

$$V \left( \frac{m}{s} \right) = \frac{L}{t} = \frac{\text{Distancia recorrida entre palpadores (metros)}}{\text{tiempo de transmisión de la señal (segundos)}}$$

*Ecuación 9. Velocidad de propagación de ultrasonido.*



*Figura 27. Equipo para medir la velocidad de ultrasonido.*

### 3.3.5. Dureza

El ensayo de la dureza se realiza con la ayuda de un equipo llamado durómetro. Se basa en la norma ISO 868/7616 o en la ASTM D 2240, normas empleadas para medir la durabilidad de materiales plásticos y/o de caucho; aunque en este caso se ha aplicado para la medición de la dureza de materiales pétreos, concretamente para la calcarenita.

Este método de dureza abarca doce tipos de dispositivos en función la medición de la dureza del caucho conocidos como durómetros tipo: A, B, C, D, DO, E, O, OO, OOO. En este trabajo se usa el durómetro tipo C.

La prueba básica consiste en aplicar la fuerza de manera consistente, sin golpes, y medir la dureza a través de la profundidad de la indentación en varios puntos de la superficie de la probeta; en este caso se ha medido en cinco puntos distintos (*Figura 28*) y sobre la cara en la cual se va a aplicar el tratamiento.

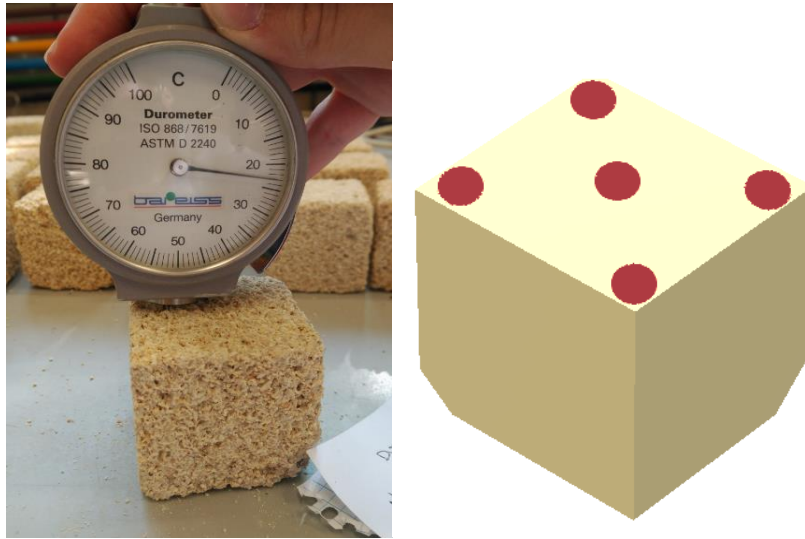


Figura 28. Durómetro y localización de las zonas de estudio en la probeta.

### 3.3.6. Absorción de agua por capilaridad

La capilaridad es una propiedad que presentan los líquidos, cuyo resultado es el ascenso/descenso del mismo por el interior de un tubo fino cuando este se sumerge en el seno de un líquido. Este fenómeno tiene lugar debido a las fuerzas superficiales de las distintas sustancias en contacto, que reciben el nombre de tensión superficial.

Con objeto de confirmar el comportamiento hidrofóbico de los materiales estudiados, las probetas se someten a este ensayo de absorción de agua por capilaridad siguiendo las indicaciones de la norma europea UNE-EN 1925:1999.

Antes de comenzar el ensayo, las probetas se introducen en una estufa para secarlas y, así, eliminar por completo la humedad que puedan tener con objeto de conocer el peso seco de estas. A continuación se colocan en una bandeja en donde previamente se ha introducido papel secante y se ha empapado con agua hasta que quede agua líquida ligeramente por debajo de la altura del papel, (*Figura 29*), intentando mantener este nivel de agua durante todo el ensayo. Una vez preparado el ensayo, se ha de tomar medidas de peso a lo largo del tiempo, al comienzo ha de realizarse en periodos de tiempos próximos e ir espaciándose el tiempo de medidas conforme se vaya estabilizando el peso.



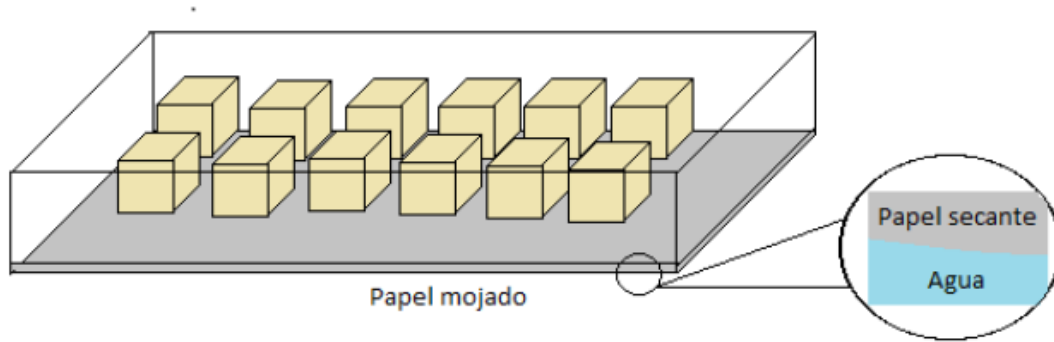


Figura 29. Disposición de las probetas en el ensayo de capilaridad.

Los resultados obtenidos se representan en forma de valor medio, para las probetas de cada tratamiento, del incremento del peso frente a la raíz cuadrada del tiempo medido en segundos. Para ello se usa la siguiente expresión:

$$\Delta P = \frac{P_t - P_{seco}}{P_{seco}} \cdot 100$$

Ecuación 10. Incremento de peso. Absorción de agua por capilaridad.

Donde:

- $P_t$  = peso de la probeta en el tiempo  $t$ .
- $P_{seco}$  = peso seco tras secar las probetas en la estufa.

### 3.3.7. Desorción de agua

A fin de comprobar la humedad que retienen las probetas tras producirse una saturación de agua en las mismas y conocer el tiempo que retienen el agua hasta alcanzar valores próximos a su peso seco se determina el tiempo de secado.

Para la realización de este ensayo simplemente hay que saturar las probetas de agua, para ello se aprovecha el estudio de la porosidad, ya que una vez sometidas las probetas a vacío y saturadas de agua se dejan secar al aire libre al colocarlas encima de una rejilla.

A fin de representar este ensayo se realizan pesadas a lo largo del tiempo hasta llegar a niveles próximos de sus pesos secos. Con estos datos se representa la pérdida de peso en función del tiempo en minutos:

$$\Delta P = \frac{P_t - P_{seco}}{P_{saturado} - P_{seco}} \cdot 100$$

*Ecuación 11. Decremento de peso. Tiempo de secado.*

### 3.3.8. Grado de saturación

La cantidad de agua absorbida por las probetas en este ensayo viene determinada por el volumen total de poros y por la conectividad existente entre ellos. El ensayo se rige por la normas (UNE-EN 13755/02:2008; UNE-EN 772-11:2001). La metodología a seguir es la siguiente:

- Se secan las probetas para eliminar la humedad.
- Se sumergen las probetas en agua, hasta que queden completamente cubiertas.
- Tras 72 horas se extraen las probetas de la cubeta y se pesan, obteniendo así el peso saturado (*Figura 30*).



*Figura 30. Ensayo de absorción libre de agua por inmersión total.*

Con los datos obtenidos se calcula la ganancia de peso experimentada por las probetas, con este parámetro y haciendo uso de la siguiente ecuación se puede calcular la conectividad entre poros (S):

$$S = \left( \frac{\Delta P_{inmersión}}{\Delta P_{vacío}} \right) \cdot 100$$

*Ecuación 12. Conectividad entre poros.*

### 3.3.9. Peeling test

El método Scotch Tape Test o peeling test fue inicialmente diseñado para evaluar el grado de adhesión de una capa de pintura a un sustrato, se define como un método para evaluar la adhesión de un recubrimiento a un sustrato. La cinta adhesiva se aplica presionando a una zona del recubrimiento que a veces se marca con líneas en forma de cruz. La adhesión se considera adecuada si el recubrimiento no se separa cuando la cinta se retira.

Este ensayo se utiliza en conservación de patrimonio arquitectónico para evaluar el grado de cohesión que presenta un material, y para poder determinar si los tratamientos de consolidación dan buenos resultados en piedras tratadas. La cinta adhesiva se fija a la superficie pétreo, y se retira, de manera que arrastra partículas que se quedan adheridas. La mayor o menor cantidad de partículas da una idea del grado de cohesión y alteración del material, y ayuda a evaluar la eficacia de los tratamientos.

A pesar de ser un ensayo utilizado desde hace tiempo, aún no existe un protocolo de actuación definido para todos los casos, de hecho la normativa europea en materias de conservación de patrimonio cultural no ofrece ninguna norma a seguir por el momento.

Aunque no exista una norma específica, para la realización del ensayo se sigue las recomendaciones de un autor (*Drdáky et al, 2012*). El procedimiento realizado consiste en pegar cinta adhesiva de doble cara a un folio, y recortar tiras de 15 mm de ancho por 40 mm de largo, dejando una sección del papel de 10 mm sin adhesivo para escribir el nombre de la muestra (*Figura 31*). Previamente se pesan las tiras en una balanza analítica, (*Figura 32*). Posteriormente, se retira la cinta protectora y se fija a la superficie de la probeta de ensayo apretando con el dedo cinco veces por encima de la tira (*Figura 33*). Transcurridos tres minutos, se retira la tira adherida a la piedra tirando del papel en un ángulo de 90 °. La tira se vuelve a recubrir con su cinta protectora y, nuevamente, se pesa calculando la diferencia de peso.



*Figura 31. Tiras adhesivas Peeling Test.*



*Figura 32. Cálculo peso tiras del Peeling Test.*



*Figura 33. Adhesión tiras a la piedra en el Peeling Test.*

Este proceso se lleva a cabo en dos caras de cada probeta, con dos tiras por cara. Se calcula la media para cada grupo de probetas y se representa la cantidad de material perdido por grupo de tratamientos.

### 3.3.10. Ensayo de alteración

La finalidad de este ensayo recae en determinar la resistencia a la cristalización de sales, ya que la mayoría de las formas de alteración que afectan a los edificios históricos llevan asociados contenidos significativos de sales de diversa naturaleza.

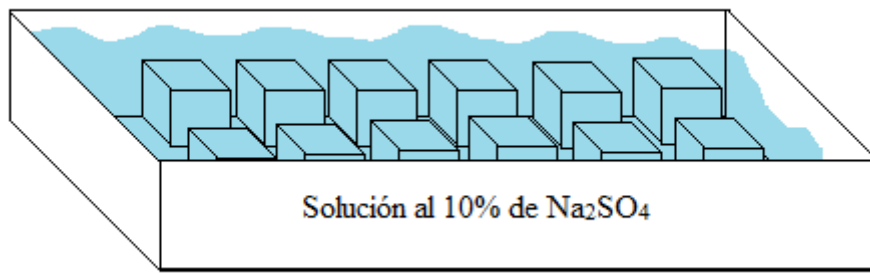
Este ensayo tiene como objetivo simular las tensiones que se producen en el interior de los poros del material pétreo cuando se cristalizan o se hidratan sales; ambos hechos implican un aumento de volumen considerable, de forma que puede llegarse a la rotura del material pétreo.

El sulfato sódico puede cristalizar hasta con diez moléculas de agua por cada molécula de sal ( $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ) con lo que se produce un aumento de volumen del 300 % con respecto a la sal anhidra, razón por la cual está particularmente recomendado para simular las tensiones que se crean en el interior de la roca como consecuencia de la cristalización e hidratación de sales. Además, debe tenerse en cuenta que es una de las sales solubles presentes con mayor frecuencia en los edificios históricos.

La determinación de esta resistencia se evalúa sobre tres probetas por grupo de tratamientos y sobre tres pertenecientes al blanco. El proceso sigue la norma europea (*UNE-EN 12370:1999*), y consta de los siguientes pasos:

- Se secan las probetas en una estufa a 100 ° C.
- Una vez secas, se dejan enfriar y se toma su peso seco.
- A continuación, se sumergen en la disolución preparada de sulfato sódico ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) al 10% durante un periodo aproximado de 5 horas.
- Transcurrido este tiempo, se sacan las muestras de la solución y se dejan escurrir durante media hora para evitar que las muestras tengan mucha cantidad de agua a la hora de introducirse en la estufa.
- Una vez escurridas, se introducen en la estufa durante 18-19 horas para proceder de nuevo a su secado.
- Al día siguiente, se vuelven a repetir el proceso.

Este ciclo, de 24 horas de duración, se repite un máximo de 20 veces. En la figura 34 se muestran fotografías de los contenedores con las probetas sumergida.



*Figura 34. Contenedor con las probetas sumergidas en disolución de sulfato sódico al 10% p/p.*

Debido a la absorción de disolución las probetas comienzan a ganar peso desde los primeros ciclos del ensayo, ya que al secarlas en la estufa se evapora el agua y la sal permanece. Cuando se introducen nuevamente en la disolución, al contacto con el agua esta sal primero se hidrata y después se disuelve, con todo lo cual se producen tensiones que causan el desprendimiento progresivo de granos de la piedra.

A lo largo de la realización del ensayo las probetas fracturadas o aquellas cuyo peso ha disminuido notablemente son retiradas ya que su deterioro es considerable. Este se puede controlar no solo por las pérdidas que se vean a simple vista, sino también por la pérdida de peso. Cuando no aparecen alteraciones visuales se puede determinar el grado de deterioro estudiando las variaciones de las propiedades físicas, mecánicas e hídricas.

Con respecto a la representación de los resultados, se representa la variación porcentual de peso a lo largo de los ciclos de ensayo. Además se expresan a través de imágenes el deterioro de la piedra.

## 4. RESULTADOS

## 4.1. Introducción

Como bien se ha mencionado en capítulos anteriores, el procedimiento del proyecto consiste en los siguientes pasos:

- Toma de datos experimentales de partida. Aquí se realiza un primer estudio a la piedra en donde se valora propiedades tales como: porosidad, densidad, color, velocidad de ultrasonido, dureza.
- Aplicación de los tratamientos. Es el paso más importante, ya que los resultados obtenidos en este proyecto depende principalmente de los tratamientos aplicados sobre la piedra objeto de estudio.
- Toma de datos experimentales finales. Tras la aplicación de los tratamientos y una vez secados los mismo, se vuelve a repetir la toma de las distintas propiedades con objeto de hacer una comparativa entre los distintos tratamientos usados y así llegar a la conclusión de cuáles son los más apropiados para poner en práctica en el tratamiento de la calcarenita. Además, finalizados todos los ensayos, se vuelven a medir algunas de las propiedades (color, dureza y velocidad de ultrasonido), esto se hace para comprobar los resultados de los tratamientos después de que las probetas se han mojado en los ensayos que implican el contacto con agua.
- Ensayo de alteración acelerada. Donde se podrá ver el comportamiento de las distintas probetas tratadas al verse sometidas a una serie de factores de alteración durante un periodo de tiempo determinado.

Todos los resultados obtenidos durante los procedimientos arriba indicados se exponen a lo largo de este capítulo.



## 4.2. Tiempo de secado tratamientos

Una vez aplicados los consolidantes hay que dejarles el tiempo necesario para que se sequen, tiempo dado para que la evaporación del disolvente y la polimerización del producto activo sea efectiva.

El tiempo de secado depende de la volatilidad del disolvente empleado. Esta no deberá ser excesiva a fin de que el producto activo pueda precipitarse y fijarse en los granos de la piedra sin retornar a la superficie.

Para llevar a cabo esta medida se dejan secar las probetas una vez tratadas a la temperatura ambiente, intentando que esta no sea muy elevada para evitar un secado rápido. Durante este proceso de secado se debe hacer un control sobre la evolución del peso de las probetas. Al principio las mediciones se realizan en periodos cortos de tiempo, alargando dichos periodos conforme los pesos se van estabilizando.

Finalmente se representan los resultados en función del incremento porcentual de pérdida de peso con respecto al tiempo. En este caso se representa el incremento de tiempo medio por tratamiento (*Figura 35*). Los tratamientos de biomineralización con bacterias no están incluidos ya que han sido aplicados por una empresa ajena y el procedimiento es diferente por completo:

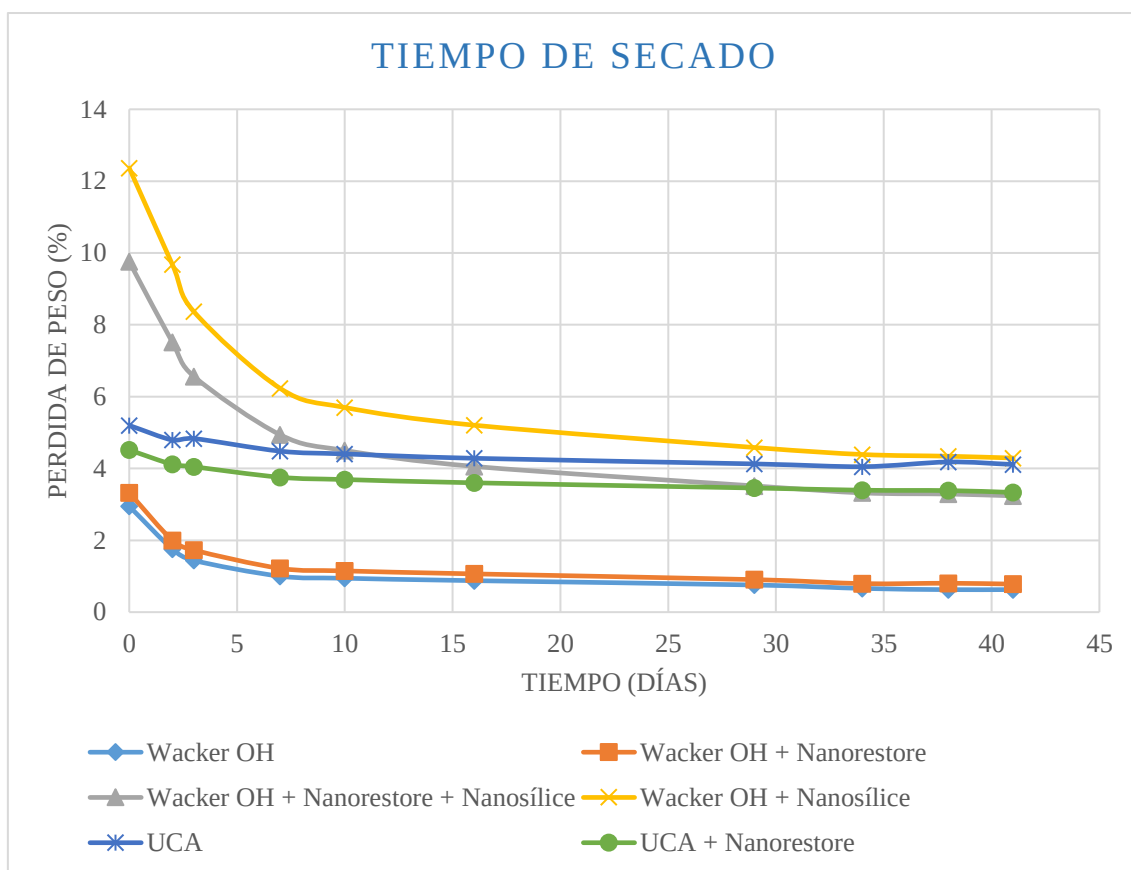


Figura 35. Tiempo de secado medio.

Al observar la Figura 35, se aprecia que en el momento de la aplicación de los tratamientos, las probetas cogen más o menos peso inicial en función del producto.

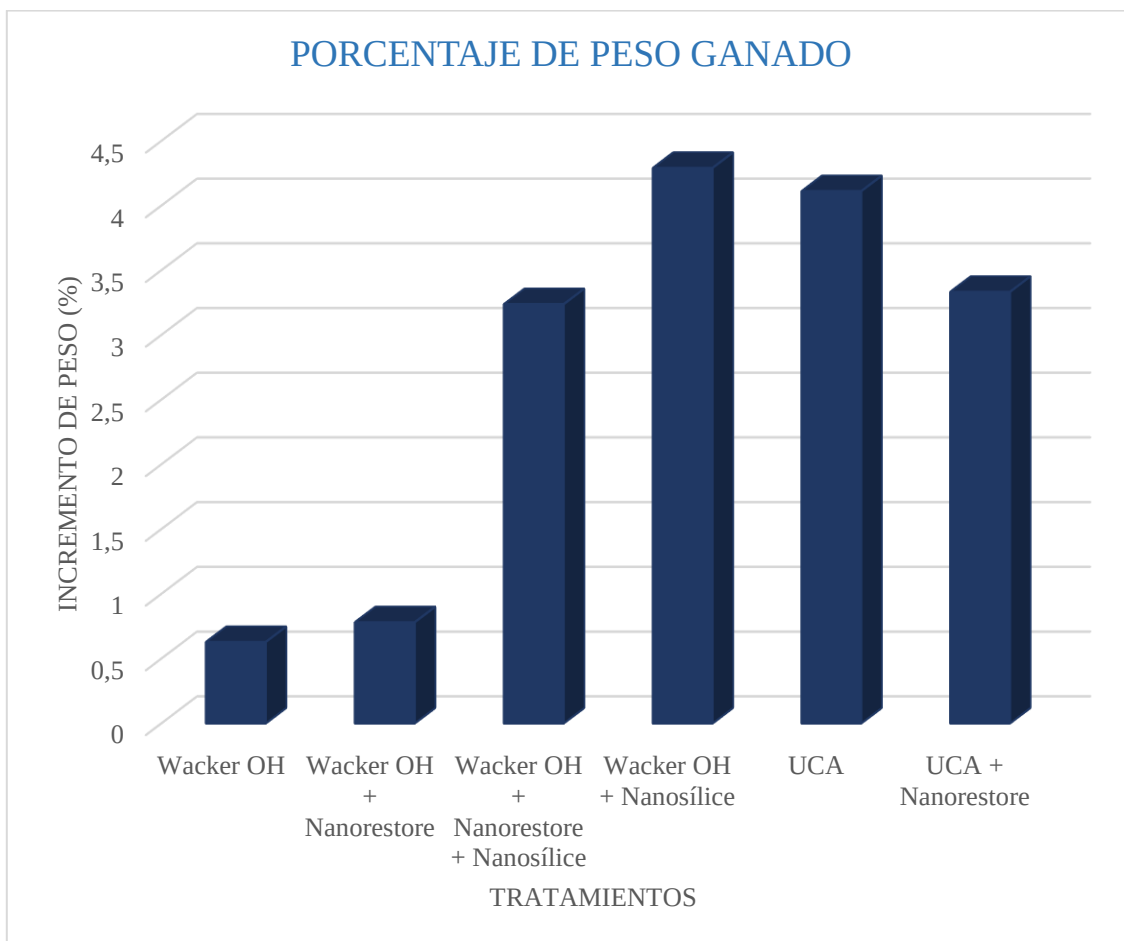
La mezcla de Wacker OH con nanosílice (aplicada con y sin Nanorestore) es el tratamiento que produce mayor incremento de peso, lo cual es lógico dado que el contenido de materia activa en la disolución que se aplica es el mayor de todos los casos. La diferencia entre ambos casos probablemente se debe a la diferencia de porosidad entre las probetas, las más porosas absorben más disolución. Por esto mismo, la pérdida de peso tras la aplicación es mayor y más rápida, ya que han absorbido mayor cantidad de disolvente.

El producto de la UCA, con o sin Nanorestore, tiene un secado más homogéneo. No se volatiliza apenas líquido, lo que quiere decir que casi todo el producto precipita y queda fijado en los granos de la superficie de la piedra, es decir, que la concentración de materia activa en la disolución usada es alta.

Wacker OH, con o sin Nanorestore, es el que menos penetra en las muestras, teniendo un incremento de peso inicial menor que el resto de los tratamientos y volatilizándose

casi todo el producto durante los primeros cinco días. Finalizado el proceso de secado, el incremento de peso en las probetas a las que se le aplican este tratamiento es mínimo.

