



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

① Número de publicación: **2 289 950**

② Número de solicitud: 200602030

⑤ Int. Cl.:

C04B 41/00 (2006.01)

C12P 3/00 (2006.01)

C04B 111/72 (2006.01)

C12N 1/20 (2006.01)

C12R 1/01 (2006.01)

⑫

PATENTE DE INVENCION

B1

② Fecha de presentación: **19.07.2006**

④ Fecha de publicación de la solicitud: **01.02.2008**

Fecha de la concesión: **27.11.2008**

⑤ Fecha de anuncio de la concesión: **16.02.2009**

⑥ Fecha de publicación del folleto de la patente:
16.02.2009

⑦ Titular/es: **Universidad de Granada
Hospital Real, Cuesta del Hospicio, s/n
18071 Granada, ES**

⑧ Inventor/es: **González Muñoz, María Teresa;
Rodríguez Navarro, Carlos;
Jiménez López, Concepción y
Rodríguez Gallego, Manuel**

⑨ Agente: **Carpintero López, Francisco**

⑩ Título: **Método y producto para la protección y consolidación de materiales de construcción y ornamentales.**

⑪ Resumen:

Método y producto para la protección y consolidación de materiales de construcción y ornamentales que activa la microbiota natural presente en los materiales de construcción, de manera que induzca la formación de carbonato cálcico. Como consecuencia de su aplicación se consigue la activación, de forma selectiva, de los microorganismos con capacidad carbonatogénica que generan un nuevo cemento de carbonato cálcico compatible con el material original, que respeta su porosidad y mejora su grado de consolidación.

ES 2 289 950 B1

Aviso: Se puede realizar consulta prevista por el art. 37.3.8 LP.

ES 2 289 950 B1

DESCRIPCIÓN

Método y producto para la protección y consolidación de materiales de construcción y ornamentales.

5 Sector de la técnica

Materiales de construcción, Piedra natural, tratamientos superficiales.

Objeto de la invención

10 El objeto de la presente invención es un producto y su método de aplicación para conseguir la activación de la microbiota que habita materiales de construcción y ornamentales de manera que induzcan la formación de un cemento de carbonato cálcico con aplicaciones a la protección y consolidación *in situ* de superficies de materiales calcáreos de construcción y ornamentales en general, y de piedra natural en particular, tanto de edificios históricos, esculturas,
15 como de piedra natural y morteros/cementos de uso en edificios y construcciones modernas.

Estado de la técnica

20 El deterioro de las rocas ornamentales, también denominada piedra natural o piedra ornamental, así como de otros materiales de construcción de naturaleza calcárea (morteros y cementos) utilizados en escultura y tanto para la construcción de edificios históricos como en nuevas construcciones, se ha visto acentuado en los últimos tiempos debido al incremento de la contaminación ambiental y la lluvia ácida, especialmente en zonas urbanas y/o de gran industrialización, donde generalmente su uso es más abundante. En tales ambientes las emisiones de SO₂, CO₂ y NO₂ pueden oxidarse e hidrolizarse formando ácidos corrosivos tales como el ácido sulfúrico, ácido carbónico y ácido nítrico (Price, C.A. (1996) Stone Conservation: An Overview of Current Research. The Getty Conservation Institute, Los Angeles).

30 En tales condiciones, el deterioro es tanto más acusado cuando el material empleado es de naturaleza calcárea: calizas, areniscas calcáreas, travertinos, mármoles, morteros de cal y cemento Portland, constituidos en todo o en parte por carbonato cálcico, ya que la calcita (CaCO₃), el mineral mayoritario, es muy inestable en medios ácidos disolviéndose fácilmente y ocasionando un incremento de la porosidad del material, que ve mermadas sus propiedades mecánicas y acaba destruyéndose al perder el cemento calcáreo que unía sus componentes minerales.

35 En las últimas décadas se ha tomado conciencia de la importancia de este tipo de problemas, ya que en un gran número de ocasiones se ha observado cómo piezas claves del patrimonio arquitectónico se degradan. Además de la pérdida irreparable de elementos del patrimonio arquitectónico y escultórico, la alteración y degradación de rocas ornamentales, morteros y cementos, tiene una dimensión económica de gran importancia. Sirvan como ejemplo las cifras de gasto en el Reino Unido. Sólo en limpieza de rocas ornamentales en edificios de centros urbanos de gastaron más de 160 millones de libras esterlinas en 1992 (Rodríguez- Gallego, M., Rodríguez-Navarro, C., Jiménez-López, C. and Gonzalez-Muñoz, M.T. (2004) Preservation of ornamental stone by bacterial biomineralisation. Roc Maquina, vol. 55, pp. 12-15). Por ello, han sido continuos los esfuerzos para intentar poner remedio a este problema, utilizando materiales protectores y consolidantes que frenen la progresiva degradación de la piedra o el material de uso en construcción o en escultura.