En la figura 36 se muestra el incremento de peso medio final que experimentan las probetas al ser tratadas por cada tratamiento:



*Figura 36. Incremento de peso tras la aplicación del tratamiento.*

### 4.3. Porosidad y densidad

Se ha estudiado la porosidad antes y después de los tratamientos dando como resultado un descenso de la misma tras la aplicación de estos. Dicho decremento se muestra en la Figura 37:

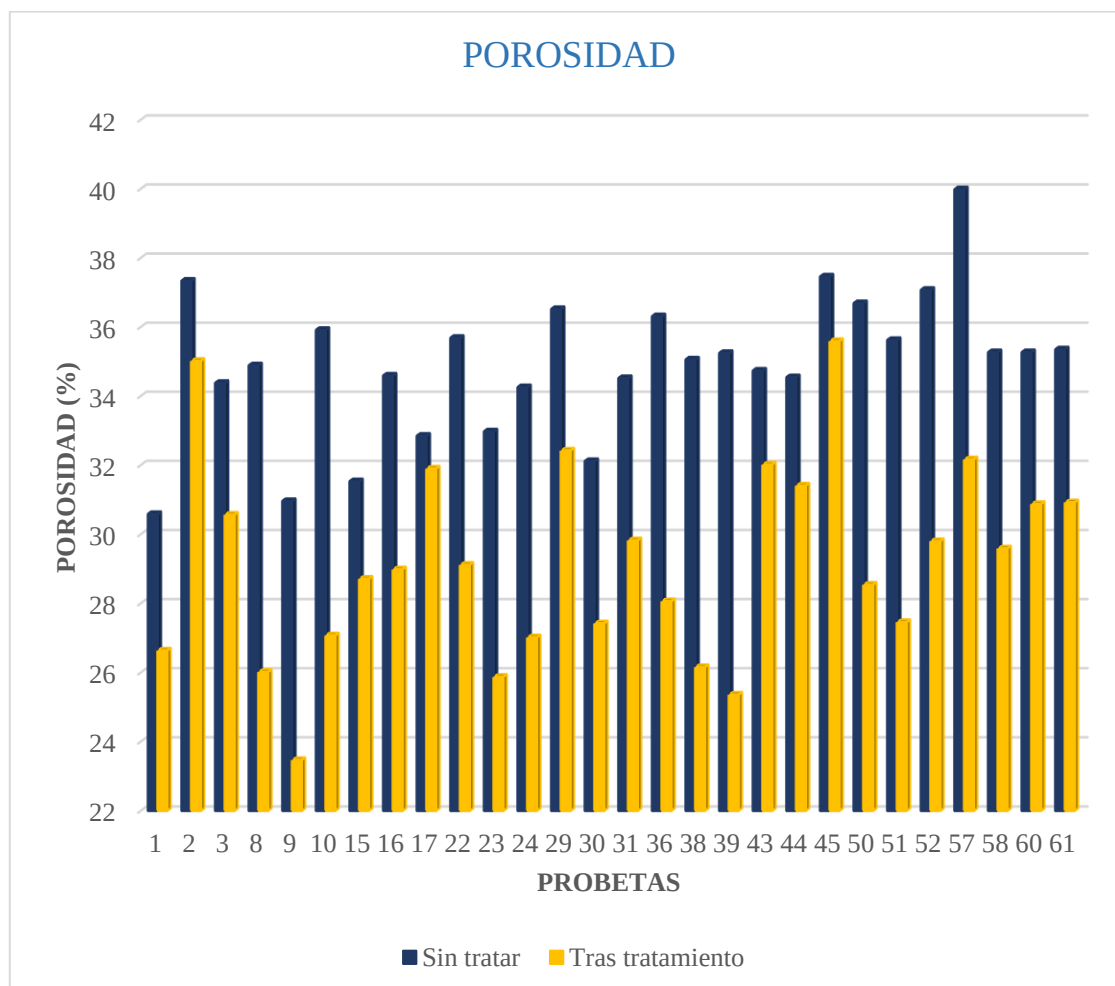


Figura 37. Porosidad por probetas.

El descenso de la porosidad es debido a la precipitación de la materia activa que tienen los consolidantes en el interior de los poros. En función de la profundidad de penetración del tratamiento se crea una interfase entre la zona tratada y la sin tratar al aplicar los productos consolidantes, los cuales marcan un cambio de propiedades tales como la porosidad. Con esta bajada de porosidad se demuestra la presencia de los productos en el interior de los poros de la calcarenita; por lo que al quedar retenidos los tratamientos en los poros y fisuras, el volumen de huecos es menor tras su aplicación.

Para tener una idea más exacta sobre el cambio de porosidad que experimentan las muestras al ser tratadas se determina la media de los decrementos de porosidades de cada probeta en los distintos tratamientos, calculándose dichas disminuciones a través de la siguiente ecuación:

$$\Delta P = \frac{P_i - P_f}{P_i} * 100$$

*Ecuación 13. Decremento de porosidad en porcentaje.*

Donde;

- $\Delta P$  = Decremento de porosidad (%).
- $P_i$  = Porosidad inicial (%).
- $P_f$  = Porosidad final (%).

| TRATAMIENTOS                         | DECREMENTO POROSIDAD (%) |
|--------------------------------------|--------------------------|
| Wacker OH                            | 13,14                    |
| Wacker OH + Nanorestore              | 10,07                    |
| Wacker OH + Nanorestore + Nanosílice | 20,35                    |
| Wacker OH + Nanosílice               | 21,58                    |
| UCA                                  | 25,38                    |
| UCA + Nanorestore                    | 24,74                    |
| Bacterias                            | 7,29                     |
| Bacterias + Nanorestore              | 9,35                     |
| Blanco                               | 15,16                    |

*Tabla 10. Decrementos de porosidad.*

A la hora de hacer una comparativa entre todos los cambios de porosidad con respecto a los diferentes tratamientos se puede llegar a afirmar que el producto más influente con respecto a la porosidad es el de la UCA, encabezando la lista con un descenso del 25,38%, seguido del UCA + Nanorestore con un 24,74%. Esto confirma que el producto de la UCA es una buena opción para cuando se quiera cambiar los niveles de porosidad.

Como segunda opción se tiene los tratamientos que contienen nanopartículas de sílice, provocando un descenso de la porosidad del 21% aproximadamente.

Los tratamientos consistentes en el uso de bacterias, son los que menor cambio en la porosidad producen.

Hay que hacer mención del cambio de porosidad experimentado en las probetas pertenecientes al blanco. Se piensa que dicho cambio puede ser debido a la recristalización dentro de los poros al estar la piedra en contacto con el agua.

En la Figura 38 y 39 se representan los decrementos medios de la porosidad para cada tratamiento, así como una comparativa del cambio medio de la porosidad por tratamiento, comparando la porosidad antes y después del tratamiento:

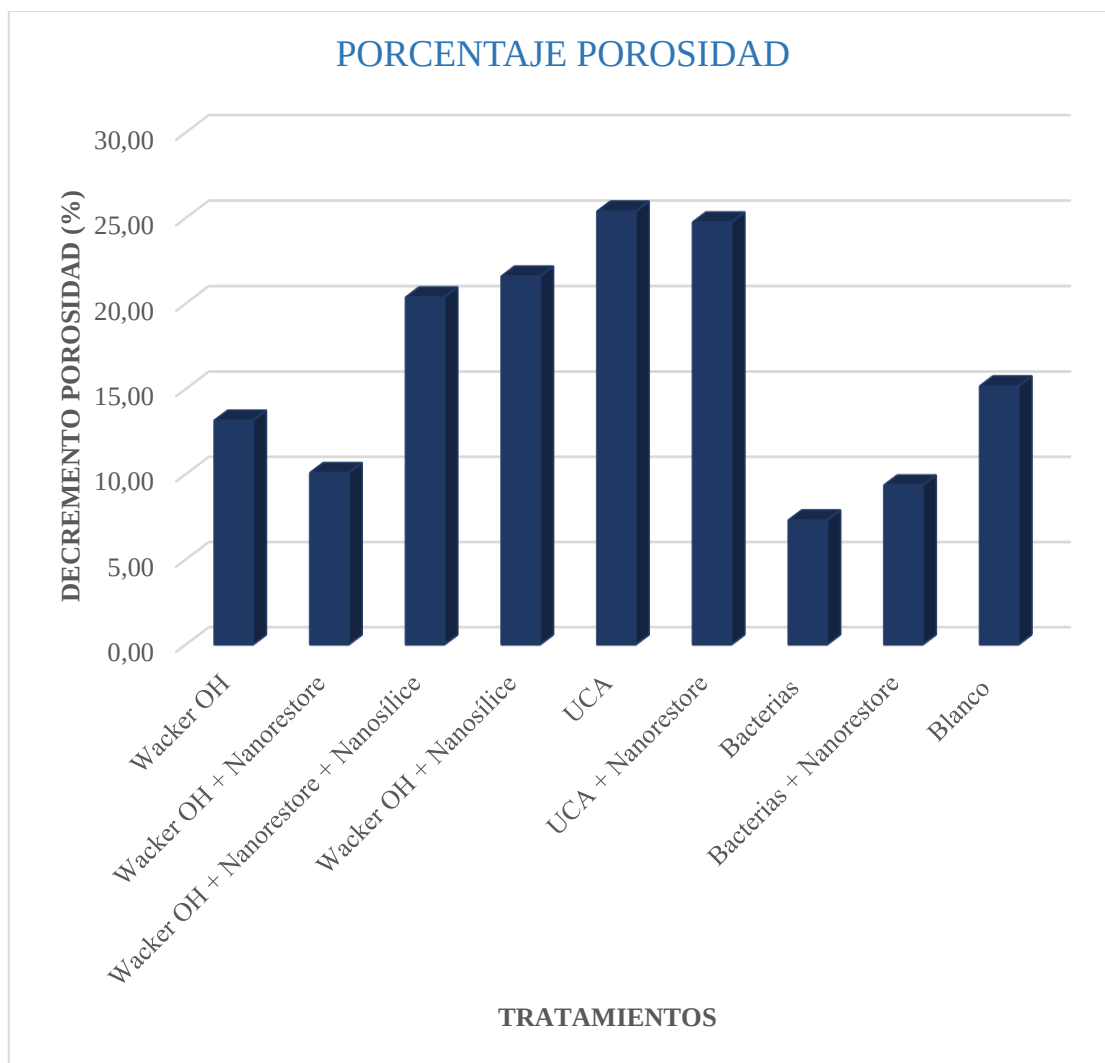
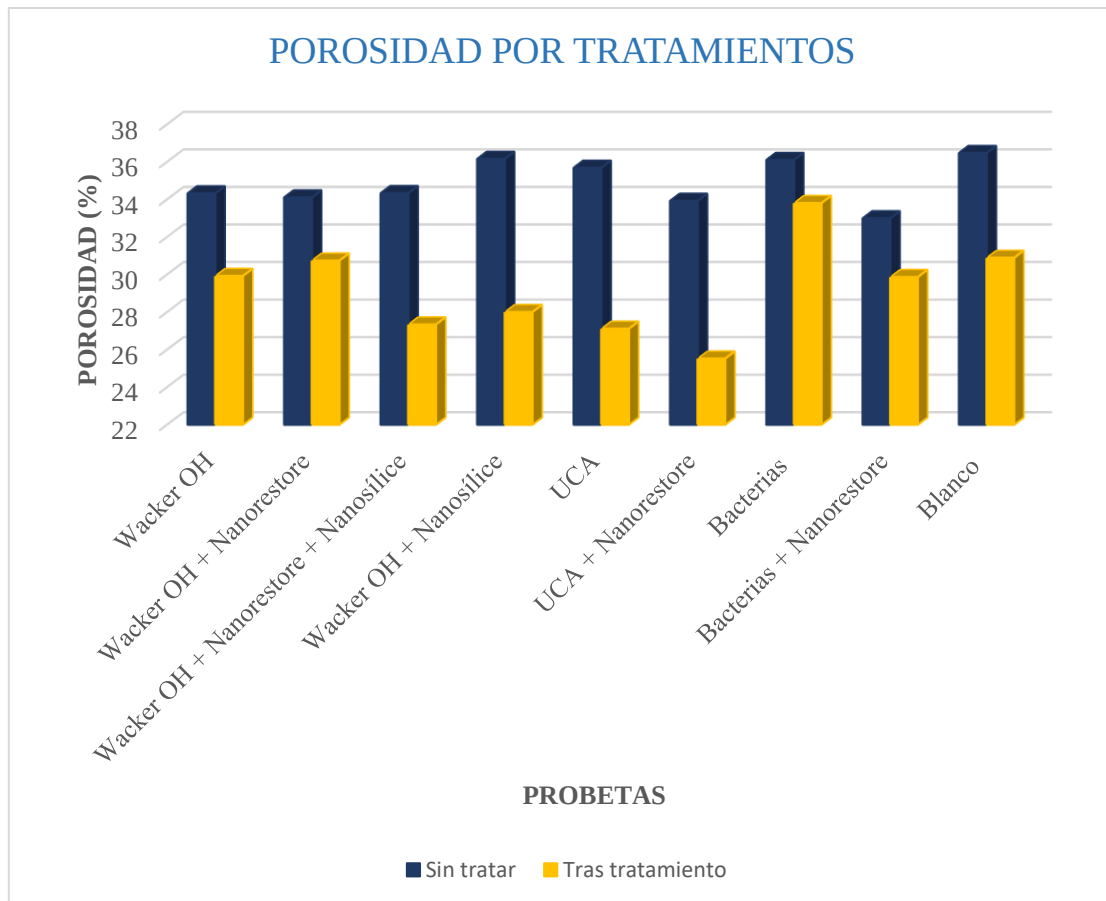


Figura 38. Descenso medio de porosidad por tratamiento.



*Figura 39. Comparativa porosidad por tratamientos.*

Con respecto a la densidad, se realiza una comparativa de esta con la porosidad. Se sabe que la porosidad se refiere al volumen de huecos en la piedra y que la densidad afecta al volumen total que ocupa la probeta, razón por la cual se deduce la siguiente relación: a menor porosidad habrá un menor volumen de huecos, es decir, la masa será mayor y por consiguiente la densidad aumenta. En la Figura 40 se puede ver la relación expuesta:

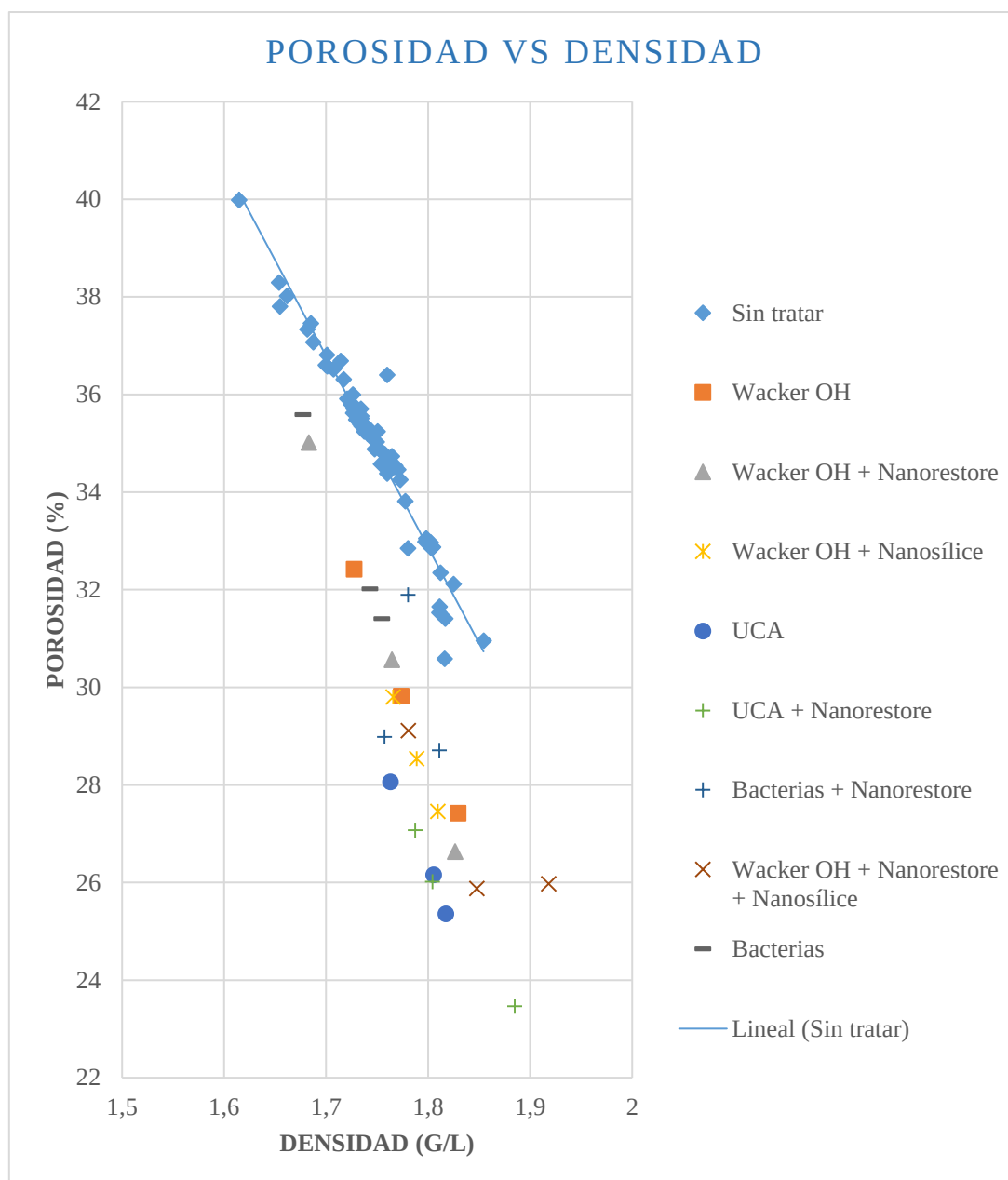


Figura 40. Porosidad vs Densidad.

Gracias a la homogeneidad de las probetas se puede observar, en la Figura 40, la relación lineal que guardan ambas variables. Por otro lado, se puede comprobar la disminución de porosidad debida a los tratamientos, al ver que todos los puntos de las probetas tratadas se sitúan por debajo de la línea de tendencia de los puntos sin tratar.

Finalmente, y para acabar de confirmar lo expuesto en el párrafo anterior, se muestran distintas Figuras, 41 y 42, para comprobar los cambios en la densidad, el aumento de la misma tras el tratamiento.



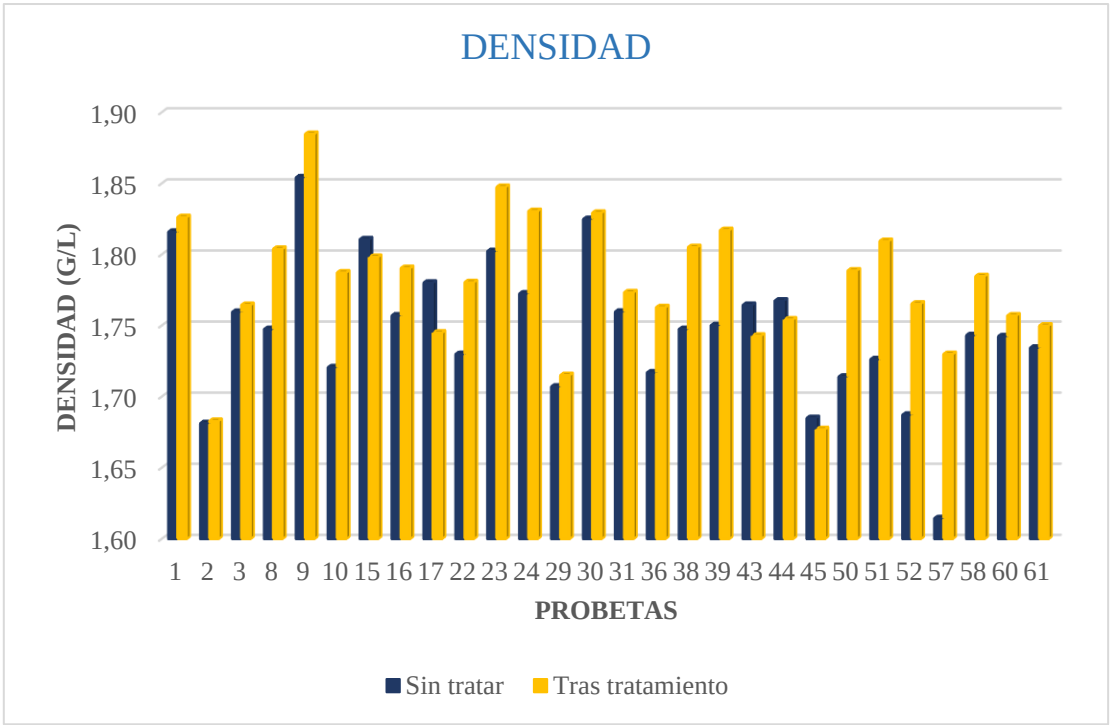


Figura 41. Variación de densidad para cada probeta.

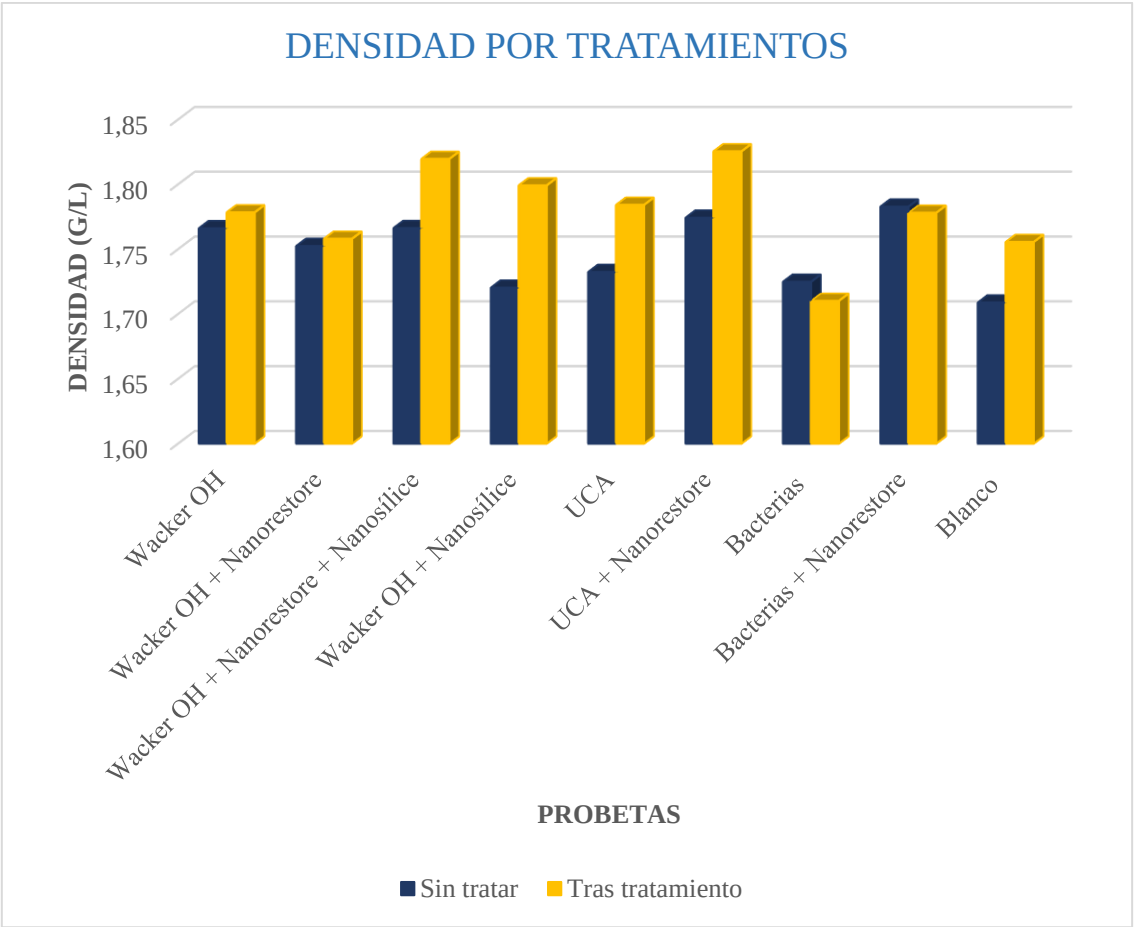


Figura 42. Variación de densidad media por tratamiento.

## 4.4. Color

Con el fin de alterar el aspecto del monumento lo mínimo posible y puesto que los tratamientos provocan un cambio de tonalidad en la piedra donde se aplican se mide el color.

En primer lugar se han determinado las correlaciones para poder ajustar el error cometido a la hora de medir el color debido a las limitaciones existentes entre las dimensiones de las probetas y el diámetro de la boca del tubo del colorímetro.

Como durante la realización de este proyecto se ha tenido que medir este parámetro en varias ocasiones, se han determinado la correlaciones una vez por cada día de medición:

- La primera medida se toma al comienzo del proyecto. Se mide el color en todas las probetas al mismo tiempo, por lo que se determina una correlación para cada valor cromático (*Figuras 43, 44 y 45*).
- Tras la aplicación de los tratamientos, y una vez secos, se vuelve a medir el color de las probetas tratadas. Debido a que los tratamientos que contiene bacterias se aplican en la Universidad de Granada y requieren otros tiempos de secado, se mide el color en días distintos, motivo por el cual se determinan las correlaciones dos veces: una para las probetas tratadas con los productos de Nanorestore, Wacker OH, Nanosílce y UCA (*Figuras 46, 47 y 48*), y otra para las probetas tratadas con los productos que contienen bacterias (*Figuras 49, 50 y 51*).
- Finalizados todos los ensayos y con objeto de ver el comportamiento del color del tratamiento frente al agua, se vuelve a medir el color, calculándose así sus correlaciones correspondientes (*Figuras 52, 53 y 54*).

Con todos estos datos se hace una valoración del color con el objetivo de ver la variación de color que experimentan las probetas tras la aplicación de los tratamientos y tras ser mojadas.

- Antes del tratamiento

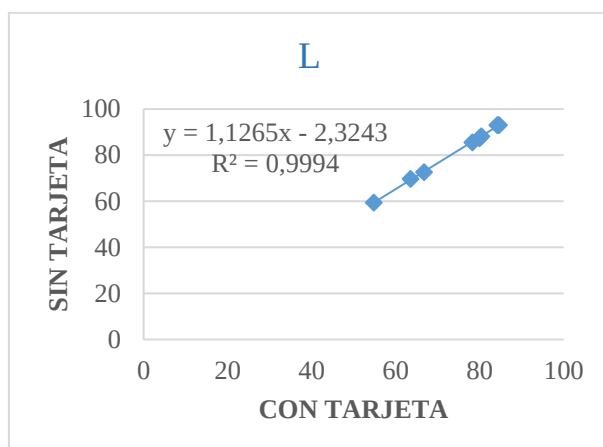


Figura 43. Correlación para L antes de aplicar los tratamientos.

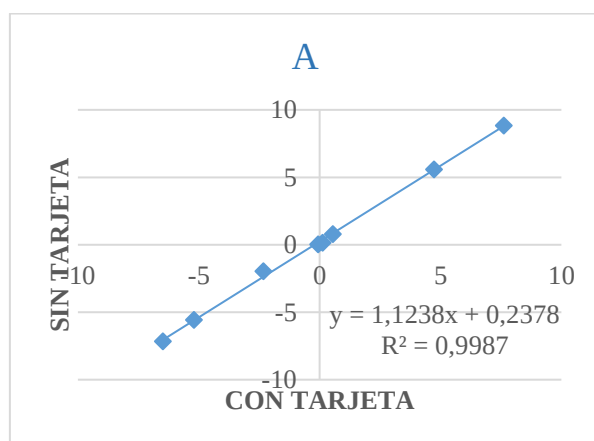


Figura 44. Correlación para A antes de aplicar los tratamientos.

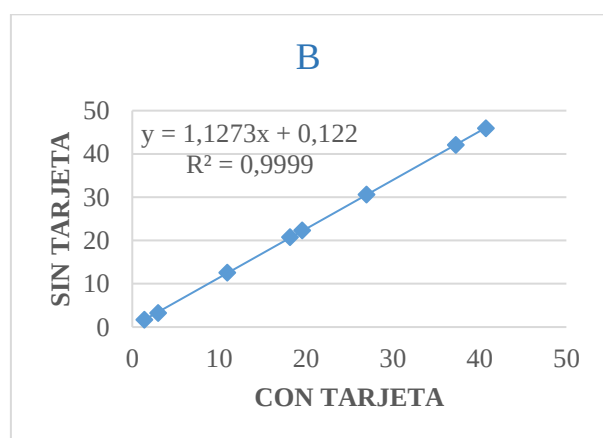


Figura 45. Correlación para B antes de aplicar los tratamientos.

- Tras aplicar los tratamientos

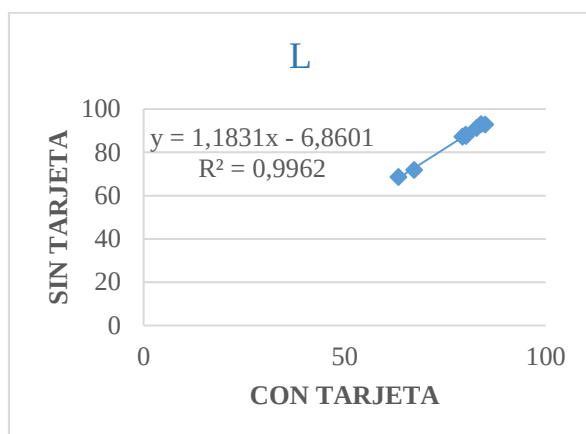


Figura 46. Correlación para L tras aplicar los tratamientos con productos de Nanorestore, Wacker OH, UCA y Nanosílice.

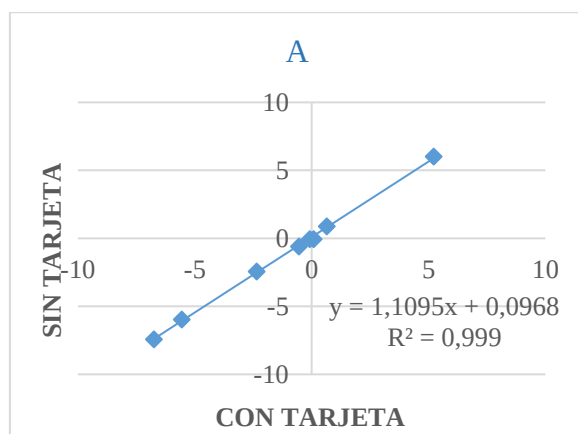


Figura 47. Correlación para A tras aplicar los tratamientos con productos de Nanorestore, Wacker OH, UCA y Nanosílice.

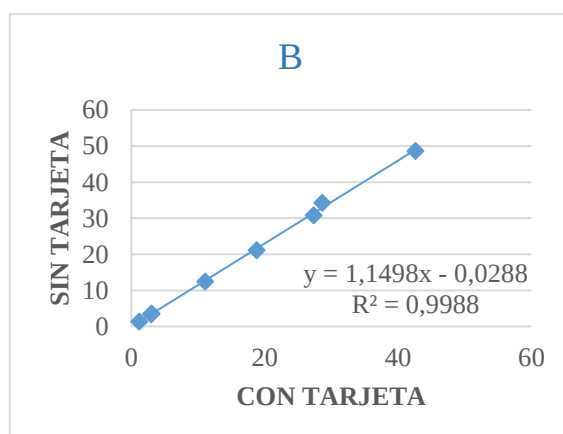


Figura 48. Correlación para B tras aplicar los tratamientos con productos de Nanorestore, Wacker OH, UCA y Nanosílice.

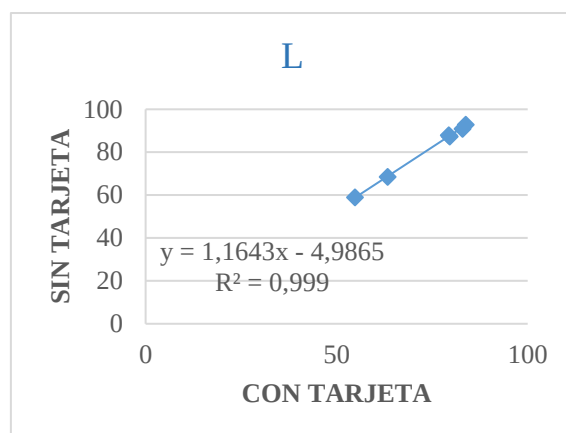


Figura 49. Correlación para **L** tras aplicar los tratamientos con bacterias.

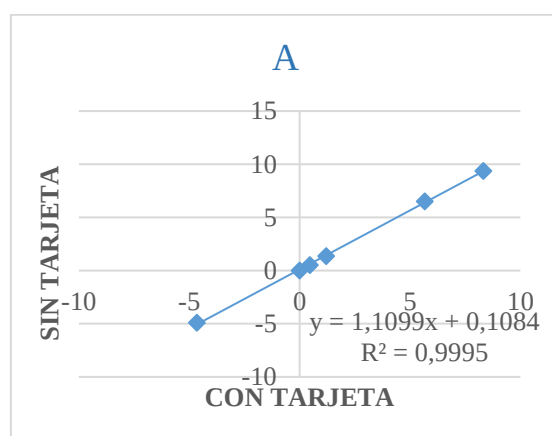


Figura 50. Correlación para **A** tras aplicar los tratamientos con bacterias.

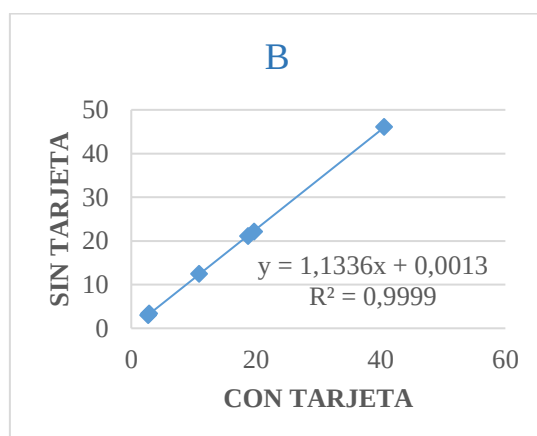


Figura 51. Correlación para **B** tras aplicar los tratamientos con bacterias.

- Tras realizar todos los ensayos

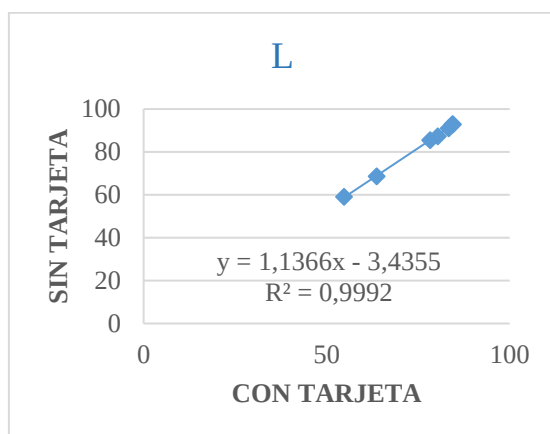


Figura 52. Correlación para L tras realizar todos los ensayos.

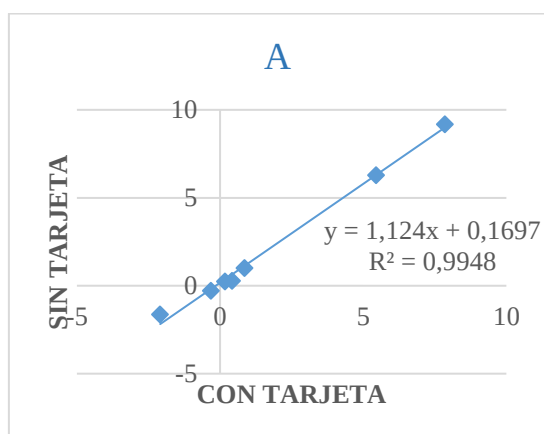


Figura 53. Correlación para A tras realizar todos los ensayos.

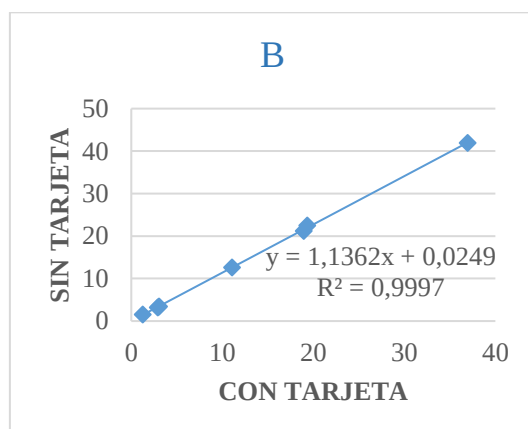


Figura 54. Correlación para B tras realizar todos los ensayos.

Como se puede comprobar las correlaciones obtenidas son bastantes buenas, ya que tienen un error muy pequeño (valores de R próximos a uno). A partir de ellas se calculan los valores reales de los parámetros: L, a y b.

Para evaluar la variación de los distintos valores cromáticos se exponen sus valores en las Figuras 55, 56 y 57:

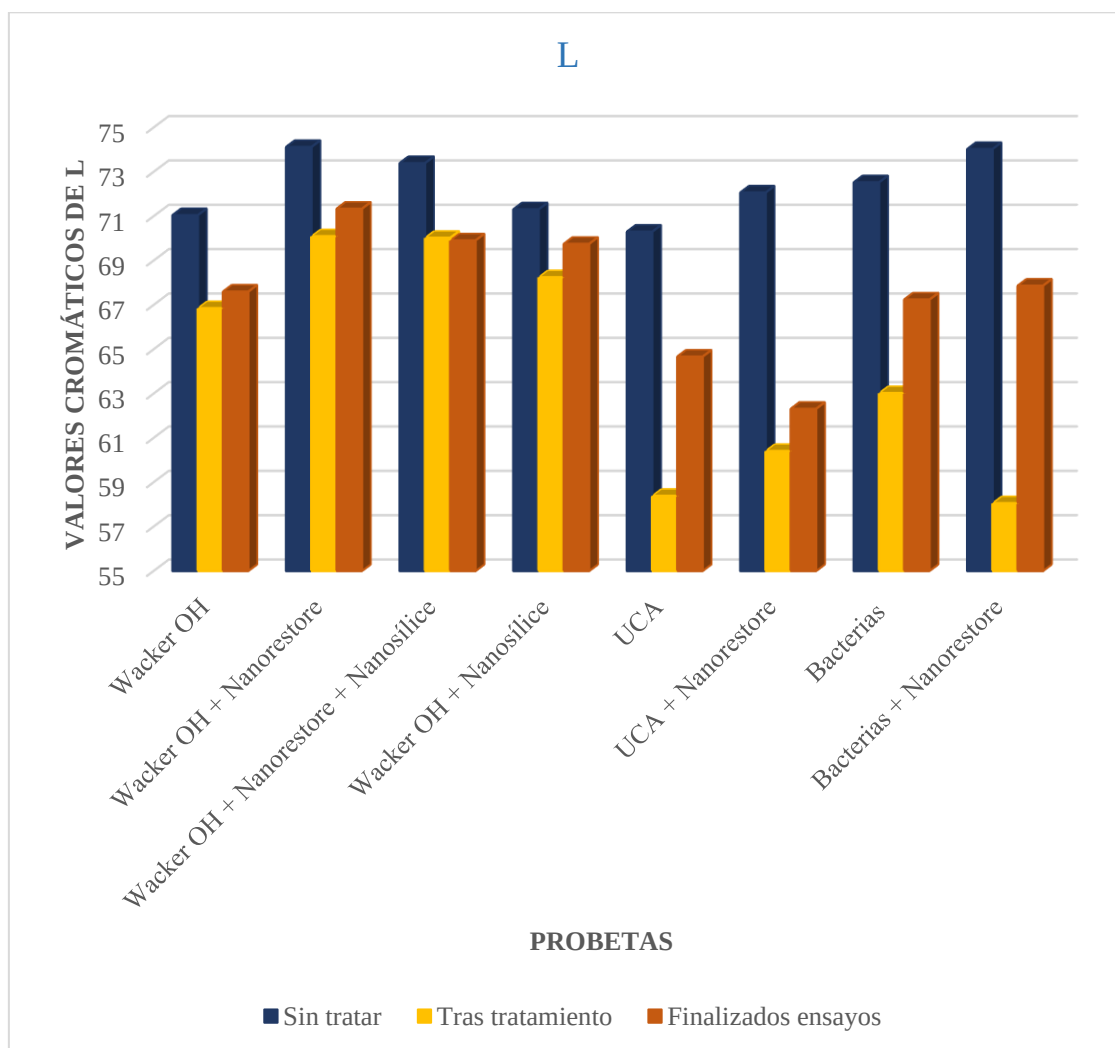


Figura 55. Variación de L con los distintos tratamientos.

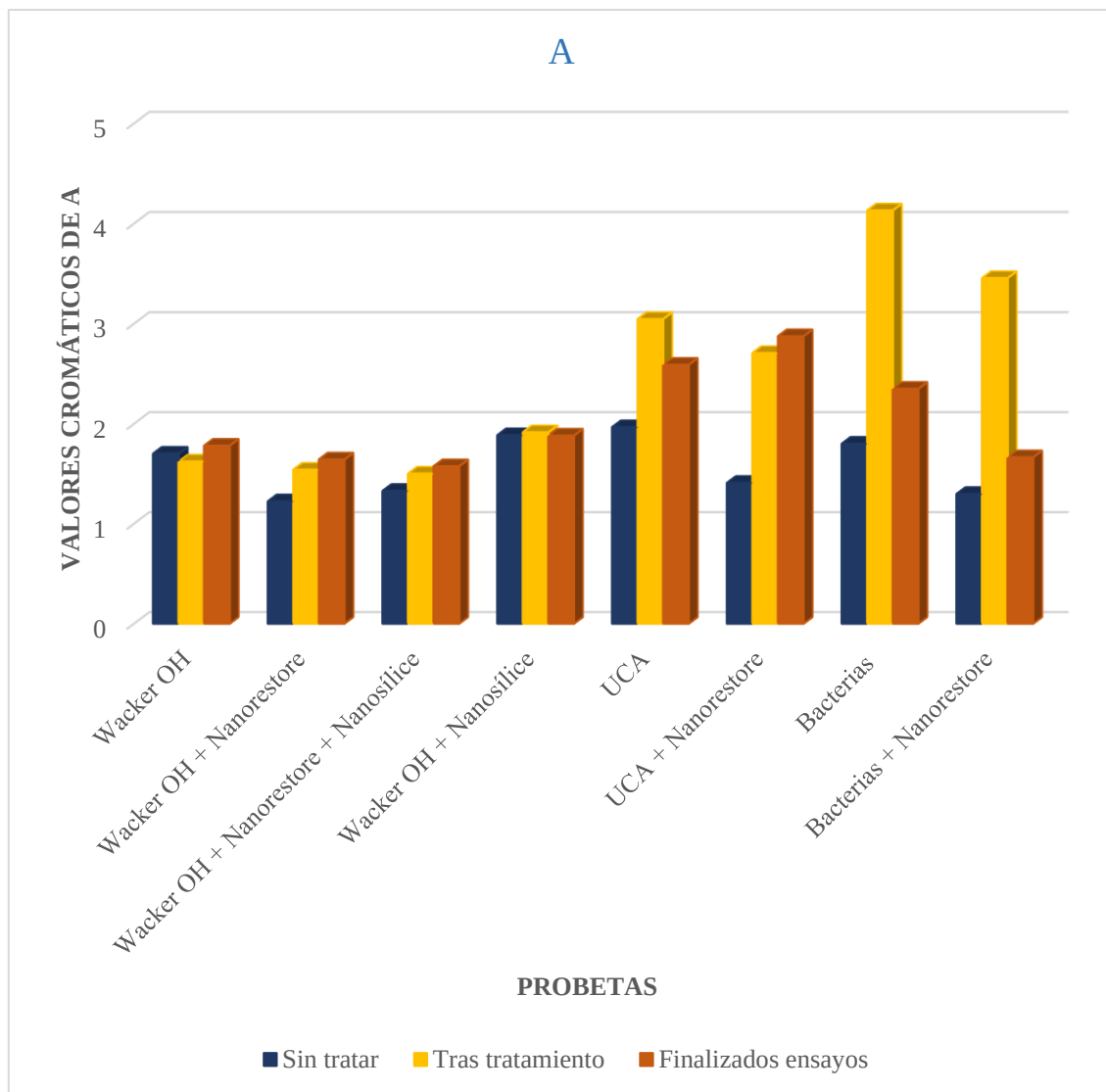


Figura 56. Variación de A con los distintos tratamientos.



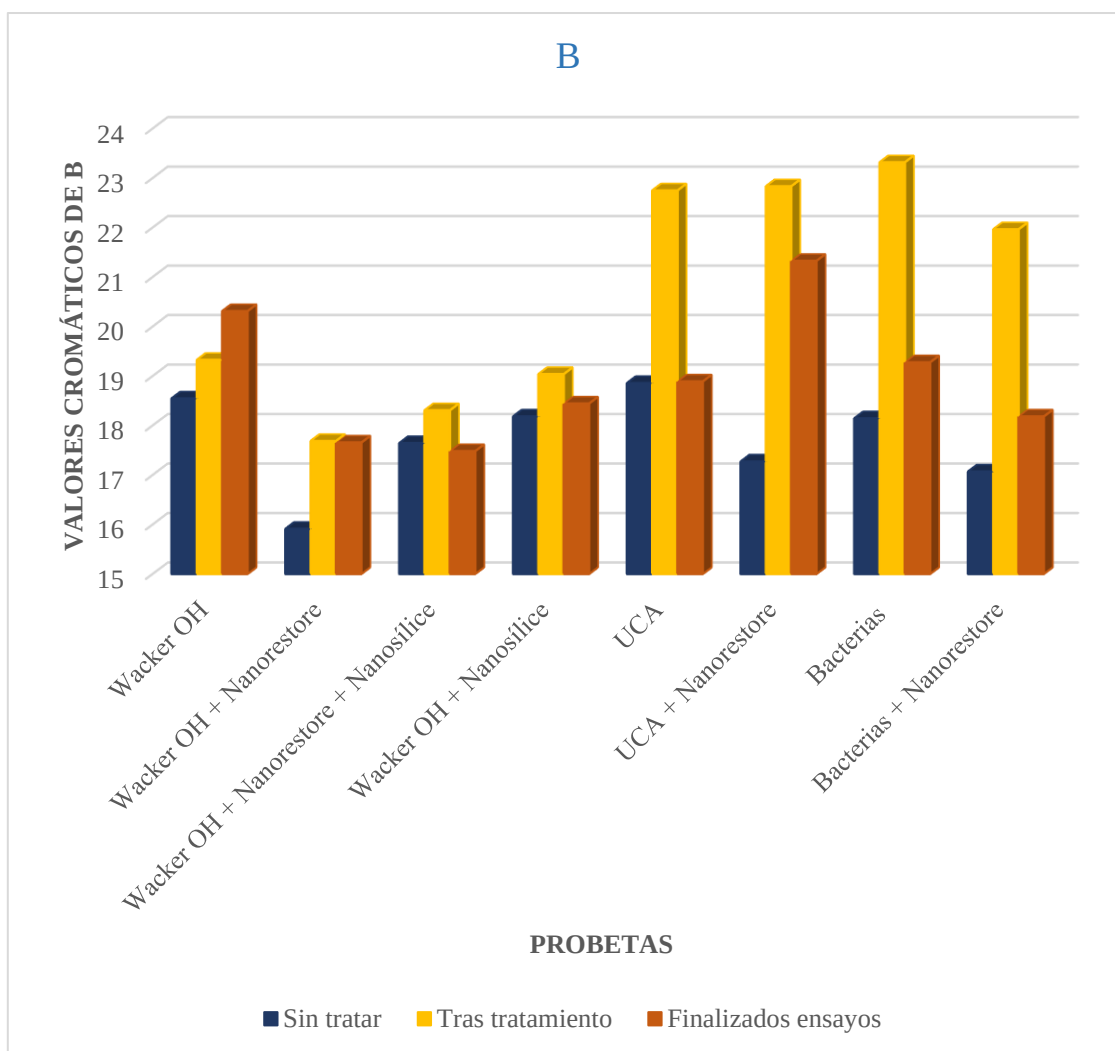


Figura 57. Variación de B con los distintos tratamientos.