45 Los “tratamientos convencionales” utilizados durante las últimas décadas han sido tanto inorgánicos como orgánicos (Price, C.A. (1996) *Op. cit.*). La aplicación de silicatos solubles o ésteres de sílice con o sin aditivos orgánicos hidrofugantes (silicato de etilo, silicatos sódico, potásico, o de litio), si bien dilatada en el tiempo (ver por ejemplo patentes US1607760 y US6187851) ha dado muy pobres resultados en el tratamiento de materiales calcáreos dada la falta de unión entre los carbonatos de la piedra o material tratado y la sílice del tratamiento. Además, los silicatos alcalinos generan sales muy nocivas para las rocas ornamentales (Lazzarini, L. and Tabasso, M. (1980) II Restauro della Pietra. CEDAM, Padova). Por otro lado este tipo de tratamientos son irreversibles, es decir, una vez aplicados no es posible eliminarlos sin destruir todo el material tratado, en el caso de que en el futuro se desarrollase un método de tratamiento más adecuado, lo que resulta inconveniente en la conservación del patrimonio histórico. Entre los tratamientos puramente inorgánicos, se han empleado hidróxidos tales como soluciones de Ca(OH)₂, llamada “agua de cal”, que si bien genera un precipitado químicamente compatible con el material calcáreo tratado, no llega a producir ningún efecto protector o consolidante detectable cuando es aplicada *in situ* (Price, C.A. (1996) *Op. cit.*). Si se han descrito efectos más positivos al efectuar dicho tratamiento en un contenedor por inmersión total de un objeto calcáreo (US4479503). Sin embargo, este método es impracticable en elementos de gran tamaño o en edificios.

60 También se han utilizado otros productos como materiales meramente protectores (p. ej., US6224944; EP0192494; US4764431; US20030050367A1), que si bien actúan eficazmente como hidrofugantes, no suelen conferir ningún tipo de consolidación/cementación al sustrato descohesionado. En otros casos como tratamiento superficial se ha aplicado ácido hidrocarboxílico que no generan una consolidación apreciable, ya que genera una capa de conversión del sustrato calcáreo (US6292905).

65 Por otro lado se han utilizado resinas orgánicas de muy diverso tipo y composición (p. ej., epoxi y acrílicas), y diversos polímeros orgánicos (Lazzarini and Tabasso (1980) II restauro della pietra. Cedam Padova. Italy. *Op. cit.*), generalmente con pobres resultados, cuando no perjudiciales, al provocar una aceleración de la alteración (Clifton, J.R.

(1980) Stone Consolidating Material: A Status Report. In: Conservation of Historic Stone Buildings and Monuments. Washington D.C.: Dept. of Commerce, National Bureau of Standards). Además, este tipo de tratamientos suelen aplicarse utilizando grandes cantidades de disolventes orgánicos, siendo por tanto contaminantes y poco ecológicos.

5 Un intento de utilización de tratamientos para la protección y consolidación de rocas ornamentales y materiales de construcción calcáreos, más concordantes en su naturaleza y propiedades con dichos materiales, ha dirigido recientemente la atención de los científicos hacia los biomateriales, esto es: minerales, generalmente carbonatos, producidos por los seres vivos, frecuentemente microorganismos. Se han utilizado proteínas extraídas de *Mitilus edulis* como matriz para la biomineralización de carbonatos en rocas ornamentales (Tiano, P. (1995) *Stone reinforcement by calcite crystal precipitation induced by organic matrix macromolecules*, Studies in Conservation vol. 40, pp. 171-176). Sin embargo mediante este método no se ha llegado eficazmente a generar cemento carbonatado de efecto consolidante o protector. Además, la extracción de la proteína de *Mitilus edulis* en cantidades adecuadas para un proceso de aplicación en edificios históricos, no es factible técnicamente en la actualidad.