En cuanto a la variación de color se puede afirmar que los tratamientos que más cambio producen tras su aplicación son los que contienen bacterias. Aunque al mojarse las muestras, vuelven a tener un cambio considerable, volviéndose a conseguir una tonalidad próxima a la de partida.

Lo mismo ocurre con los consolidantes que contienen producto de la UCA, experimentan un cambio apreciable pero se revierte al mojarse.

La mezcla formada por Wacker OH, Nanorestore y Nanosílice es la que genera un cambio de color que perdura a lo largo del tiempo, consiguiendo que el cambio permanezca estable tras mojar las muestras.

Para comprobar los cambios en el color experimentados, se representa los parámetros a y b (Figura 58), los cuales representan la tonalidad del material, antes y después de la aplicación de los tratamientos:

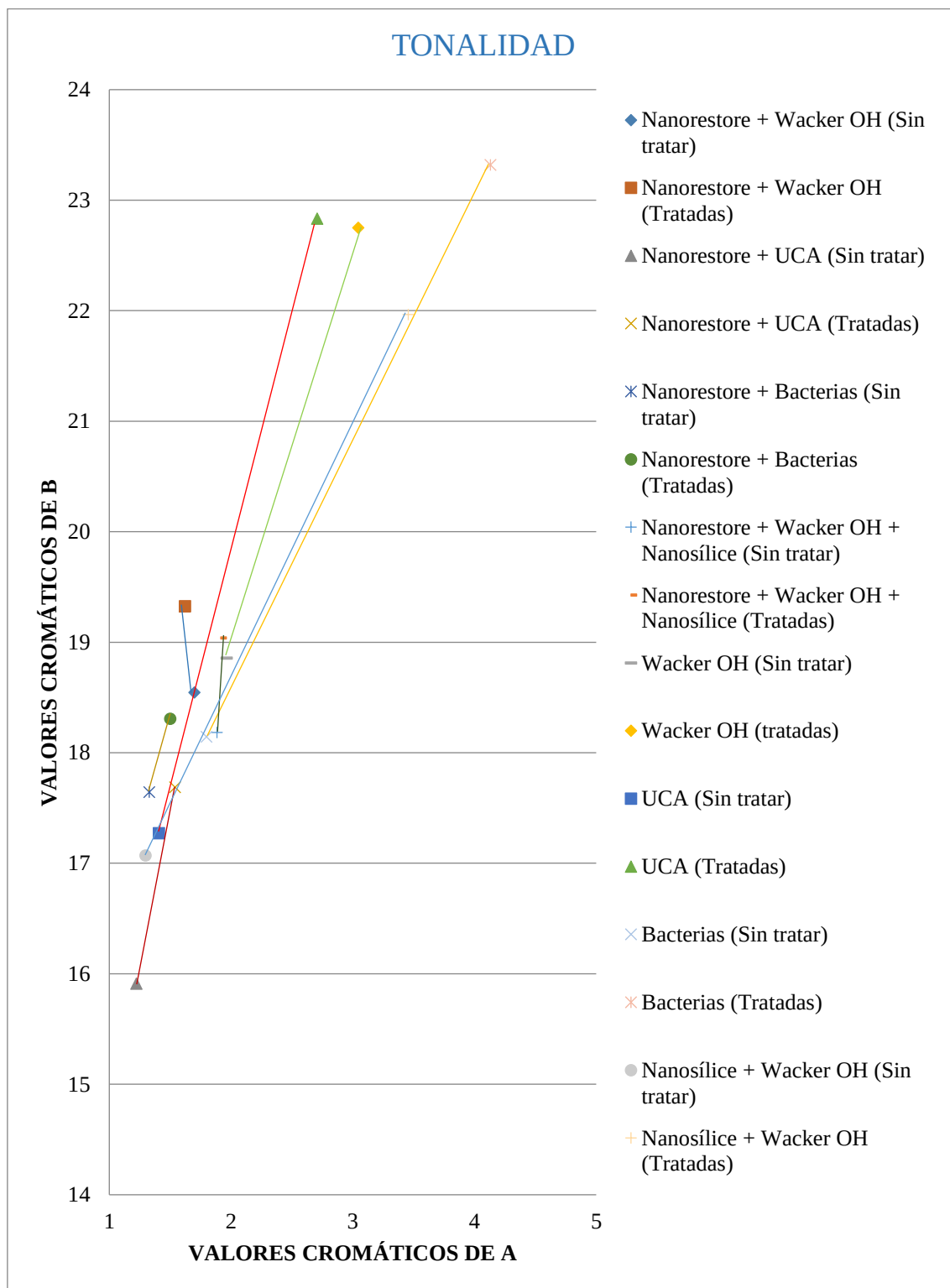


Figura 58. Comparativa A vs B.

Otro parámetro interesante de analizar en cuanto al color se refiere es la variación de color global. Usando la ecuación recogida en el capítulo anterior, concretamente en el apartado del color, se obtiene los resultados recogidos en la Tabla 11 y la Figura 59.

| TRATAMIENTOS                         | $\Delta E_{\text{inicial-intermedio}}$ | $\Delta E_{\text{inicial-final}}$ |
|--------------------------------------|----------------------------------------|-----------------------------------|
| Wacker OH                            | 4,265                                  | 3,873                             |
| Wacker OH + Nanorestore              | 4,410                                  | 3,314                             |
| Wacker OH + Nanorestore + Nanosílice | 3,437                                  | 3,500                             |
| Wacker OH + Nanosílice               | 3,176                                  | 1,577                             |
| UCA                                  | 12,580                                 | 5,668                             |
| UCA + Nanorestore                    | 12,980                                 | 10,667                            |
| Bacterias                            | 11,071                                 | 5,436                             |
| Bacterias + Nanorestore              | 16,844                                 | 6,274                             |

Tabla 11. Incremento de color global.

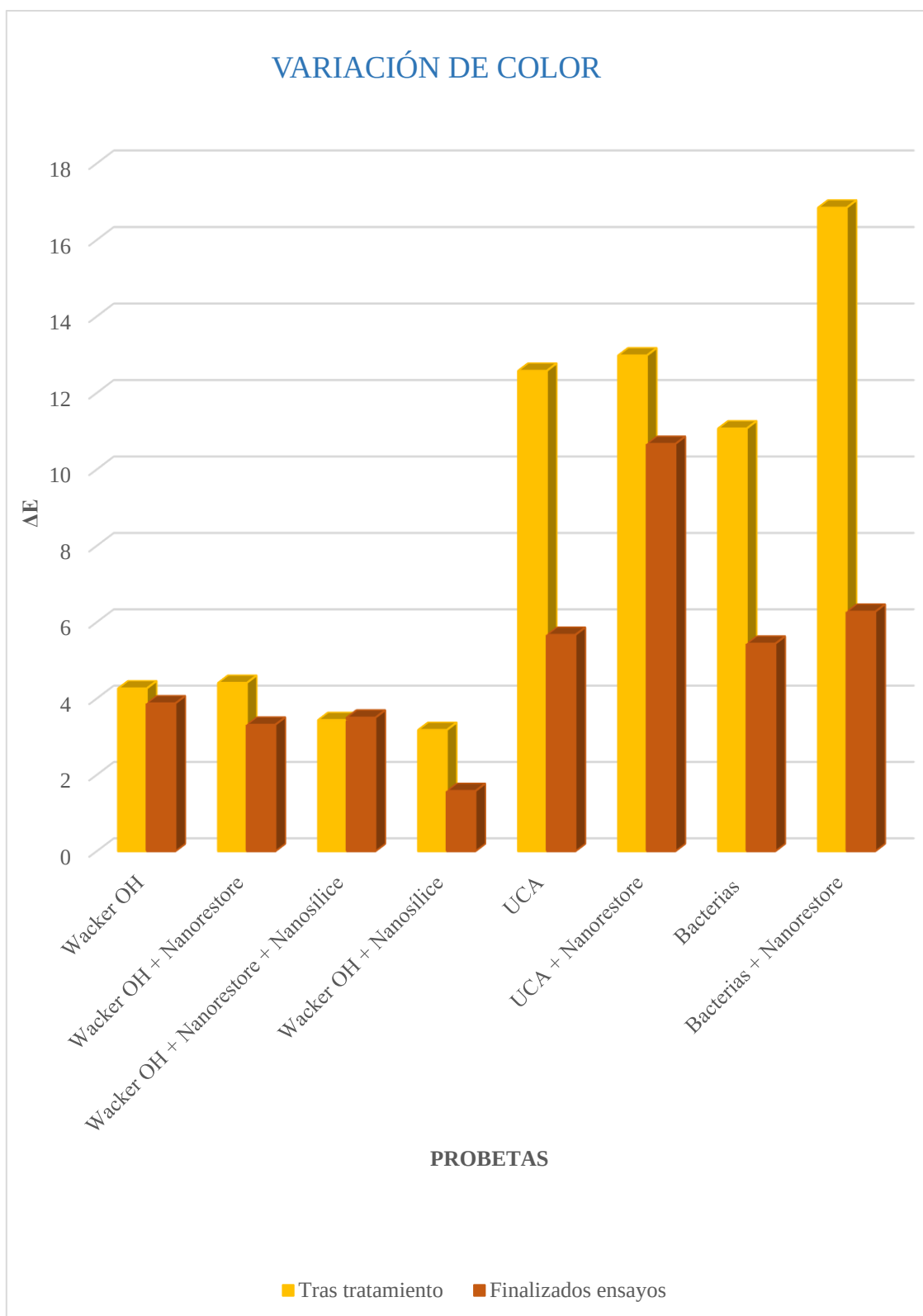


Figura 59. Variación de color global.

## 4.5. Velocidad de propagación de ultrasonido

El estudio de este parámetro se realiza principalmente ya que hace referencia a la compacidad del material. Gracias a este análisis se pueden detectar las zonas alteradas de la roca antes de que esta sufra modificaciones visibles.

En la Figura 60 se puede comparar el cambio que sufre la velocidad de ultrasonido en función de los distintos tratamientos aplicados sobre la piedra.

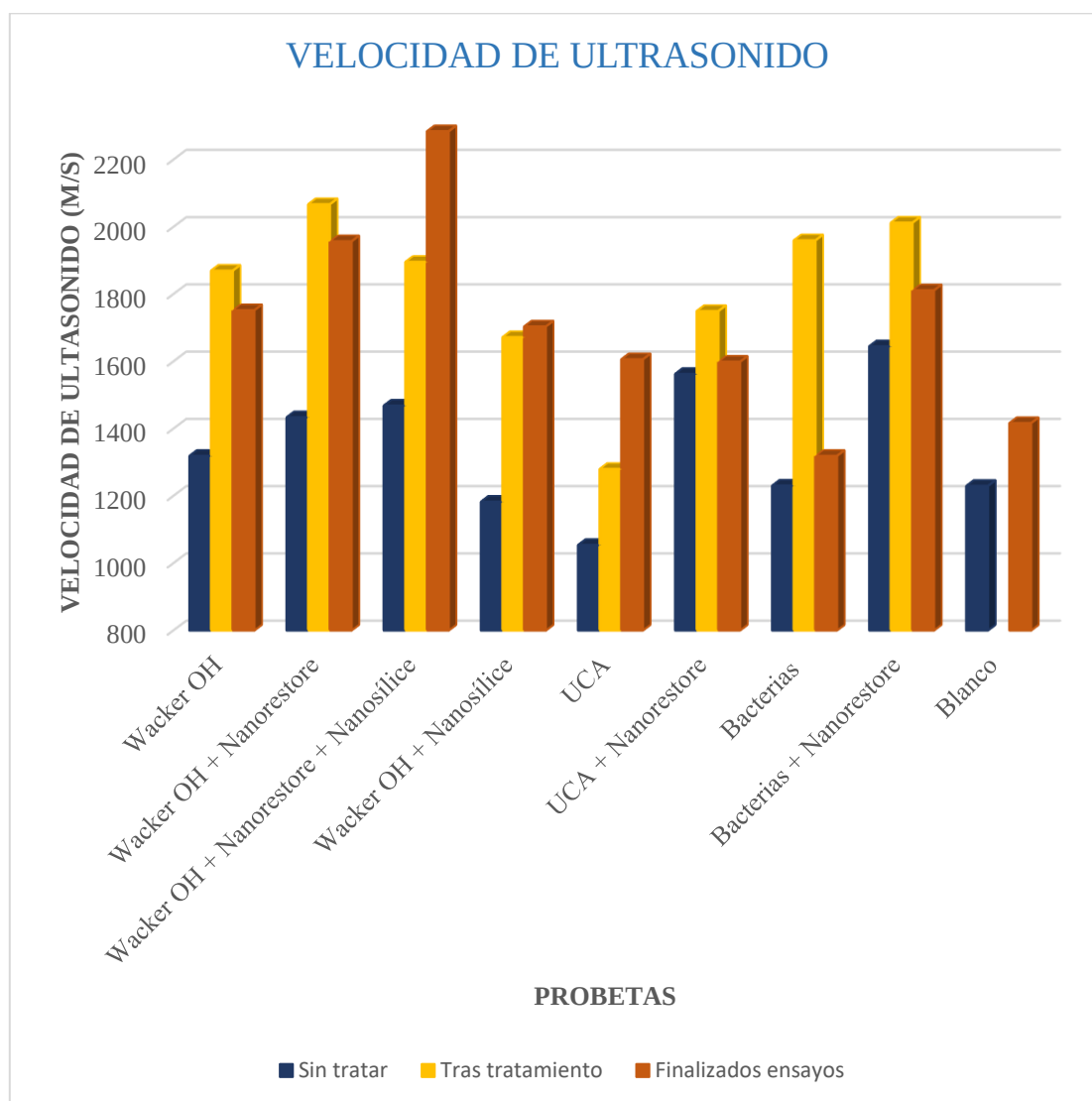


Figura 60. Variación de la velocidad de ultrasonido.

En el Figura 59 ya se observa un cambio considerable en la velocidad de ultrasonido en algunos de los tratamientos aplicados a la piedra objeto de ensayo. En la Figura 61 se representan los incrementos porcentuales de la velocidad con respecto al valor correspondiente a la roca sin tratar.

Al igual que el en caso de la porosidad, se ha determinado el incremento de velocidad de ultrasonido experimentado al tratar las diferentes muestras (Tabla 12):

| TRATAMIENTOS                         | $\Delta$ tras tratamiento | $\Delta$ finaliz.ensayos |
|--------------------------------------|---------------------------|--------------------------|
| Wacker OH                            | 42                        | 33                       |
| Wacker OH + Nanorestore              | 44                        | 37                       |
| Wacker OH + Nanorestore + Nanosílice | 29                        | 56                       |
| Wacker OH + Nanosílice               | 41                        | 44                       |
| UCA                                  | 21                        | 52                       |
| UCA + Nanorestore                    | 12                        | 2                        |
| Bacterias                            | 59                        | 7                        |
| Bacterias + Nanorestore              | 22                        | 10                       |
| Blanco                               |                           | 15                       |

Tabla 12. Incremento de la velocidad de ultrasonido.

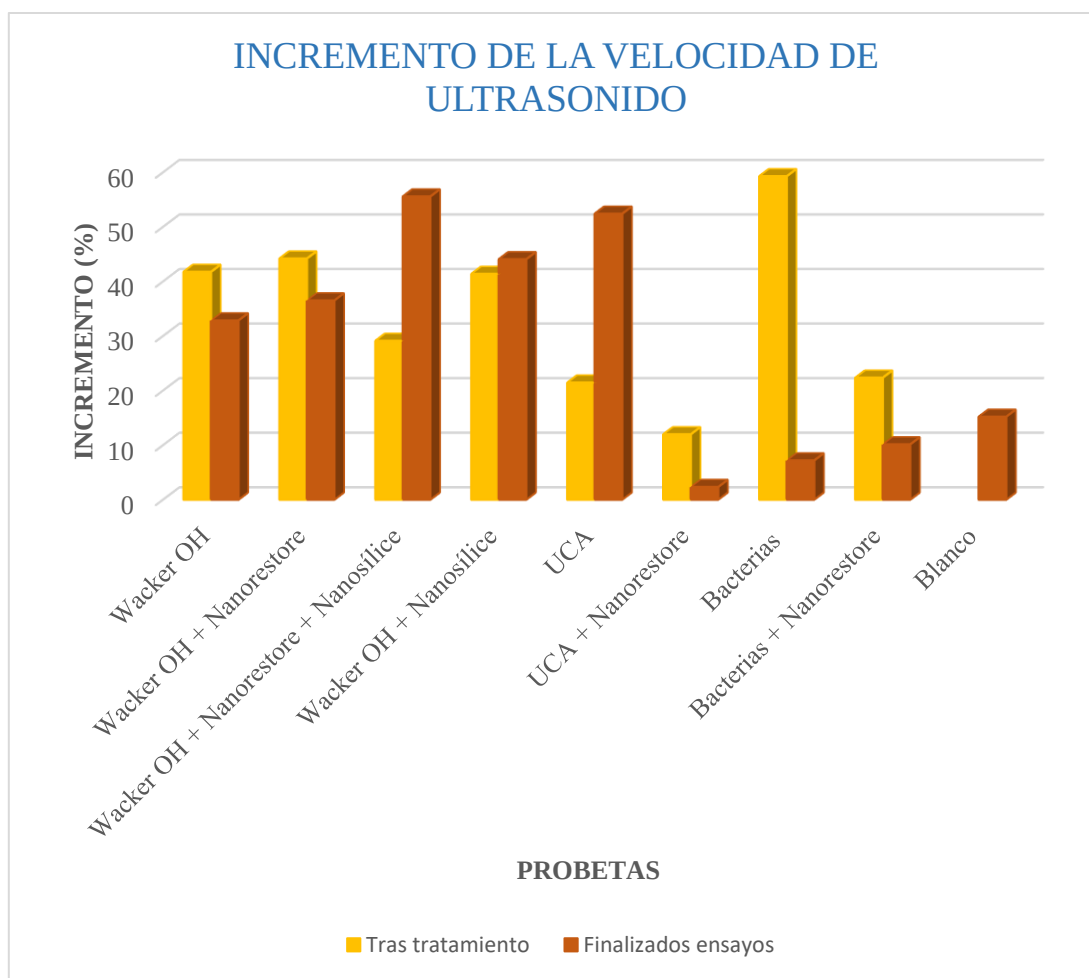


Figura 61. Variación relativa de la velocidad de ultrasonido.

Observando la Figura 60, se puede ver que el tratamiento que provoca un mayor cambio en la velocidad de ultrasonido es el de las bacterias. A pesar de ello, se aprecia un descenso de esta cualidad tras realizar todos los ensayos hídricos con la piedra. El motivo puede ser la baja adherencia que tiene el tratamiento sobre la piedra, llegándose a perder tras mojar la probeta tratada.

Los tratamientos que emplean Wacker OH, son una buena opción para mejorar esta propiedad, además de proporcionar incrementos de la velocidad de ultrasonido elevados, permanece estable tras enfrentarse al agua. Por el contrario los tratamientos que contienen el producto de la UCA, son los que menos modifican la velocidad de ultrasonido.

No obstante, finalizados todos los ensayos se observa un incremento muy elevado en las probetas tratadas con producto de la UCA y con la mezcla de Nanorestore, más Wacker OH, más Nanosílice.

Como la velocidad de ultrasonido está relacionada con la porosidad, sucede lo mismo con el blanco. Al disminuir la porosidad, aumenta la velocidad de ultrasonido (Figura 62).

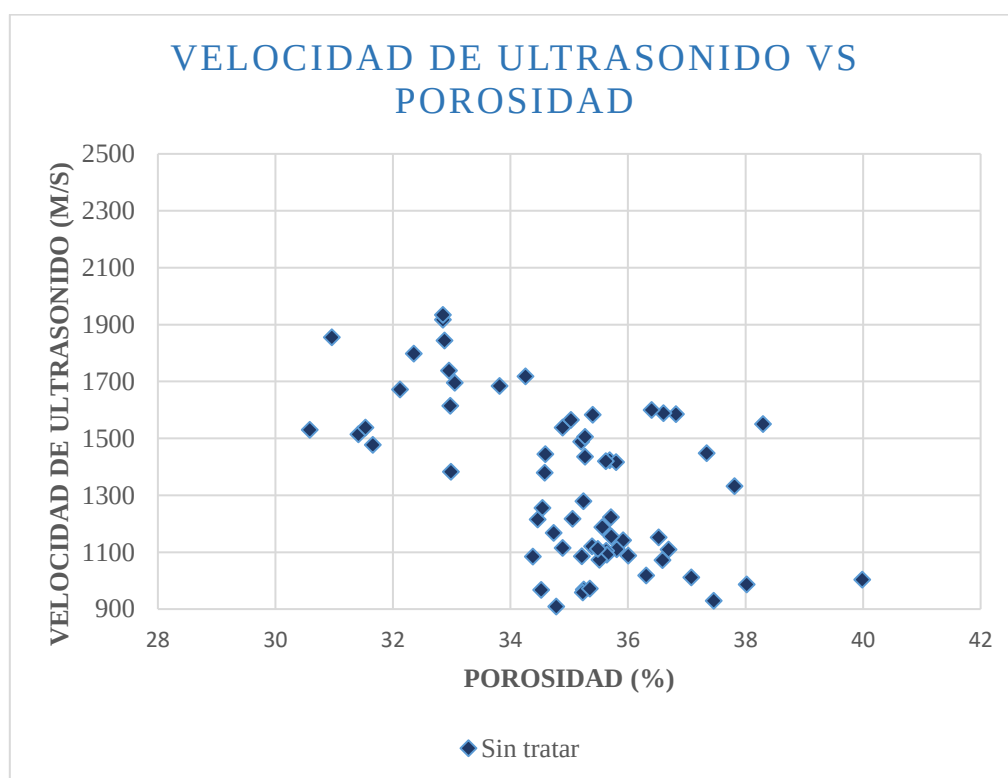


Figura 62. Velocidad de ultrasonido frente a porosidad. Valores iniciales

Otra forma de analizar la eficacia en los cambios de este parámetro es estudiando la relación de la porosidad con la velocidad de ultrasonido. Al disminuir la porosidad, el número de poros es menor, por lo que la piedra está más compacta y la velocidad de ultrasonido es mayor. (Figura 63, 64, 65, 66, 67, 68, 69 y 70)

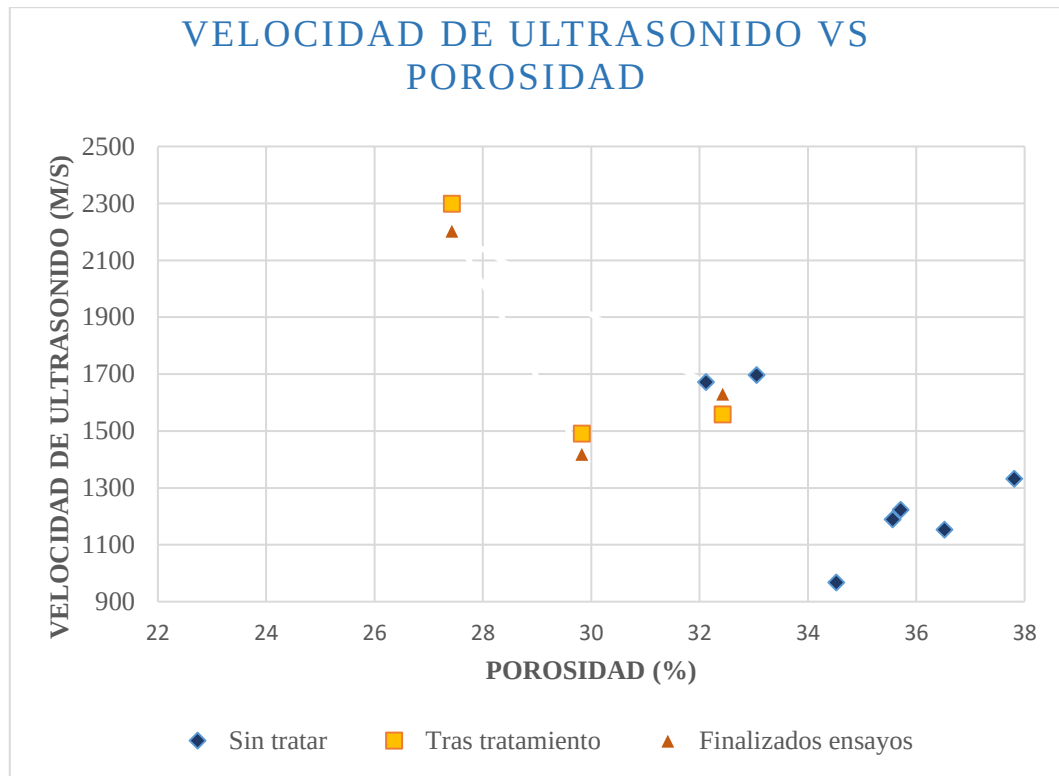


Figura 63. Relación de la velocidad de ultrasonido con la porosidad. Efecto de la aplicación de Wacker OH.



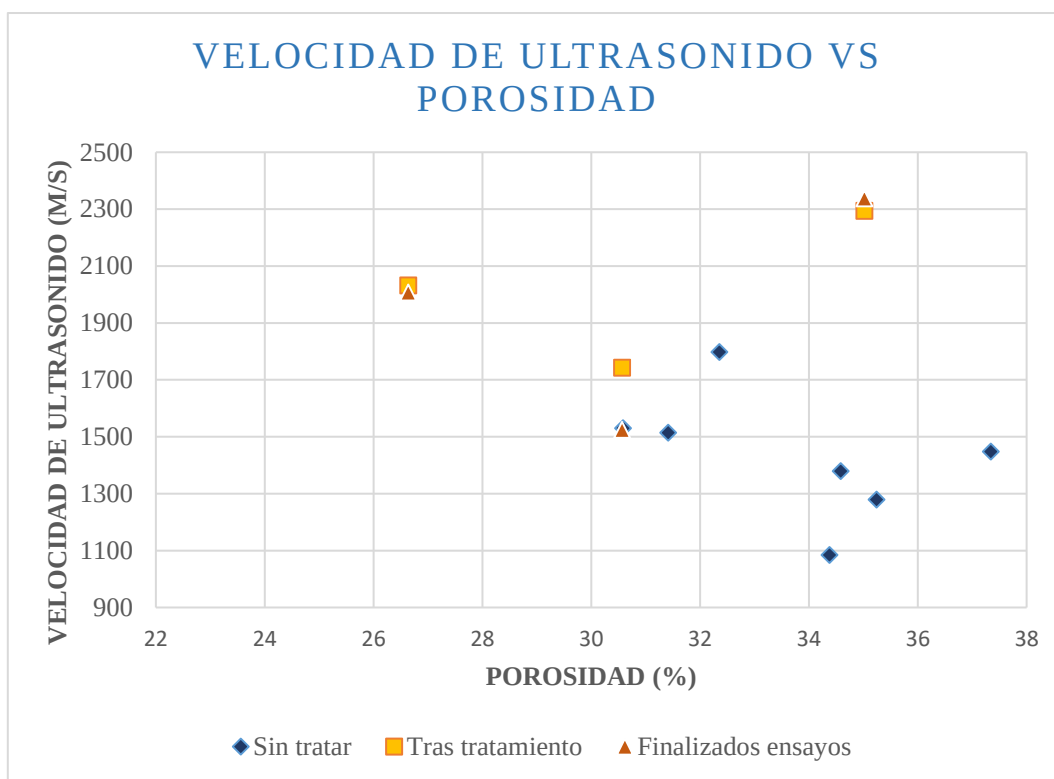


Figura 64. Relación de la velocidad de ultrasonido con la porosidad. Efecto de la aplicación de Wacker OH junto con Nanorestore.

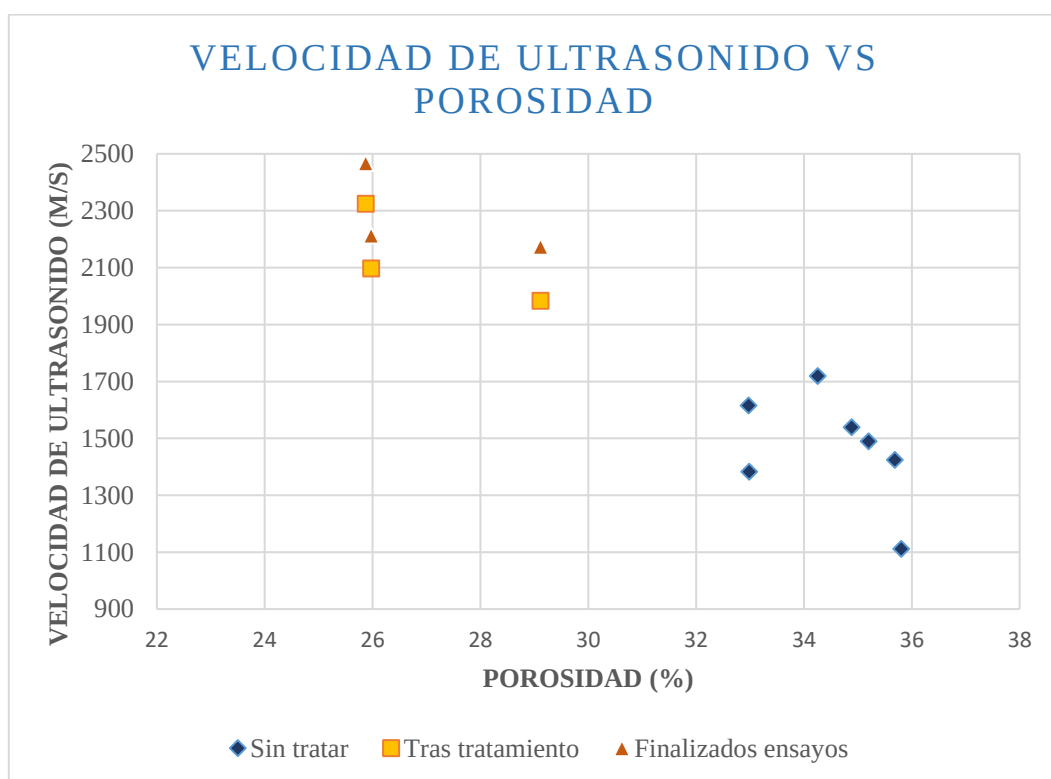


Figura 65. Relación de la velocidad de ultrasonido con la porosidad. Efecto de la aplicación de Wacker OH junto con Nanorestore y Nanosílice.

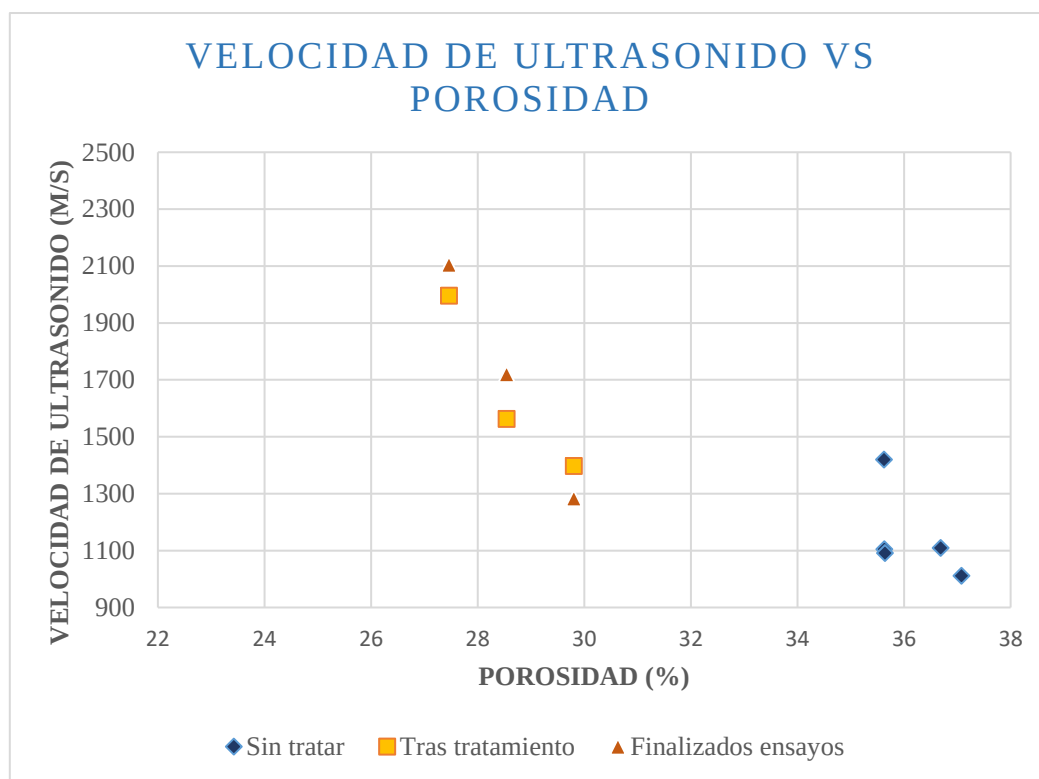


Figura 66. Relación de la velocidad de ultrasonido con la porosidad. Efecto de la aplicación de Wacker OH junto con Nanosílice.

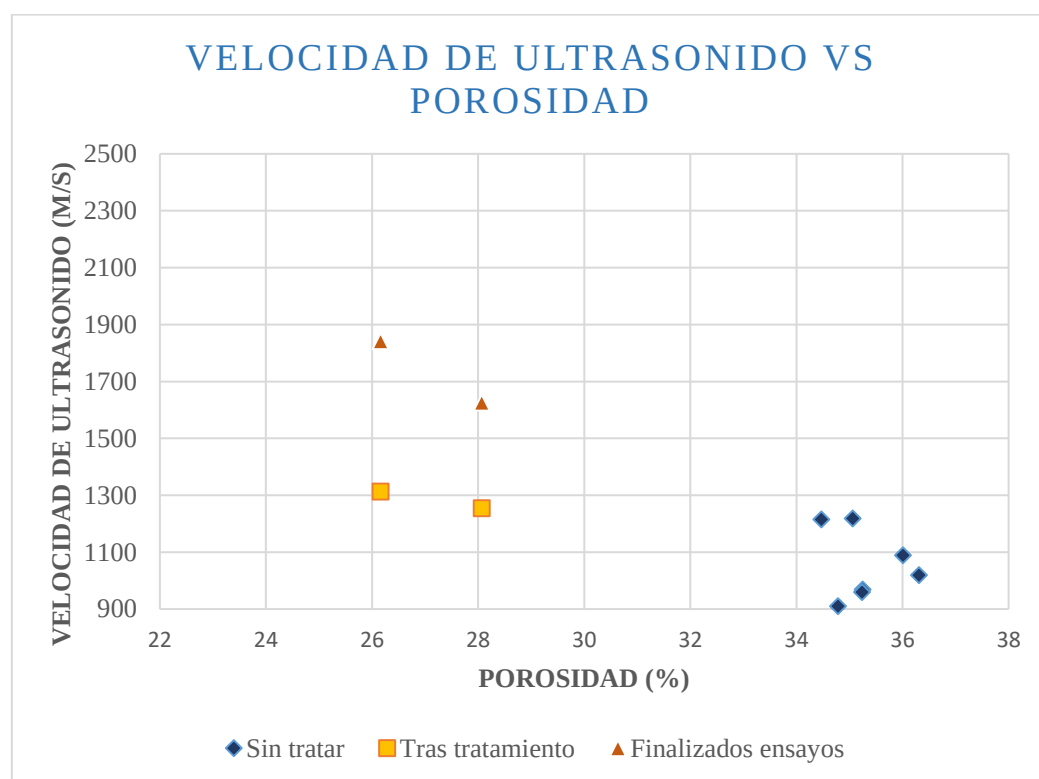


Figura 67. Relación de la velocidad de ultrasonido con la porosidad. Efecto de la aplicación de UCA.

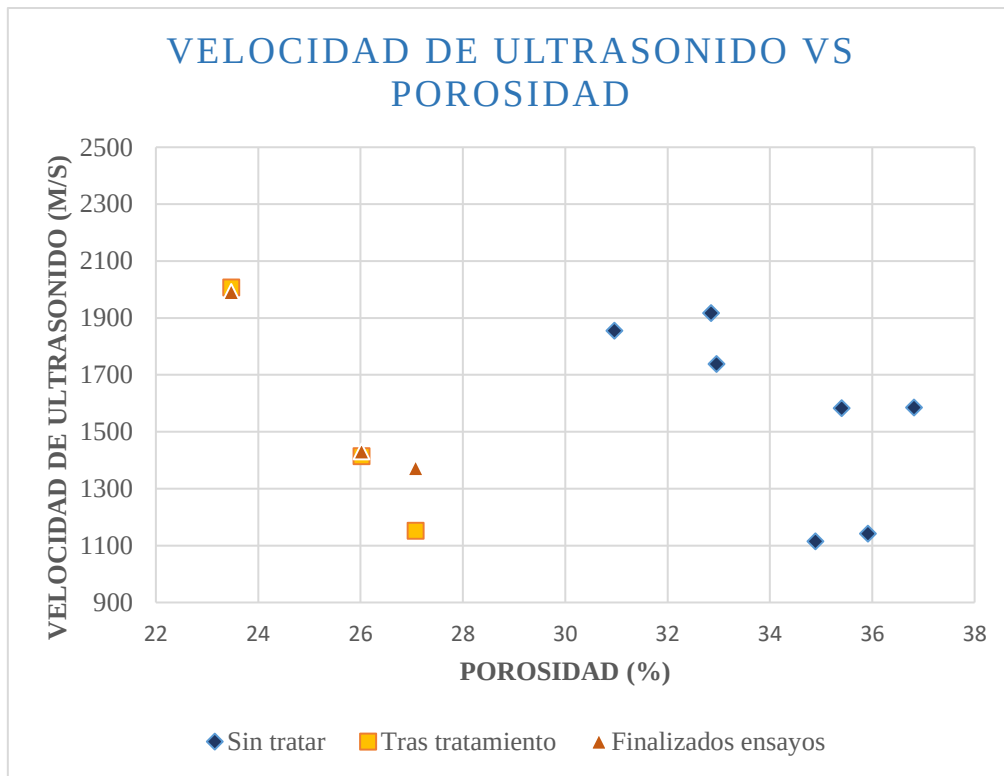


Figura 68. Relación de la velocidad de ultrasonido con la porosidad. Efecto de la aplicación de UCA junto con Nanorestore.

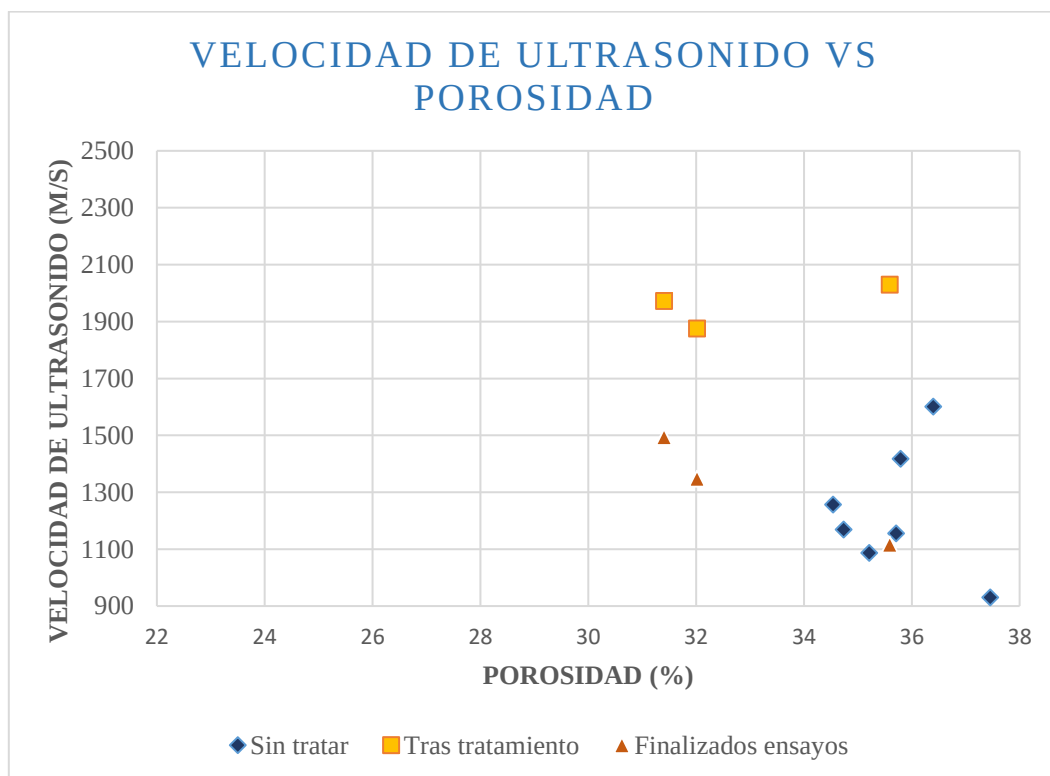
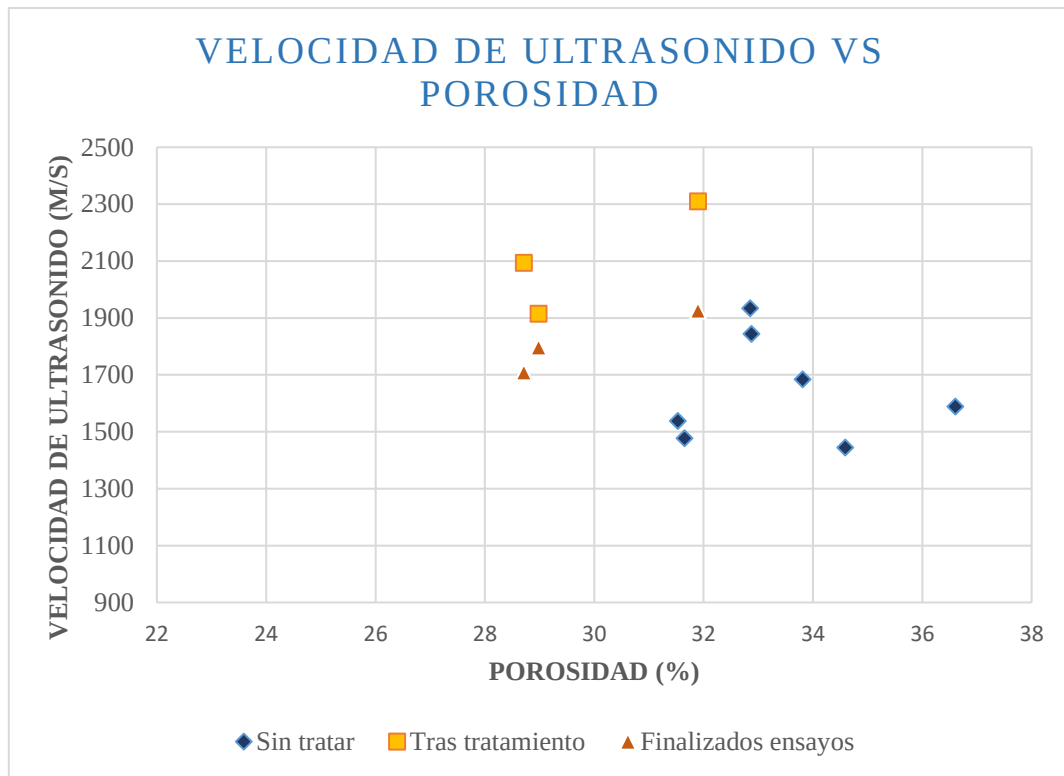


Figura 69. Relación de la velocidad de ultrasonido con la porosidad. Efecto de la aplicación de Bacterias.



*Figura 70. Relación de la velocidad de ultrasonido con la porosidad. Efecto de la aplicación de Bacterias junto con Nanorestore.*

## 4.6. Dureza

La determinación de la dureza proporciona información sobre el efecto consolidante de los tratamientos aplicados. Como una primera valoración se puede mencionar que existe un cambio en la dureza del material tras aplicar los distintos tratamientos, ya que durante la realización del ensayo antes de aplicar los productos consolidantes la piedra se desmoronaba en cantidades considerables, cosa que descendió tras repetir el ensayo una vez aplicados los tratamientos.

Para hacer una valoración más objetiva con respecto a la dureza del material, se usa un durómetro. Aunque con él se obtienen valores sobre este parámetro hay que mencionar que dicho aparato no es idóneo para medir este tipo de piedra con granos, huecos, cemento calizo y con irregularidades en la superficie.

Haciendo una valoración más objetiva con respecto a la dureza del material, se obtienen los resultados mostrados en la Figura 71.