15 Por otro lado, y en la línea de la aplicación de procesos de biomineralización en el tratamiento de piedras ornamentales calcáreas, se han utilizado bacterias del genero *Bacillus*, *Pseudomonas* y *Proteus* (EP0388304; FR8903517), pero los resultados han sido bastante modestos. El espesor de la capa regenerada es sólo de unos pocos micrómetros. Además estas bacterias no son totalmente inocuas. Por otro lado, los medios de cultivo utilizados contienen NaCl, Na₂CO₃.H₂O, nitratos (nitrato cálcico como fuente de Ca) y sulfatos (sulfato amónico), compuestos que podrían ser potencialmente peligrosos como fuente de sales (problemas de alteración por cristalización de sales) (Price, C.A. (1996) *Op. cit.*). Además, incluyen azúcares y/o polisacáridos (glucosa), que podrían potenciar el crecimiento de microbiota acidogénica (p. ej., hongos) en los materiales tratados. Por ultimo, es necesario preparar un cultivo bacteriano antes de la aplicación del tratamiento, lo que puede ser complicado y laborioso, requiriendo de especialistas y laboratorios adecuados (microbiólogos).

25 Una variante de este método se propone en la patente UK2208867 y contempla el tratamiento superficial de un material de construcción con soluciones nutritivas que promueven el crecimiento de algas, líquenes y bacterias para obtener una superficie que adquiera en poco tiempo una pátina biológica.

30 Descripción de la invención

Resumen

35 El objetivo de la presente invención consiste en un producto y método que activa la microbiota que habita de forma natural los materiales de construcción, de manera que se induzca la formación de un cemento de carbonato cálcico, con aplicaciones a la protección y consolidación *in situ* de estos materiales. Como consecuencia de su aplicación se consigue la activación, entre los microorganismos que habitan en el material, de aquellos que reúnen una serie de características favorables para el proceso de carbonatogénesis. El nuevo cemento de carbonato cálcico formado es compatible con el material, respeta su porosidad y mejora su grado de consolidación. El procedimiento descrito en esta invención se puede usar tanto en la restauración de material pétreo deteriorado como en la protección de nuevo material que reemplace a piezas deterioradas, y en materiales para nueva construcción. Su uso está destinado a materiales de construcción, principalmente minerales. Los resultados son particularmente notables en el caso de materiales calcáreos.

45 Esta invención presenta una serie de ventajas respecto a los productos/métodos usados y comercializados en la actualidad. Entre otras cabe destacar:

1. Promueve la formación de un cemento compatible con el material tratado, que lo consolida en profundidad respetando su sistema poroso.
- 50 2. No se introduce ningún microorganismo externo y/o extraño al entorno.
3. Mayor simplificación y reducción de costes derivados de no tener que trabajar con microorganismos. Ello implica no necesitar de un laboratorio especializado en Microbiología ni personal cualificado en esta materia.
- 55 4. Otras ventajas están relacionadas con el tipo de solución a emplear, en comparación con las utilizadas en otros casos: i) carece de nutrientes que en la práctica de la aplicación pudieran dar lugar al desarrollo de microorganismos productores de ácidos que ejercerían efectos nocivos de disolución sobre el material calcáreo tratado y ii) al no contener sulfatos y ni cloruros se limita el riesgo de precipitación de sales solubles que podrían ocasionar daños debidos a procesos de cristalización en los poros del material tratado.

Descripción detallada de la invención

65 La invención consiste en un producto capaz de activar la microbiota carbonatogénica que habita en materiales de construcción, de manera que se induzca la precipitación de carbonato cálcico, compatible con el material original y que incremente el grado de consolidación del material tratado.

ES 2 289 950 B1

El producto consiste en una solución orgánica-inorgánica que reúne las siguientes características:

- 1) contener aminoácidos
- 2) no contener carbohidratos
- 3) contener como única fuente de calcio acetato cálcico.
- 4) contener como únicas otras sales posibles: carbonatos y tampón fosfato.

El producto se prepara mezclando los diferentes componentes y añadiéndole agua. Se deja decantar y se aplica a la superficie del material a tratar mediante un sistema adecuado (riego por goteo, pincel, spray, imbibición en apósito de pulpa de celulosa y/o carta japonesa y aplicación en superficie, entre otras).

El producto objeto de la invención es una solución que comprende una fuente de aminoácidos como única fuente de carbono y nitrógeno, acetato cálcico como fuente de calcio y carbono, carbonatos y/o tampón fosfato como únicas otras sales y su pH debe estar comprendido entre 7.5 y 8.5.

Entre las fuentes de aminoácidos se utilizan:

- hidrolizado, preferentemente enzimático, de caseína
- hidrolizados de proteínas de origen animal
- hidrolizados de proteínas de origen vegetal.

La fuente de calcio preferente es acetato cálcico ya que así se evita la permanencia cualquier resto aniónico que pudiera generar sales no deseadas. Alternativamente podría utilizarse bicarbonato cálcico. Sin embargo, su baja solubilidad no lo hace idóneo.