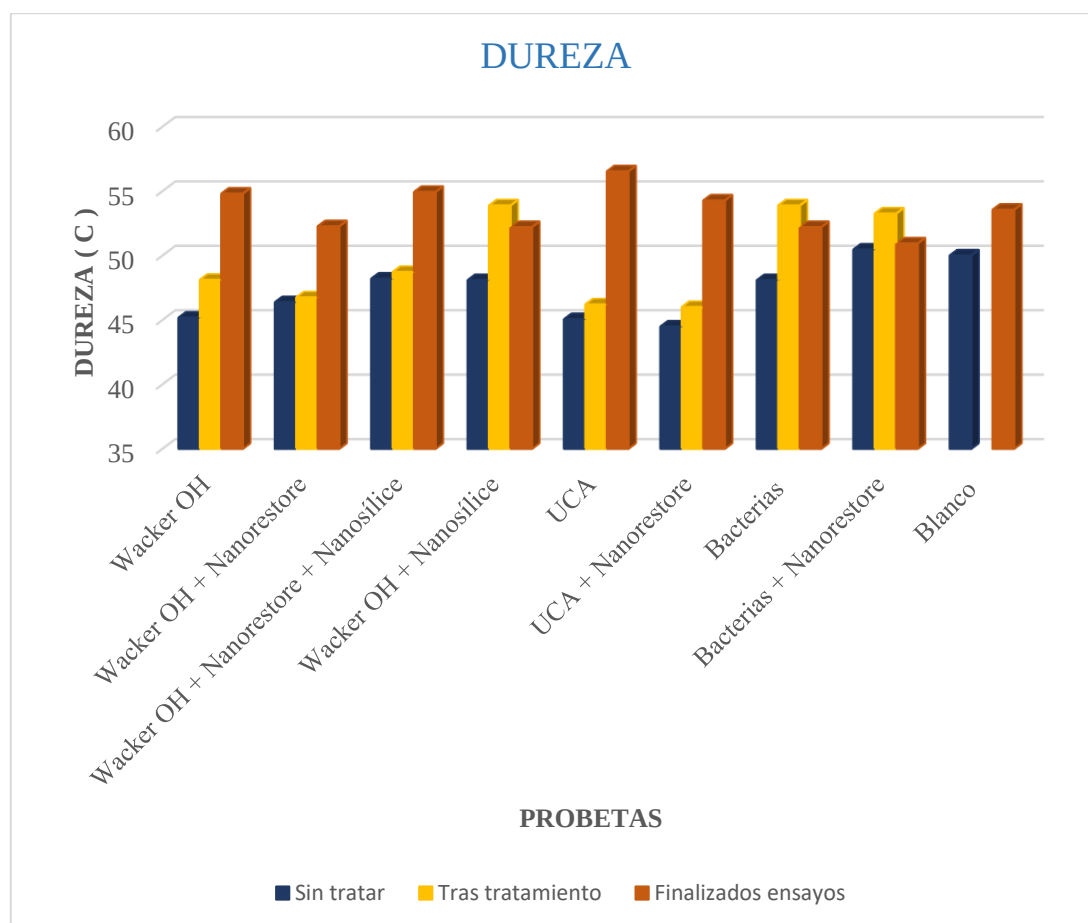


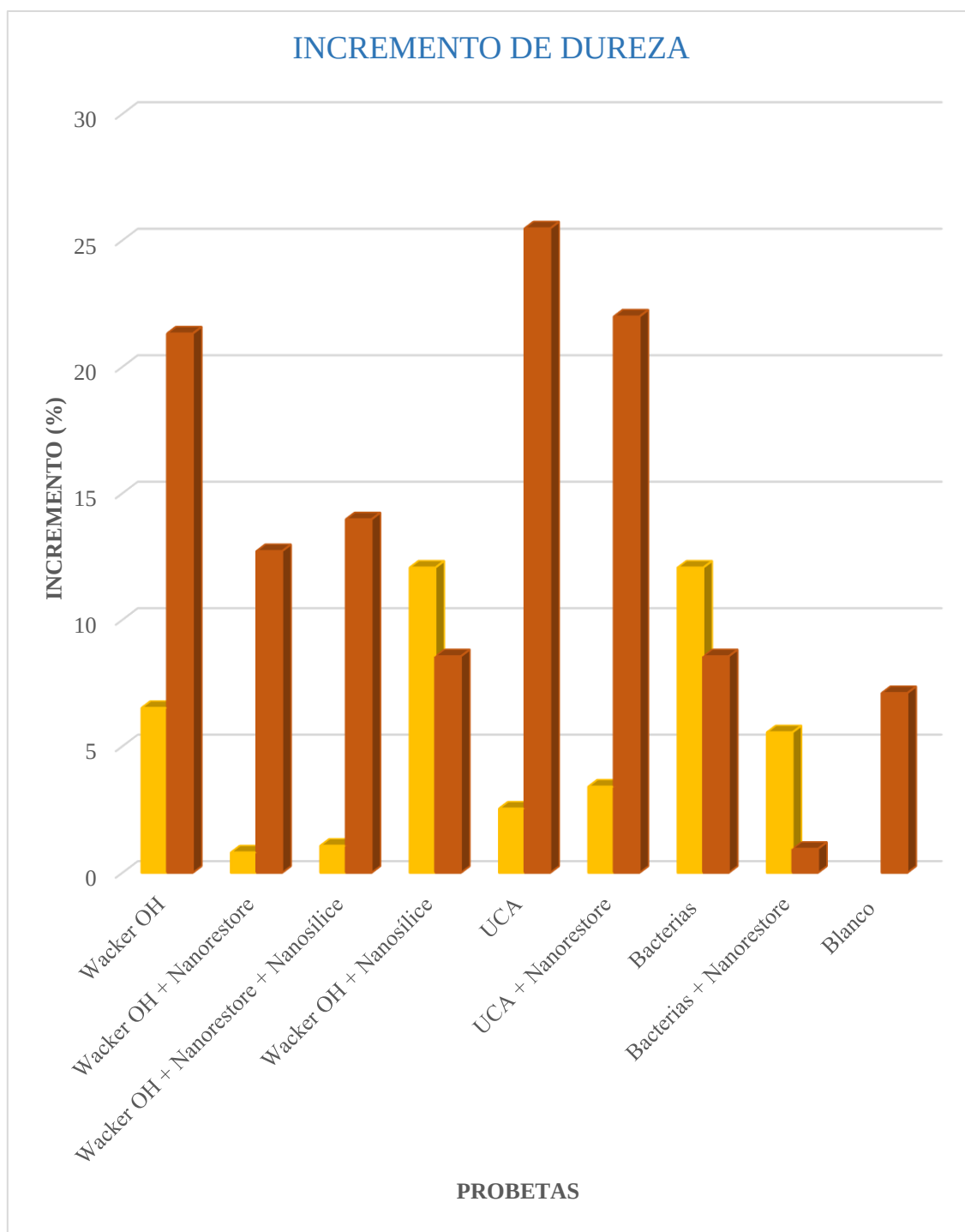
Figura 71. Variación de la dureza con los distintos tratamientos.

En la Figura 71 se aprecia que la mayoría de tratamientos mejoran la dureza conforme va pasando el tiempo y se realizan los ensayos. Esto es debido a que el efecto consolidante toma más poder a lo largo del tiempo. Cosa que no ocurre con las muestras tratadas con bacterias, esto puede estar motivado por la pérdida de la capa de carbonato formada al entrar en contacto con agua.

Para hacer un estudio más objetivo de la dureza, se determina el incremento medio de dureza con respecto a las condiciones iniciales por cada tratamiento (*Tabla 13*).

| TRATAMIENTOS                         | $\Delta$ tras tratamiento | $\Delta$ finaliz. ensayos |
|--------------------------------------|---------------------------|---------------------------|
| Wacker OH                            | 7                         | 21                        |
| Wacker OH + Nanorestore              | 1                         | 13                        |
| Wacker OH + Nanorestore + Nanosílice | 1                         | 14                        |
| Wacker OH + Nanosílice               | 12                        | 9                         |
| UCA                                  | 3                         | 25                        |
| UCA + Nanorestore                    | 3                         | 22                        |
| Bacterias                            | 12                        | 9                         |
| Bacterias + Nanorestore              | 6                         | 1                         |
| Blanco                               |                           | 7                         |

*Tabla 13. Incremento de la dureza.*



*Figura 72. Variación relativa de la dureza.*

Con la Tabla 13 se confirma que los tratamientos que provocan una mayor dureza en la calcarenita son:

- En primer lugar, el consolidante de la UCA. Llega a incrementar hasta un 25 % de la dureza de la roca. Tras aplicar el tratamiento, el efecto que este genera sobre las probetas tratadas es mínimo, llegando a aumentar el efecto a lo largo del tiempo.

- En segundo lugar, se encuentra los tratamientos de Wacker OH y el UCA junto con Nanorestore. Aquí sucede lo mismo que en el caso anterior: el consolidante tiene efecto a largo plazo.
- Como productos intermedios se encuentran el Wacker OH en sus combinaciones con Nanorestore y Nanosílice.
- Por último se tienen los tratamientos en los que se emplean Bacterias. En ellos ocurre lo mismo que en los ensayos anteriores: su efectividad disminuyen al mojarse.



## 4.7. Absorción de agua por capilaridad

A menudo los edificios históricos están expuestos a numerosos agentes ambientales. La absorción del agua por capilaridad en la roca genera un deterioro resultante de la precipitación e hidratación de sales en el sistema poroso del material. Por ello, con el objetivo de reducir al máximo la entrada de agua por capilaridad a la piedra se realiza este ensayo.

La absorción por capilaridad depende principalmente de la cantidad de poros libres y de las conexiones entre ellos. A mayor espacio libre de los poros mayor cantidad de agua absorbida, lo que provoca un incremento de peso en las probetas.

La curva de absorción capilar representa el incremento de peso en función de la raíz cuadrada del tiempo (segundos). Los resultados se representan como incremento de peso respecto al peso inicial frente a la raíz cuadrada del tiempo:

En la Figura 73 se representan las curvas de absorción de cada tratamiento junto con la del blanco (probetas sin tratar):

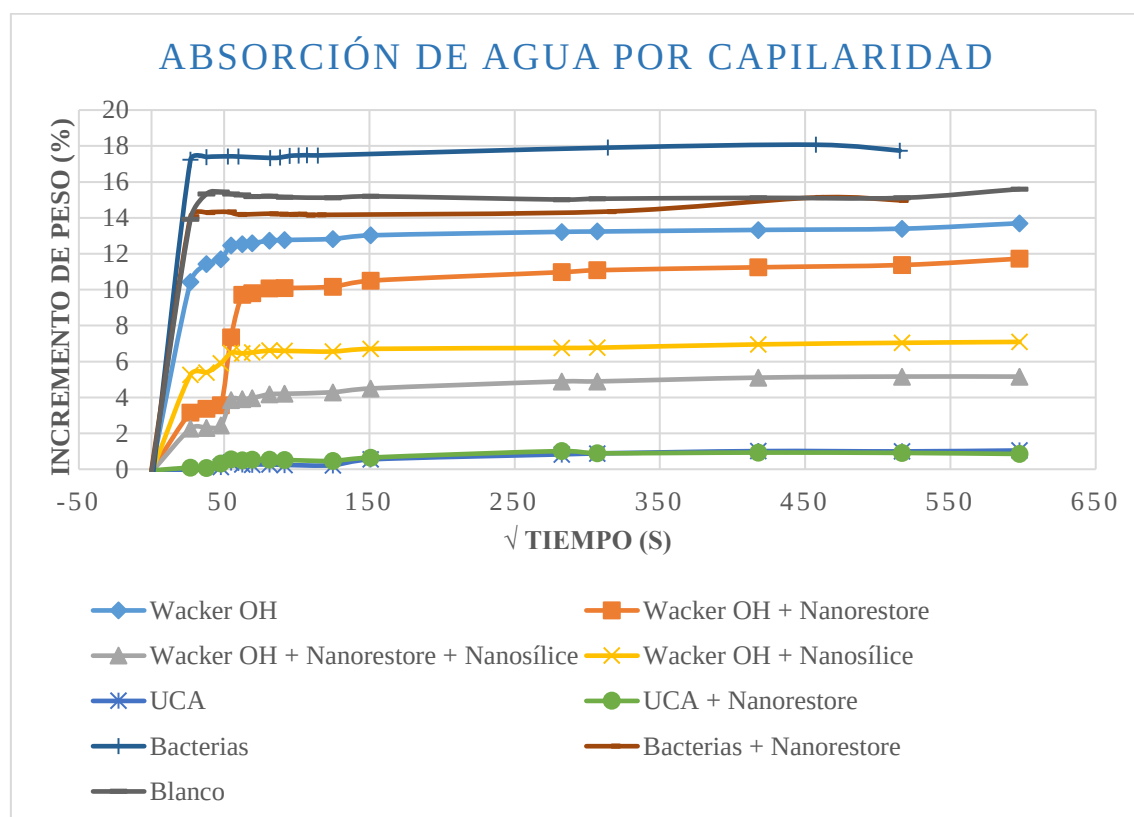


Figura 73. Absorción media de agua por capilaridad y por tratamiento.

Como se muestra en la figura 73, las probetas que absorben más agua por capilaridad son:

- En primer lugar, las tratadas con bacterias. Durante los primeros minutos en contacto con agua incrementan hasta un 17 % su peso al absorber gran cantidad de agua. Luego se estabilizan y se mantienen a lo largo del tiempo. Las oscilaciones se piensan que son debidas a que cuando las muestras se saturan de humedad puede llegar a evaporarse parte de agua.
- En segundo lugar se encuentra el blanco, seguido de las mezclas de bacterias con Nanorestore, Wacker OH en todas sus combinaciones posibles con y sin Nanorestore y Nanosilice. Tienen un comportamiento similar al primer grupo, pero con distintos incrementos de peso.
- En tercer y último lugar, se encuentran el tratamiento de la UCA y la mezcla de UCA junto con Nanorestore. Se puede apreciar que la piedra tratada con ellos apenas absorbe agua. Motivo por el que se puede llegar a la conclusión de que el producto procedente de la UCA actúa como un hidrófugo.

## 4.8. Desorción de agua

Con este ensayo se pretende conocer la evolución del proceso de evaporación del agua contenida en la piedra ya que esta es una de las características hídricas más importantes debido a que, a través del estudio, se permite determinar la capacidad que posee el material para eliminar la humedad que contiene.

Por ello, se realiza una representación gráfica donde se recoge el contenido de agua como porcentaje con respecto al contenido de agua a saturación frente al tiempo medido en minutos comparando el proceso de evaporación de las distintas muestras tratadas frente a las no tratadas. (Figura 74)

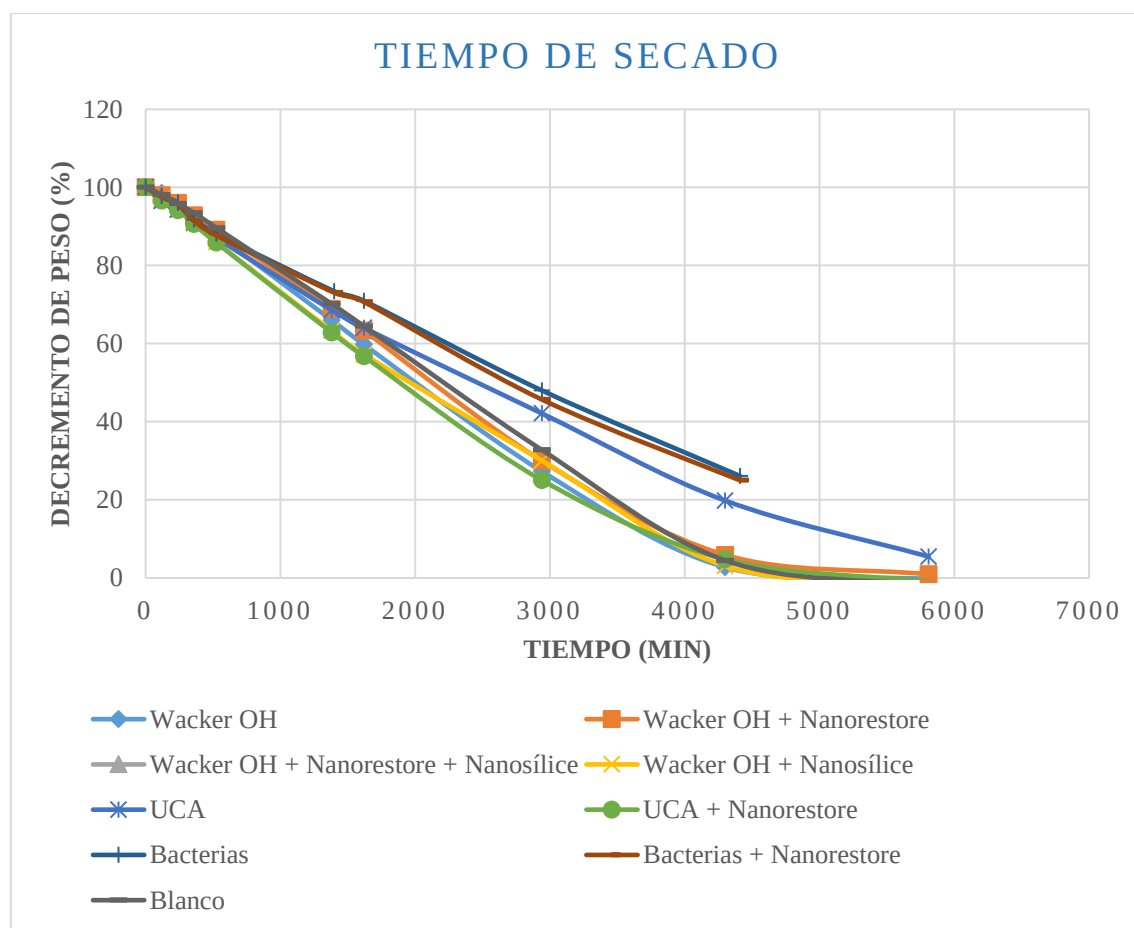


Figura 74. Tiempo medio de secado por tratamientos.

Como se muestra en la Figura 74, todas las muestras parten de su peso saturado (están completamente cargadas de agua). Partiendo de ese valor todas se van secando a lo largo de tiempo. La pendiente del tramo inicial recto de las curvas es una medida de la velocidad a la cual se produce el secado

Las probetas tratadas con bacterias, en primer lugar, y con la mezcla de Nanorestore junto con bacterias, en segundo lugar, son las que más tardan en secarse, por lo que retienen más humedad en su interior. Las muestras tratadas con producto procedente de la UCA también tienen características similares.

Por el contrario, casi todas las demás probetas, alcanza su secado transcurridas unas 84 horas.

## 4.9. Grado de saturación

Con la inmersión total de las probetas en agua se determina la porosidad accesible al agua de las mismas, parámetro interesante de estudiar debido a que se busca una menor penetración de agua en el material para evitar la precipitación de compuestos no deseados que deterioren al monumento. A raíz de la variación del peso de las muestras sumergidas en agua durante 72 h se determina la conectividad entre los poros.

Conectividad se define como conexión existente entre los poros de la piedra y la facilidad del agua para ir rellenando éstos desde la superficie hacia el interior.

En la Tabla 14 y Figura 75 se puede observar los diferentes valores de la conectividad:

| TRATAMIENTOS                         | Conectividad (%) |
|--------------------------------------|------------------|
| Wacker OH                            | 94               |
| Wacker OH + Nanorestore              | 81               |
| Wacker OH + Nanorestore + Nanosílice | 80               |
| Wacker OH + Nanosílice               | 87               |
| UCA                                  | 26               |
| UCA + Nanorestore                    | 25               |
| Bacterias                            | 90               |
| Bacterias + Nanorestore              | 85               |
| Blanco                               | 80               |

*Tabla 14. Conectividad media por tratamiento.*

Observándose la Tabla 14, se ve que las muestras tratadas con Wacker OH, tienen una mayor conectividad. Seguidamente se encuentran el resto de tratamientos (excepto los de la UCA) incluyendo el blanco con valores entre el 80 % y el 90%.

Con valores muy bajos de conectividad se encuentra el tratamiento de la UCA, sin y con Nanorestore, esto es debido a que el producto procedente de la UCA presenta cierto comportamiento hidrófugo.

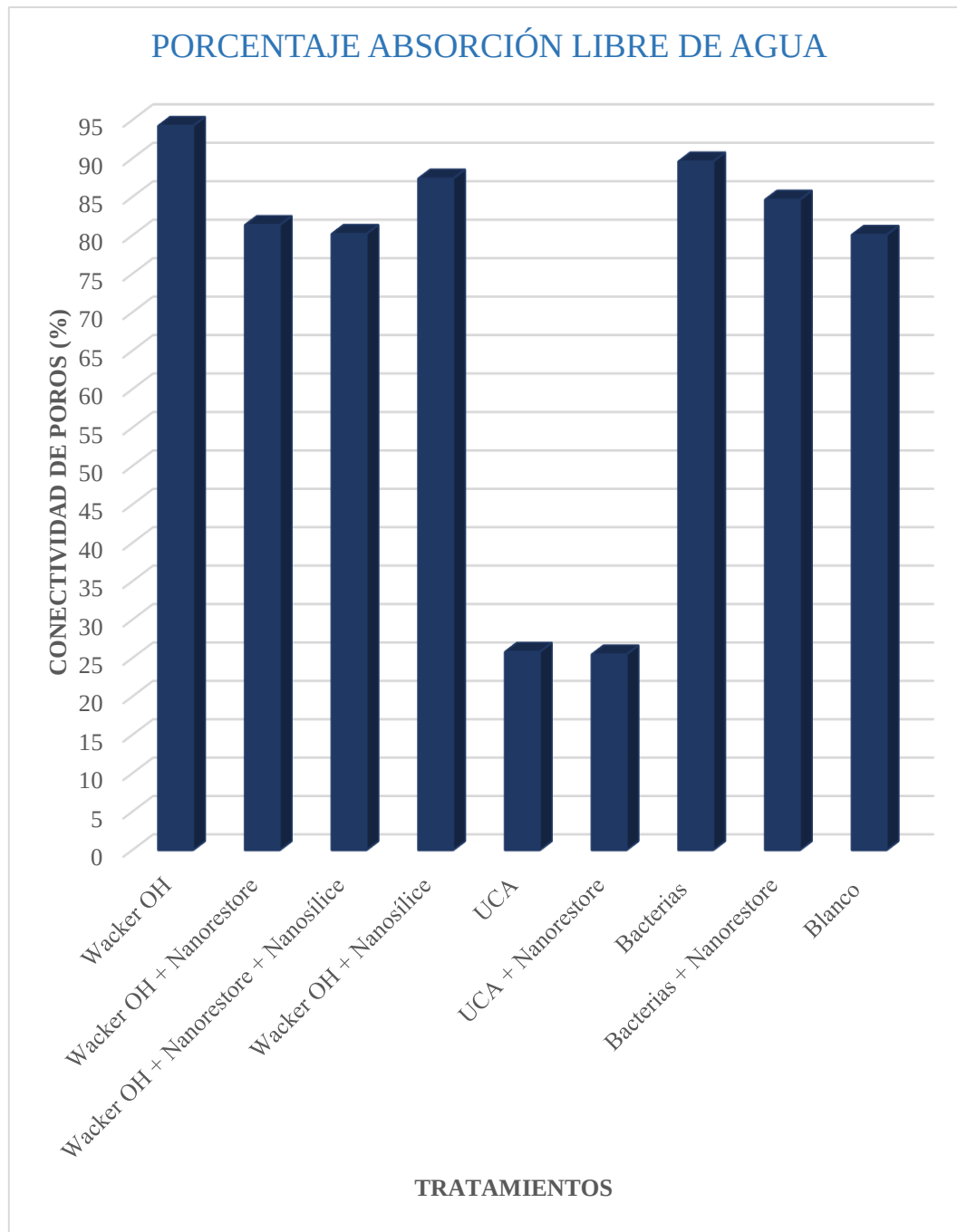


Figura 75. Conectividad media por tratamiento.

## 4.10. Peeling Test

Con la realización de este ensayo se determina el grado de consolidación que experimenta la piedra tras ser tratadas con los diferentes tratamientos, así como la sin tratar.

En la Tabla 15 y Figura 76 se expone la cantidad media por probetas de material perdido en los diferentes grupos de tratamientos:

| TRATAMIENTOS                         | Material perdido (mg) |
|--------------------------------------|-----------------------|
| Wacker OH                            | 68,4                  |
| Wacker OH + Nanorestore              | 5,8                   |
| Wacker OH + Nanorestore + Nanosílice | 8,4                   |
| Wacker OH + Nanosílice               | 30,1                  |
| UCA                                  | 16,9                  |
| UCA + Nanorestore                    | 4,2                   |
| Bacterias                            | 117,3                 |
| Bacterias + Nanorestore              | 27,6                  |
| Blanco                               | 101,4                 |

*Tabla 15. Ensayo Peeling Tape. Cantidad de material perdido.*

Las muestras tratadas con bacterias son las que tienen peor consolidación y la que mayor cantidad de material se desprende de su superficie. Parte de este material puede ser el nuevo carbonato que generan y depositan las bacterias sobre la piedra, razón por la que pierden más material que incluso el blanco.

El Wacker OH también tiene malos resultados con respecto a la consolidación de la piedra, ya que es uno de los tratamientos que desprende mayor cantidad de material.

Por el contrario, cuando se aplica Nanorestore a los productos principales se obtienen muy buenos resultados, arrastrándose una mínima cantidad de sustrato.

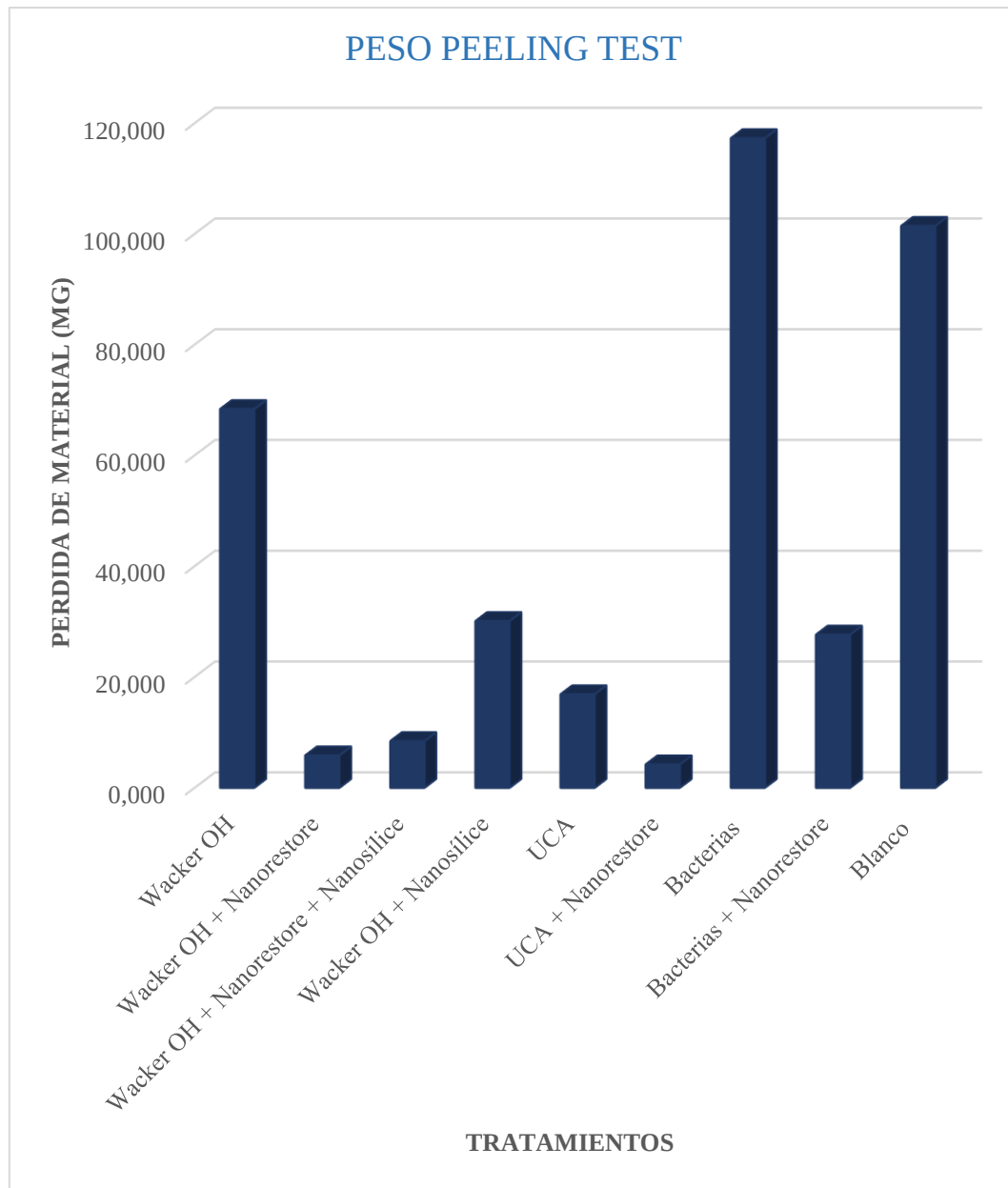


Figura 76. Pérdida de material Peeling Tape.



## 4.11. Ensayo de alteración

El ensayo de alteración es el más importante, puesto que demuestra el comportamiento de la piedra frente a la cristalización de sales en el interior de los poros del material pétreo. La mayoría de las formas de alteración que afectan a los edificios históricos llevan asociados contenidos significativos de sales de diversa naturaleza.

El efecto consolidante de los tratamientos se debe apreciar en una pérdida de material más lenta que en las probetas sin tratar, ya que el proceso de absorción de disolución y posterior cristalización de la sal en los poros, hidratación y disolución tiene lugar de la misma forma, puesto que los consolidantes no impiden la entrada de disolución. Cuanto mayor sea la mejora de la cohesión y de las propiedades mecánicas del material, más lenta sería la alteración y mayor número de ciclos en el ensayo resistirían las probetas.

Los resultados obtenidos del ensayo de cristalización de sales tras los 20 ciclos estipulados como duración del mismo, se muestran en la figura 77, donde se recoge la variación de peso de las probetas a lo largo del ensayo.

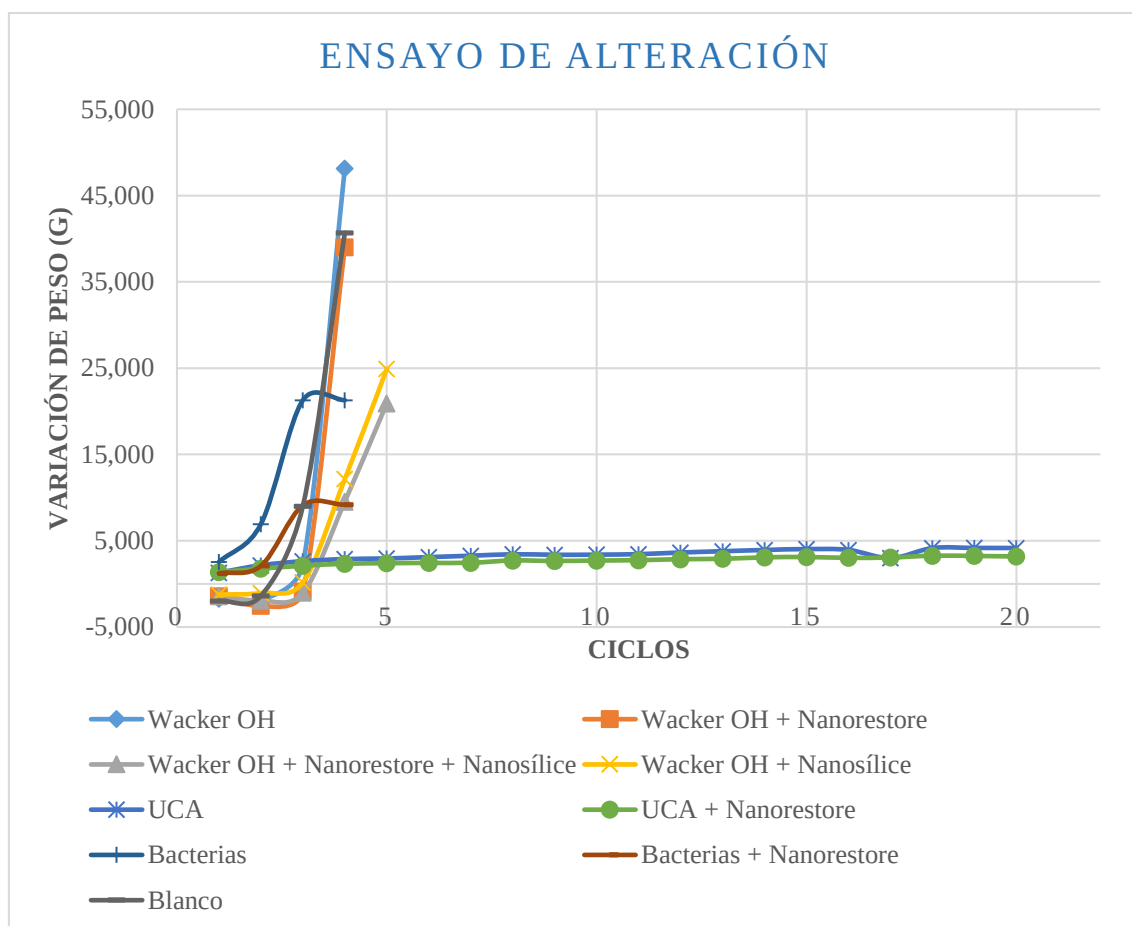


Figura 77. Ensayo de cristalización de sales solubles

Durante los dos primeros ciclos, todas las probetas experimentan un incremento de peso debido a la precipitación de la sal en la superficie del material tras evaporar el agua que contiene el mismo. Transcurrido estos primeros ciclos y cuando las muestras contienen en su interior las sales, al entrar de nuevo en contacto con la disolución la sal se hidrata y seguidamente se disuelve produciendo tensiones que causan el desprendimiento progresivo de granos de la piedra.

El Wacker OH, con y sin Nanorestore, aguanta cuatro ciclos. Lo mismo sucede con las muestras tratadas con bacterias, con y sin Nanorestore, y con el blanco.

Al añadirle al Wacker OH, con y sin Nanorestore, las partículas de Nanosílice se mejora un poco más la consolidación del material, aguantando un ciclo más y desprendiéndose menos cantidad de material.

En el caso del producto UCA, debido a su efecto hidrófugo no se produce la absorción de disolución y, por tanto, no se producen los posteriores efectos causantes del deterioro del material, llegando a aguantar los 20 ciclos sin llegar a degradarse el material.

El deterioro sufrido por las probetas además de haberse controlado por sus cambios en el peso se ha controlado mediante inspección visual. A continuación se muestran algunas imágenes tomadas durante la realización del ensayo.

| Ensayo de alteración |                                                                                   |                                                                                    |                                                                                      |                                                                                      |
|----------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|
| Ciclo                | Wacker OH                                                                         | Wacker OH + Nanorestore                                                            | Wacker OH + Nanorestore + Nanosílice                                                 | Wacker OH + Nanosílice                                                               |
| 1                    |  |  |   |   |
| 3                    |  |  |   |   |
| 4                    |  |  |   |   |
| 5                    | ----                                                                              | -----                                                                              |  |  |

Tabla 16. Ensayo alteración para el Wacker OH en todas sus combinaciones.

| Ensayo de alteración |                                                                                    |                                                                                     |                                                                                     |                                                                                     |
|----------------------|------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|
| Ciclo                | UCA                                                                                | UCA + Nanorestore                                                                   | Bacterias                                                                           | Bacterias + Nanorestore                                                             |
| 1                    |   |   |  |  |
| 3                    |   |   |  |  |
| 4                    |   |   |  |  |
| 20                   |  |  |                                                                                     |                                                                                     |

Tabla 17. Ensayo de alteración para la UCA y bacterias con y sin Nanorestore.

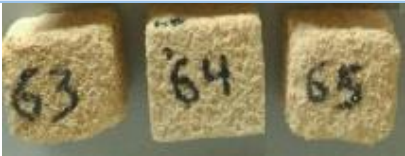
| Ensayo de alteración |                                                                                    |
|----------------------|------------------------------------------------------------------------------------|
| Ciclo                | Blanco                                                                             |
| 1                    |  |
| 3                    |  |
| 4                    |  |

Tabla 18. Ensayo de alteración para el blanco.

## 5. CONCLUSIONES



En este último capítulo se recopilan las conclusiones extraídas del estudio realizado durante el desarrollo de este trabajo, cuyo objetivo principal es elegir el consolidante óptimo para tratar la piedra procedente de la cantera del Cerro de San Cristóbal del Puerto de Santa María.

En primer lugar se debe comentar, tal como se pudo apreciar en el capítulo anterior, que la mayoría de los tratamientos provocan un cambio sobre las propiedades de la piedra. Por ello, se va a comparar los resultados obtenidos y así se va a mostrar la evolución de los distintos tratamientos en función de las diferentes propiedades estudiadas.

Respecto al tiempo de secado de los tratamientos, se ha tenido que excluir las probetas tratadas con bacterias debido a que dicho proceso (que además es muy diferente de la aplicación de los restantes) lo llevó a cabo una empresa ajena fuera de laboratorio, esto motivó a no poder controlar la evolución del proceso. Al resto de tratamientos se les controló la evolución del peso a lo largo del tiempo, sacando dos conclusiones:

- Una vez secados los tratamientos, las probetas experimentan un incremento de peso final, siendo las que experimentan un mayor peso las tratadas con Wacker OH junto con Nanosílice seguido de las tratadas con UCA. Por el contrario, los que menos influyen con respecto al peso son Wacker OH junto con Nanorestore, seguido del Wacker OH en solitario.
- Los tiempos de secado varían en función del consolidante aplicado, siendo el producto de la UCA seguido por la mezcla de UCA más Nanorestore los que tienen tiempos de secado más cortos.

Al analizar la porosidad, se aprecia una disminución tras la aplicación de los consolidantes siendo para los productos UCA sin y con Nanorestore más acusada, seguido de Wacker OH junto con Nanosílice y Wacker OH junto con Nanorestore y Nanosílice. Por el contrario, la disminución menos significativa, se tienen en los tratamientos que usan bacterias.

La densidad es una propiedad inversamente proporcional a la porosidad, al disminuir el número de poros hay un incremento de masa, por lo que aumenta la densidad. Esta regla se cumple en todos los casos excepto en los grupos que contienen bacterias. Al mismo tiempo, el mayor cambio de densidad se aprecia en las muestras tratadas con



Wacker OH junto con Nanosílice, seguido de las que contienen producto de la UCA y UCA con Nanorestore.

El color se ha medido en tres ocasiones: al comienzo del estudio, tras aplicar los tratamientos y tras mojar las muestras. Comparando los valores iniciales con respecto al tomado tras aplicar los tratamientos los que provocan una menor variación del color son los productos formados por Wacker OH junto con Nanosílice, seguido del Wacker OH junto con Nanorestore y Nanosílice. Por el contrario, tras mojar las probetas vuelven a cambiar las tonalidades teniendo, en este caso, una menor variación del color el Wacker OH junto con Nanosílice seguido del Wacker OH con Nanorestore. Por todo ello, es la mezcla formada por Wacker OH y Nanorestore el tratamiento más idóneo respecto al color, ya que sería el que menos alteraría el aspecto del monumento sobre el que se aplicaría.

La velocidad de propagación de ultrasonido interesa que sea lo más alta posible, ya que hace referencia a la compacidad del material. Al igual que el color, se ha medido en tres ocasiones. En la primera comparación (medición inicial respecto a la tomada tras aplicar los tratamientos) se produce un mayor incremento en las muestras tratadas con bacterias y un menor incremento en las de UCA junto con Nanorestore. En un periodo largo de tiempo y tras mojar las probetas el mayor incremento se encuentra en las tratadas con la mezcla formada por Wacker OH con Nanorestore y Nanosílice. Analizando lo expuesto, la mezcla formada por Wacker OH junto con Nanorestore y Nanosílice es la más eficaz para esta propiedad ya que es la que da mejores resultados a lo largo del tiempo.

Para la dureza se volvió a realizar tres medidas: dando en primer lugar mejores resultados las probetas tratadas con bacterias seguidas de las tratadas con Wacker OH. Como peores resultados se tienen las que contienen Wacker OH con Nanorestore. Tras mojar la piedra los mejores resultados los dan el producto de la UCA en solitario seguido de este junto con el Nanorestore y el peor resultado lo consigue la mezcla de Bacterias con Nanorestore.

Tras analizar los resultados obtenidos en el ensayo de absorción por capilaridad, los tratamientos que tienen un peor comportamiento frente a esta propiedad son las bacterias seguido de la mezcla de bacterias con Nanorestore. Por el contrario, los tratamientos que contienen productos de la UCA son los que mejor se comporta, no absorbiendo apenas

agua comportándose como si de un hidrófugo se tratase, seguido de la mezcla formada por Wacker OH, Nanorestore y Nanosílice. Esta propiedad resulta especialmente beneficiosa en aquellos edificios expuestos a la acción de los agentes ambientales, ya que es conveniente reducir la absorción de agua en la superficie de la piedra expuesta.

En el ensayo de desorción de agua, las que dan un peor resultado (tiempo de secado más largo) son las tratadas con bacterias y con la mezcla de bacterias con Nanorestore. Casi todos los restantes tratamientos experimentan un proceso de secado muy similar al del blanco, con pérdida casi total del agua contenida inicialmente. Tan solo dan resultados ligeramente peores UCA solo y Wacker OH con Nanorestore.

Del ensayo de saturación de agua se obtiene el parámetro de la conectividad entre poros. Interesa lograr una menor penetración de agua en el material para evitar la precipitación de compuestos no deseados que deterioren al monumento. Los mejores resultados obtenidos con este ensayo corresponden a las probetas tratadas con UCA y Nanorestore seguido de UCA en solitario.

El Peeling Test da una aproximación sobre el grado de consolidación del material. En este caso se analiza la cantidad de material arrastrado con la aplicación de un adhesivo. Los tratamientos que dan una mayor consolidación son las mezclas de UCA junto con Nanorestore seguido de Wacker OH con Nanorestore.

Finalmente se ha realizado el ensayo de alteración acelerada de cristalización de sales solubles. Durante este ensayo, en la mayoría de los tratamientos al cuarto o quinto ciclo se tuvo que parar debido a la gran degradación que experimentaban las muestras. Las únicas probetas que lograron aguantar los 20 ciclos fueron las tratadas con producto de la UCA y las de la mezcla de este con Nanorestore. En estos dos casos, además de llegar a los 20 ciclos, la pérdida de material fue muy pequeña.

Como bien se comentó al principio de este capítulo, el objetivo principal de este estudio es elegir el tratamiento más idóneo para la consolidación de las probetas sobre las que se ha realizado el estudio. Por todo ello se debe seleccionar aquel que aporte mejores resultados y sea el más compatible con la calcarenita. Haciendo un resumen, los mejores resultados se muestran en la tabla 19:

| TRATAMIENTOS                         | Tras aplicar tratamientos                                                                        |
|--------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Tiempo de secado de los tratamientos | UCA                                                                                              |
| Porosidad                            | Bacterias                                                                                        |
| Densidad                             | Wacker OH + Nanosílice                                                                           |
| Color                                | Wacker OH + Nanosílice                                                                           |
| Velocidad de ultrasonido             | Bacterias                                                                                        |
| Dureza                               | Bacterias                                                                                        |
| Absorción de agua por capilaridad    | UCA<br>UCA + Nanorestore                                                                         |
| Desorción de agua                    | UCA + Nanorestore<br>Wacker OH<br>Wacker OH + Nanosílice<br>Wacker OH + Nanorestore + Nanosílice |
| Grado de saturación                  | UCA + Nanorestore                                                                                |
| Peeling Test                         | UCA + Nanorestore                                                                                |
| Ensayo de alteración                 | UCA + Nanorestore<br>UCA                                                                         |

*Tabla 19. Resultados tras aplicar los tratamientos.*

Como se puede ver en la Tabla 19, el UCA con Nanorestore es una mezcla que forma un tratamiento eficaz para mejorar la mayoría de propiedades. Por el contrario, el Nanosílice junto con otros tratamientos no son idóneos.

Pero en verdad, a la hora de la restauración del patrimonio histórico andaluz lo que interesa es que los resultados de los tratamientos perduren a lo largo del tiempo. Razón por la cual se hace un resumen de los consolidantes más idóneos tras mojar las probetas (Tabla 20):

| TRATAMIENTOS                         | Finalizados los ensayos                                                                          |
|--------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Tiempo de secado de los tratamientos | UCA                                                                                              |
| Porosidad                            | Bacterias                                                                                        |
| Densidad                             | Wacker OH + Nanosílice                                                                           |
| Color                                | Wacker OH + Nanosílice                                                                           |
| Velocidad de ultrasonido             | Wacker OH + Nanorestore + Nanosílice                                                             |
| Dureza                               | UCA                                                                                              |
| Absorción de agua por capilaridad    | UCA<br>UCA + Nanorestore                                                                         |
| Desorción de agua                    | UCA + Nanorestore<br>Wacker OH<br>Wacker OH + Nanosílice<br>Wacker OH + Nanorestore + Nanosílice |
| Grado de saturación                  | UCA + Nanorestore                                                                                |
| Peeling Test                         | UCA + Nanorestore                                                                                |
| Ensayo de alteración                 | UCA + Nanorestore<br>UCA                                                                         |

*Tabla 20. Resultados tras finalizar los ensayos.*

La opción más idónea de tratamiento para la eficacia en condiciones más agravadas, es decir, a lo largo del tiempo y cuando la piedra ha estado expuesta al agua es la mezcla de Nanorestore + UCA. Con este tratamiento, además de mejorar casi todas las propiedades medidas, también se actúa como hidrófugo impidiendo la entrada de agua al interior de la calcarenita.

Aun así, la selección no resulta sencilla, se tienen inconvenientes como la no idealidad de los tratamientos aplicados, ya que un mismo producto puede dar resultados buenos en algunas de las características y peores en otras. Otro de los inconvenientes que se presenta es la relevancia de cada propiedad medida. Por ello, para que la elección resulte menos compleja se recurre a un método a través del cual se valora tanto los resultados obtenidos en los ensayos realizados como la importancia que tienen las propiedades medidas unas respecto a otras. Para ello se elabora una matriz donde las columnas corresponden a todas las propiedades medidas y las filas a los tratamientos aplicados.

Donde:

- A. Tiempo de secado tratamientos
- B. Color
- C. Absorción de agua por capilaridad
- D. Grado de saturación
- E. Porosidad
- F. Desorción de agua
- G. Dureza
- H. Velocidad de ultrasonido
- I. Peeling Test
- J. Ensayo de alteración

|                                      | A              | B              | C              | D                  | E | F | G | H | I | J |
|--------------------------------------|----------------|----------------|----------------|--------------------|---|---|---|---|---|---|
| Bacterias                            | a <sub>1</sub> | b <sub>1</sub> | c <sub>1</sub> | d <sub>1</sub> ... |   |   |   |   |   |   |
| Bacterias + Nanorestore              | a <sub>2</sub> | b <sub>2</sub> | c <sub>2</sub> | d <sub>2</sub> ... |   |   |   |   |   |   |
| UCA                                  | ...            |                |                |                    |   |   |   |   |   |   |
| UCA + Nanorestore                    | ...            |                |                |                    |   |   |   |   |   |   |
| Wacker OH                            | ...            |                |                |                    |   |   |   |   |   |   |
| Wacker OH + Nanorestore              | ...            |                |                |                    |   |   |   |   |   |   |
| Wacker OH + Nanorestore + Nanosílice | ...            |                |                |                    |   |   |   |   |   |   |
| Wacker OH + Nanosílice               | a <sub>8</sub> | b <sub>8</sub> | c <sub>8</sub> | d <sub>8</sub> ... |   |   |   |   |   |   |

Los valores se dividen en una matriz y en un vector. En la matriz las propiedades medidas se colocan en las columnas y se valoran de forma relativa a los tratamientos, según su comportamiento frente a dicha propiedad. Cuando el resultado se considera positivo (por ejemplo, incremento de la velocidad de ultrasonidos) al mejor tratamiento se le asigna el valor 8 y al peor el valor 1; en caso de que la variación producida por el tratamiento en la propiedad afecte de manera negativa a las muestras tratadas (por ejemplo, disminución en la velocidad de desorción de agua), se asigna el valor de -8 al tratamiento que genere peores resultados respecto al resto, y el -1 se asigna al que menor afecte. Esta valoración se resume en la Figura 78:

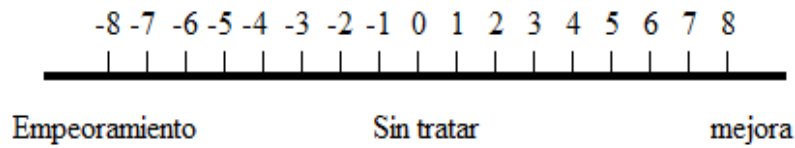


Figura 78. Valoración relativa de los tratamientos.

De forma comparativa, se define un tratamiento “ideal” que tendría los mejores resultados posibles en cada una de las propiedades medidas. Un tratamiento que se comportara de manera ideal debería presentar la siguiente puntuación para cada propiedad:

- A. Tiempo de secado tratamientos: 8
- B. Color: -1
- C. Absorción de agua por capilaridad: 8
- D. Conectividad: 8
- E. Porosidad: -1
- F. Tiempo de secado de agua: 8
- G. Dureza: 8
- H. Velocidad de ultrasonido: 8
- I. Peeling Test: 8
- J. Ensayo de alteración: 8

Respecto al vector se tiene en cuenta la importancia de unas propiedades respecto a otras. Es decir, las propiedades anteriores se ordenan del 1 al 10; siendo el 1 la propiedad que menos influencia tiene en la evaluación, por su previsible efecto en la duración de las probetas a largo plazo, y el 10 la que más influye. Multiplicando la matriz anterior por este vector se obtiene otro vector, cuyos elementos indicarán, según su mayor o menor magnitud, lo adecuados que resulten los tratamientos, de forma comparativa entre sí.

La importancia de las propiedades se ha definido de la siguiente forma:

- A. Tiempo de secado tratamientos (1; cuanto más rápido se sequen mejor, pero es de poca importancia en el comportamiento futuro)
- B. Color (2; a mayor variación global de color peor, pero este resultado no afecta a la resistencia del material)

- C. Absorción de agua por capilaridad (3; cuanto menos agua absorban mejor pero se le da poca importancia porque se están evaluando productos consolidantes cuya función no es impedir la entrada del agua)
- D. Conectividad (4; cuanto más disminuya mejor porque disminuye la entrada de agua y por tanto la alteración futura)
- E. Porosidad (5; los tratamientos disminuyen la porosidad de la piedra y este efecto es negativo puesto que ello afectaría a la facilidad para que el agua salga del interior de la piedra y, por tanto, aumentaría la alterabilidad)
- F. Desorción de agua (6; Cuanto más rápido se sequen las probetas y menos cantidad de agua residual quede dentro de la piedra mejor. Esta propiedad también es importantísima para la conservación futura del material, por la importancia del agua en los mecanismos de alteración)
- G. Dureza (7; a mayor dureza mejora la calidad de la piedra y resiste mejor los procesos de alteración)
- H. Velocidad de ultrasonido (8; a mayor velocidad de ultrasonido mejor, porque representa una mayor cohesión del material)
- I. Peeling Test (9; cuanto más material se arrastre peor resultado, ya que implica menor cohesión del material)
- J. Ensayo de alteración (10; Se busca que las probetas lleguen al mayor número de ciclos posibles, ya que es una medida directa de la resistencia a la alteración)

Aplicando los valores arriba indicado a las propiedades tomadas una vez finalizados todos los ensayos se obtiene la siguiente matriz:

| Tratamientos                         | a | b  | c | d                         | e  | f | g | h | i | j | Vector | Resultado |
|--------------------------------------|---|----|---|---------------------------|----|---|---|---|---|---|--------|-----------|
| Wacker OH                            | 3 | -4 | 3 | 1                         | -4 | 5 | 6 | 4 | 2 | 1 | 1      | 120       |
| Wacker OH + Nanorestore              | 3 | -2 | 4 | 5                         | -3 | 4 | 4 | 5 | 7 | 1 | 2      | 181       |
| Wacker OH + Nanorestore + Nanosílice | 1 | -3 | 6 | 6                         | -5 | 5 | 5 | 8 | 6 | 2 | 3      | 215       |
| Wacker OH + Nanosílice               | 1 | -1 | 5 | 3                         | -6 | 5 | 3 | 6 | 3 | 2 | 4      | 142       |
| UCA                                  | 2 | -6 | 7 | 7                         | -8 | 3 | 8 | 7 | 5 | 3 | 5      | 204       |
| UCA + Nanorestore                    | 2 | -8 | 7 | 8                         | -7 | 3 | 7 | 1 | 8 | 3 | 6      | 181       |
| Bacterias                            | - | -5 | 1 | 2                         | -1 | 1 | 2 | 2 | 1 | 1 | 7      | 51        |
| Bacterias + Nanorestore              | - | -7 | 2 | 4                         | -2 | 2 | 1 | 3 | 4 | 1 | 8      | 87        |
| Ideal                                | 8 | -1 | 8 | 8                         | -1 | 8 | 8 | 8 | 8 | 8 | 9      | 377       |
|                                      |   |    |   |                           |    |   |   |   |   |   | 10     |           |
| Tratamientos                         |   |    |   | Porcentaje sobre el ideal |    |   |   |   |   |   |        |           |
| Wacker OH                            |   |    |   | 32                        |    |   |   |   |   |   |        |           |
| Wacker OH + Nanorestore              |   |    |   | 48                        |    |   |   |   |   |   |        |           |
| Wacker OH + Nanorestore + Nanosílice |   |    |   | 57                        |    |   |   |   |   |   |        |           |
| Wacker OH + Nanosílice               |   |    |   | 38                        |    |   |   |   |   |   |        |           |
| UCA                                  |   |    |   | 54                        |    |   |   |   |   |   |        |           |
| UCA + Nanorestore                    |   |    |   | 48                        |    |   |   |   |   |   |        |           |
| Bacterias                            |   |    |   | 14                        |    |   |   |   |   |   |        |           |
| Bacterias + Nanorestore              |   |    |   | 23                        |    |   |   |   |   |   |        |           |

Tabla 21. Resultados finales.



Tras observar los resultados se comprueba que el tratamiento más adecuado es la mezcla formada por Wacker OH, Nanorestore y Nanosílice. Por el contrario, el menos indicado es el de Bacterias.

Calculando los porcentajes de la mezcla de Wacker OH, Nanorestore y Nanosílice que es el tratamiento que es el que mejor se comporta se obtiene una bondad de aproximadamente el 57 % respecto al ideal.



## 6. BIBLIOGRAFIA

- Alcalde, M. & Villegas, R. (2003). *Metodología de diagnóstico y evaluación de tratamiento para la conservación de los edificios históricos*. Ed. Comares. Granada (España), 2003.
- Alonso F.J. (1986). *Caracterización petrofísica y alterabilidad de calizas y dolomías*. Tesis doctoral, Departamento de Geología, Universidad de Oviedo.
- Alonso F.J., Ordaz J. y Esbert R.M (2013). *Indicadores del deterioro en los materiales pétreos de edificación. Clasificación y análisis de los daños*. IPCE.
- Alonso F.J., Ordaz J., Valdeón L. y Esbert R.M. (1987). *Revisión crítica al ensayo de cristalización de sales*. *Materiales de Construcción*, 37 (206), 53-60.
- Arroyo F. (2008). *Materiales de construcción*. Consejo superior de investigaciones científicas. Volumen 58, No. 291, ISSN 0465-2746. Universidad de Sevilla. pp. 102-103.
- Ashurst, J., y Dimes, F.G. (1990). *The cleaning and treatment of limestone by the lime method*. In *Conservation of Building and Decorative Stone*, vol. 2, pp. 169-84.
- Baglioni, P., y Giorgi, R. (2006). *Soft and hard nanomaterials for restoration and conservation of cultural heritage*. *Soft. Matter*, pp. 293-303.
- Carreti, E. y Dei, L. (2004). *Physicochemical characterization of acrylic polymeric resins coating porous materials of artistic interest*. *Prog. Org. Coat*, 49, pp. 282-289.
- Ciliberto, E.; Condorelli, G.G.; La Delfa, S., y Viscuso E. (2008). *Nanoparticles of Sr(OH)<sub>2</sub>: synthesis in homogeneous phase at low temperatura and application for cultural heritage artefacts*. *Applied Physics A. Materials Science & Processing*, 92, pp. 137-141.
- C.T.S. España (2008). *Productos y Equipos para la restauración*. Ficha de seguridad. Regulación (CE) N. 1907/2006 – Reach.
- Danielle, V.; Taglieri, G., y Quaresima, R. (2008). *The nanolimes in cultural heritage conservation: characterisation and analysis of the carbonatation process*. *Journal of Cultural Heritage*, 9(3), pp. 294-301.
- Dei, L., y Salvadori, B. (2003). *Nanotechnology in cultural heritage conservation: nanometric slaked lime saves architectonic and artistic surfaces from decay*. *Journal of Cultural Heritage* 7(2), pp. 110-115.

- Dercz, G.; Pajak, L., Prusik, K.; Pielaszek, R; Malinowski, J.J. y Pudlo, W. (2007). *Structure Analysis of Nanocrystalline MgO Aerogel Prepared by Sol-Gel Method*. Solid State Phenomena v. 130, pp 203-206.
- Drdácký, M.; Lesák, J.; Rescic, S.; Slizlová Z.; Tiano, P., y Valach, J. (2012). *Standardization of peeling tests for assessing the cohesión and consolidation characteristics of historic stone surfaces*. Materials and Structures, 45(4), 505-520.
- Esbert R.M., Ordaz J., Alonso F.J., Montoto M., González Limón T. y Álvarez de Buergo M. (1997). *Manual de diagnosis y tratamiento de materiales pétreos y cerámicos*. Colegio de Aparejadores y Arquitectos técnicos de Barcelona, 139 p.
- Feller, R.L. (1994). *Accelerated Ageing: Photochemical and Thermal Aspects*. The Getty Conservation Institute, Los Angeles, CA.
- Ferreira, A.P. & Delgado-Rodriguez, J. (2008). *Journal of Cultural Heritage*. 9, 38 p.
- Fort, R.; García del Cura, M.A.; Varas, M.J.; Bernabeu, A.; Álvarez de Buergo, M.; Benavente, D.; Vázquez Calvo, C.; Martínez-Martínez, J., y Pérez-Monserrat, E. (2008). *La pretrología: una disciplina básica para el avance en la Investigación sobre Patrimonio Cultural*. Saiz, C., Rogelio, M.A. (ed), Ed. Red Temática del CSIC de Patrimonio Histórico y Cultural, pp. 217-239,270.
- Giorgi, R.; Bozzi, C.; Dei, L.; Gabbiani, CH.; Ninham, BW., y Baglioni P. (2005). *Nanoparticles of Mg(OH)<sub>2</sub>: Synthesis and application to paper conservation*. Langmuir 21, pp. 8495-8500.
- Giorgi, R.; Chelazzi, D.; Fratini, E.; Langer, S.; Niklasson, A.; Rademar, M.; Svensson, J.E., y Baglioni, P. (2009). *Nanoparticles of Calcium Hydroxide For Wood Deacidification: Decreasing The Emissions Of Organic Acid Vapors In Church Organ Environments*. Journal of Cultural Heritage 10, pp. 206-213.
- Gomez, L.S. (2008). *Síntesis y caracterización de óxidos Nanoestructurados de Gadolinio e Ytrio dopados con europio obtenidos mediante el método de spray pirolisis*. Tesis doctoral. Universidad Carlos III de Madrid (España). <http://e-archivo.uc3m.es/handle/10016/5126>. 12 – 25 p.

Gómez, L.S.; López-Arce, P.; Alvarez de Burgo, M., y Fort, R. (2010). *Comportamiento cristalino de Nanopartículas de Portlandita ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) en condiciones de alta humedad relativa*. Macla, 13, pp. 103-104.

Hansen, E.; Doehne, E.; Fidler, J.; Larson, J.; Martin, B.; Matteini, M.; Rodriguez-Navarro, C.; Sebastián Pardo, E.; Price, C.; De Tagle, A.; Teutonico J.M., y Weiss N (2004). *A review of selected inorganic consolidants and protective treatments for porous calcareous materials*. Reviews in Conservation 4, pp. 13-25.

Hernando, A.; González, J.M.; García, M.A.; Marín, P., y Crespo, P (2006). *Nanomagnetismo*. Revista Sistema madri +d, Especial Nanociencia y Nanotecnología. Monografía, 15, pp. 37-42.

Illescas, J.F. (2012). *Nuevos Nanomateriales para la conservación del Patrimonio Monumental Andaluz*. Tesis doctoral. Grupo TEO-243. Universidad de Cádiz (España). 14, 16 p.

KBYO Biological. *Natural Stone Regeneration*. Tecnología basada en resultados de investigación de la Universidad de Granada.

Kim, E.K.; Won, K.; Do, J.; Kim, S.D. y Kang Y.S. (2008). *Effects of silica nanoparticle and GPTMS addition on TEOS-based stone consolidants*. Journal of Cultural Heritage, 10(2), pp. 214-221.

Lopez-Arce, P.; Gómez, L.S.; Alvarez de Buergo, M.; Port, F.; Martínez-Ramírez, S., y Bailo, E. (2010). *Consolidation of carbonate Stones with nanoparticles*. Proceedings of 8th International Symposium on the Conservation of Monuments in the Mediterranean Basin, Patras, (Grecia). Pp 110-111.

López-Arce, P.; Gómez-Villalba, L.S.; Martínez-Ramírez, S.; Alvarez de Buergo, M., y Fort, R. (2011). *Influence of relative humidity on the carbonation of calcium hydroxide nanoparticles and the formation of calcium carbonate polymorphs*. Powder Technol., 205, pp. 263-269.

López-Arce, P.; Gómez, L.S.; Pinho, L.; Fernández-Valle, M.E.; Alvarez de Buergo, M., y Fort, F. (2010b). *Influence of porosity and relative humidity in the consolidation of dolostone with calcium hydroxide nanoparticles: assessment of consolidation effectiveness with non destructive techniques*. Materials Characterization, 61(2) pp. 168-184.

- Malaga-Starzec, K.; Akesson, U., et al. (2006). *Microscopic and macroscopic characterization of the porosity of marble as a function of temperature and impregnation*. Construction and Building Materials 20, 10, pp. 939-947.
- Manoudis, P.; Karapanagiotis, L.; Tsakalof, A.; Zuburtikudis, I.; Kolinkeová, B., y Panayiotou, C., (2009). *Superhydrophobic films for the protection of outdoor cultural heritage assets*. Appl Phys A 97, pp. 351-360.
- Manaudis, P.; Papadopoulou, S.; Karapanagiotis, I.; Tsakalof, A.; Zuburtikudis, I., y Panayiotou, C., (2007). *Polymer-Silica nanoparticles composite films as protective coatings for Stone-based monuments*. Journal of Physics: Conference Series 61, pp. 1361-1365.
- Milosevic, O.; Mancic, L.; Rabanal, M.E.; Gomez, L.S., y Marinkovix, L. (2009). *Aerosol route in processing of nanostructured functional materials*. Kona Powder and particle Journal 27, pp 84-106.
- Miranda, R. (200). *Efectos de tamaño cuántico y su importancia para la reactividad y estabilidad de nanoestructuras*. Revista Sistema madri +d, Especial Nanociencia y Nanotecnología. Monografía 15, pp 19-25.
- Montoto M. (1983). *Proceedings of the 5th International Congress on Rock Mechanics*. Melbourne (Australia).
- Mosquera, M.J.; De los Sontos, D.M.; Montes, A., y Valdéz-Castro, L. (2008). *New materials for consolidating Stone* Langmuir 24, pp 2772-2778.
- Nature Communications (2017). *Journal of Nature Communications*. Journal 8, article number: 279(2017).
- Price C.A. (1978). *The use of the sodium sulphate crystallisation test for determining the weathering resistance of untreated stone*. Int. Symp. Deterioration and Protection of Stone Monuments, 23 p.
- Riipac (2003). *Nuevos productos para restauración y conservación del patrimonio cultural*. Revista sobre patrimonio cultural nº3/2013. 157, 158-160 p.
- Schaaf, P.; Serna, R.; Lenney, J.G., y Fogarassy, E. (2007). *Laser Synthesis and Processing of Advanced Materials*. Volumen 254, Issue 4, pp 789-1356.

Sigma-Aldrich (2017). *Ficha de datos de seguridad*. Reglamento (CE) No. 1907/2006. Versión 5.1.

Sigma-Aldrich. *Product Specification*. [www.sigma-aldrich.com](http://www.sigma-aldrich.com)

Slavikova, M. (2012). *Journal of Cultural Heritage*. Doi:10/1016/j.culher.2012.01.010

Stefanidou, M. (2010). *The role of nano-particles to salt decay of mortars*. Proceedings of 8th International Symposium on the Conservation of Monuments in the Mediterranean Basin, Patras (Grecia).

Vale J. y Martin A. (1985). *Ensayos de materiales en atmósferas controladas*. Serv. Publ. de la Universidad de Sevilla, Sevilla, 254 p.

Varas, M.J.; Alvarez de Burgo, M., y Fort, R. (2007). *The influence of past protective treatments on the deterioration of historic Stone façades: a case study*. Studies in Conservation, 52, pp. 110-125.

Velilla, N. (2003). *Metodología de diagnóstico y evaluación de tratamiento para la conservación de los edificios históricos*. Ed. Comares. Granada (España), 2003. 31 p.

Villegas, R. (1997). *Catálogo de litotipos empleados en el Patrimonio Inmueble Andaluz*. PH Boletín del Instituto Andaluz del Patrimonio Histórico, 18, 61-66, 1997. IAA1136-1867.

Wacker (2014). *Silres® BS OH 100. Repelentes de agua albañilería*. Hoja de datos técnicos. Versión 1.2.

Wacker (2016). *Silres® BS OH 100*. Hoja de datos de seguridad (1907/2006/CE). Material: 60008397.

Wheeler, G. (2005). *Alkoxysilanes and the consolidation of Stone*. Getty Conservation Institute. Los Angeles (USA).

Ziegenbald, G. (2008). *Colloidal calcium hydroxide a new material for consolidation and conservation of carbonate stone*. Proceedings of 11th International congress on deterioration and conservation of stone III, pp. 1109.



## 7. NORMAS

- ASTM B 117-90. Standard test method of salt spray (fog) testing, 7p.
- ASTM D 2440. Método de prueba estándar para la propiedad del caucho: dureza del durómetro.
- ASTM D 4404-84. Standard Test Method for Determination of Pore Volume and Pore Volume Distribution of Soil and Rock by Mercury Intrusion Porosymetry, 6p.
- ASTM D 5312-04. Standard Test Methods for Evaluation of Durability of Rock for Erosion Control Under Freezing and Thawing Conditions, 4p.
- ASTM D 5313-04. Standard Test Methods for Evaluation of Durability of Rock for Erosion Control Under Wetting and Drying Conditions, 3p.
- DIN 50018 (1997). Sulfur dioxide corrosión testing in a saturated atmosphere, 3p.
- DIN 50021 (1988). Spray tests with different sodium chloride solutions, 5p.
- DIN 52111 (1990). Testing of natural stones, crystallisation test with sodium sulphate, 2p.
- ISRM (1979). Suggested method for determination of the swelling and slake-durability index properties, Int. J. Rock Mech. Min. Sci., 16(2), 151-156.
- NORMAL 29/88. Misura dell'Indice di Asciugamento (Drying Index), CNR-ICR, 9p.
- prEN 16085:2012. Conservación del Patrimonio Cultural. Metodología para la toma de muestras de materiales del patrimonio cultural. Reglas generales, 8p.
- prEN 16302:2012. Conservación del Patrimonio Cultural. Métodos de ensayo. Determinación de las propiedades de secado, 10p.
- RILEM (1980). Essis recommandés pour mesurer l'altération des pierres et évaluer l'efficacité des méthodes de traitement, Matériaux et Constructions, 13 (75), 275-252.
- UNE 20675-2:1993. Clasificación de condiciones ambientales. Parte 2: Condiciones ambientales presentes en la naturaleza. 2-1 Temperatura y humedad, 27 p 2-2. Precipitaciones y viento, 11 p. 2-3 Presión atmosférica, 5p. 2-4 Radiación solar y temperatura, 13p. 2-5 Polvo, arena y niebla salina, 19 p. 2-6. Vibraciones y choques sísmicos, 15 p. 2-7 Fauna y flora, 5p.

UNE 21335:1976. Consideraciones sobre los problemas planteados por los ensayos acelerados en atmósfera corrosiva, 6p.

UNE 60068-1:1997. Ensayos ambientales. Parte 1: Generalidades y guía, 28 p.

UNE 60068-2-11:2000. Ensayos ambientales. Parte 2: Ensayos. Ensayo Ka: Niebla salina, 9p.

UNE 60068-2-52:1999. Ensayos ambientales. Parte 2: Ensayos. Ensayo kb: Niebla salina, ensayo cíclico (solución de cloruro sódico), 13 p.

UNE-EN 1097-1:2011. Ensayos para determinar las propiedades mecánicas y físicas de los áridos. Parte 1: Determinación de la resistencia al desgaste (Micro.Deval), 16p.

UNE-EN 1417-10:2012. Piedra aglomerada. Métodos de ensayo. Parte 10: Determinación de la resistencia química, 14p.

UNE-EN 1925:1999. Métodos de ensayo para piedra natural. Determinación del coeficiente de absorción de agua por capilaridad, 13p.

UNE-EN 1926:2007. Métodos de ensayo para piedra natural. Determinación de la resistencia a la compresión, 21 p-

UNE-EN 1936:2007. Métodos de ensayo para piedra natural. Determinación de la densidad real y aparente y de la porosidad abierta y total, 13 p.

UNE-EN 12370:1999. Métodos de ensayo para piedra natural. Determinación de la resistencia a la cristalización de sales, 10 p.

UNE-EN 12391:2011. Métodos de ensayo para piedra natural. Determinación de la resistencia a la heladicidad, 17 p.

UNE-EN 12372:2007. Métodos de ensayo para piedra natural. Determinación de la resistencia a la flexión bajo carga concentrada, 19 p.

UNE-EN 12407:2007. Métodos de ensayo para piedra natural. Estudio petrográfico, 11 p.

UNE-EN 13161:2008. Métodos de ensayo para piedra natural. Determinación de la resistencia a la flexión a momento constante, 16 p.

UNE-EN 13364:2002. Métodos de ensayo para piedra natural. Determinación de la carga de rotura a los anclajes, 19 p.

UNE-EN 13755:2002. Métodos de ensayo para piedra natural. Determinación de la absorción de agua a presión atmosférica, 12 p.

UNE-EN 13919:2003. Métodos de ensayo para piedra natural. Determinación de la resistencia al envejecimiento por acción de SO<sub>2</sub> en presencia de humedad, 10 p.

UNE-EN 14066:2003. Métodos de ensayo para piedra natural. Determinación de la resistencia al envejecimiento por choque térmico, 10 p.

UNE-EN 14146:2004. Métodos de ensayo para piedra natural. Determinación del módulo de elasticidad dinámico (con la medida de la frecuencia de resonancia fundamental, 17 p.

UNE-EN 14147:2004. Métodos de ensayo para piedra natural. Determinación de la resistencia al envejecimiento por niebla salina, 11 p.

UNE-EN 14157:2005. Métodos de ensayo para piedra natural. Determinación de la resistencia a la abrasión, 21 p.

UNE-EN 14158:2004. Métodos de ensayo para piedra natural. Determinación de la energía de rotura, 10 p.

UNE-EN 14205:2004. Métodos de ensayo para piedra natural. Determinación de la dureza Knoop, 12 p.

UNE-EN 14231:2011. Métodos de ensayo para piedra natural. Determinación de la resistencia al deslizamiento mediante el péndulo de fricción, 16 p.

UNE-EN 14579:2005. Métodos de ensayo para piedra natural. Determinación de la velocidad de propagación del sonido, 15 p.

UNE-EN 14580:2006. Métodos de ensayo para piedra natural. Determinación del módulo de elasticidad estático, 17 p.

UNE-EN 14581:2006. Métodos de ensayo para piedra natural. Determinación del coeficiente lineal de dilatación térmica, 14 p.

UNE-EN 15801:2011. Determinación de la absorción de agua por capilaridad, 12 p.

UNE-EN 15803:2010. Conservación del patrimonio cultural. Métodos de ensayo. Determinación de la permeabilidad al vapor de agua, 15 p.

UNE-EN 15886:2011. Conservación del Patrimonio Cultural. Métodos de ensayo. Medición del color de superficies, 12 p.

UNE-EN 16140:2011. Métodos de ensayo para piedra natural. Determinación de la sensibilidad a los cambios en apariencia producida por ciclos térmicos, 13 p.

UNE-EN 1925:1999. Métodos de ensayo para piedra natural. Determinación del coeficiente de absorción de agua por capilaridad.

UNE-EN 1936:2003. Métodos de ensayo para piedra natural. Determinación de la densidad real y aparente y de la porosidad abierta y total.

UNE-EN 772-11:2001. Métodos de ensayo de piezas para fábrica de albañilería. Parte 11: Determinación de la absorción de agua por capilaridad de piezas para fábrica de albañilería, en hormigón, piedra natural y artificial, y de la tasa de absorción de agua inicial de las piezas de arcilla cocida para fábrica de albañilería.

UNE-EN 77218:2000. Métodos de ensayo de piezas para fábrica de albañilería. Parte 18: Determinación de la resistencia al hielo-deshielo de piezas silicocalcáreas, 8 p.

UNE-EN ISO 868:2003. Plásticos y ebonita. Determinación de la dureza de indentación por medio de un durómetro (dureza Shore).

UNE-EN ISO 4892-3:2006. Plásticos. Métodos de exposición a fuentes luminosas de laboratorio, Parte 3: Lámparas UV fluorescentes, 21 p.

UNE-EN ISO 10545-13:1998. Baldosas cerámicas. Parte 13: Determinación de la resistencia química, 10 p.