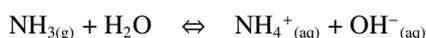
El producto propuesto contiene entre un 0.1 y un 5% de hidrolizado proteico, entre un 0.1 y un 5% de $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, entre 0.1, un 0.5% de carbonato, puede contener de 5 a 15 mM tampón fosfato, agua destilada y posee un pH entre 7.5 y 8.5.

Estas cantidades por litro de agua equivalen a entre 1 y 50 g de hidrolizado proteico, entre 1 y 50 g de $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, entre 1 y 50 g de carbonato, puede contener entre 0.7 y 3 g de sal de fosfato, quedando su pH en un rango entre 7.5 y 8.5.

Justificación de la invención

Existen numerosos estudios que ponen de manifiesto la presencia de variedad de microorganismos que habitan en los materiales de construcción, tanto en los que han sido degradados por la acción de fenómenos físico-químicos o biológicos como en las nuevas piezas que aún no han sido sometidas a degradación ambiental y sustituyen a las antiguas en intervenciones de conservación (Urzi, C., M. Garcia-Valles, M. Vendrell and A. Pernice. 1999. Biomineralization processes on rock and monument surfaces observed in field and laboratory conditions. *Geomicrobiol. J.* 16: 39-54.).

Entre esos microorganismos que habitan las piedras y materiales calcáreos a tratar se encuentran frecuentemente hongos, algas, líquenes, bacterias fotosintéticas, actinomicetos, bacterias quimiolitotrofas y quimiorganotrofas. De entre todos esos microorganismos, sólo algunos pueden potenciar, como producto de su actividad metabólica, la formación de un cemento de carbonato cálcico que sea compatible con el material calcáreo. Entre ellos, caben destacar las bacterias quimiorganotrofas, aunque también algunas algas y fotobacterias. El desarrollo de microorganismos fotótrofos no es deseable porque podrían producir pigmentación de la piedra que se trata. Tampoco lo es el crecimiento de hongos, debido a su rápida colonización de la superficie de la piedra que impediría el proceso de consolidación y el peligro consiguiente de producción de ácidos. También es necesario evitar el desarrollo de microorganismos quimiolitotrofos que pueden producir ácidos y dañar el material. Estos ácidos, por un lado, pueden disolver, por lo menos parcialmente, el material a tratar y, por otro lado, pueden crear condiciones favorables para el desarrollo de microorganismos indeseables. Por ello, dicho material deberá ser tratado con una solución y mediante un procedimiento que favorezca el desarrollo de microorganismos quimiorganotrofos con capacidad carbonatogénica frente a los demás. El desarrollo de estos microorganismos se favorece introduciendo en la solución un componente orgánico como única fuente de carbono y nitrógeno. Esta fuente orgánica se refiere exclusivamente a una mezcla de aminoácidos con lo que se evita el problema derivado de la producción de ácidos como fruto del metabolismo de los azúcares. Por lo tanto, es crucial que la solución orgánica-inorgánica no contenga carbohidratos como fuente de carbono. Por otro lado, se han de buscar las condiciones que favorezcan la precipitación de carbonato cálcico. Así, la alcalinización del sistema favorece dicha precipitación. Esta alcalinización se consigue como consecuencia de la desaminación oxidativa de los aminoácidos que genera amoníaco extracelular elevando el pH del medio conforme a la siguiente reacción química:



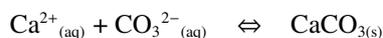
ES 2 289 950 B1

Esta subida del pH de la solución provoca, por tanto, una alcalinización del medio conforme a la reacción:



5

En presencia de calcio, se produce la precipitación de carbonato cálcico, de acuerdo con la siguiente reacción:



10

Si la fuente de calcio introducida en la solución es acetato cálcico, el acetato forma el par acético/acetato que actúa tamponando la solución e impidiendo bajadas de pH que pudieran detener el proceso de precipitación de carbonato cálcico e incluso disolver el carbonato previamente formado o el del propio material tratado. Es importante que el producto propuesto no contenga otras sales salvo carbonatos y/o tampón fosfato (como cloruros, sulfatos, nitratos...) que generan una bajada de pH y actúan en sentido opuesto al correcto funcionamiento del tampón acético/acetato.

15

Concretando, la aplicación de la solución antes indicada activará la microbiota que habita de forma natural en el material, de manera particular las bacterias que sean quimiorganotrofas capaces de usar los aminoácidos como fuente de carbono y nitrógeno. Estas bacterias son capaces de crear, como fruto de su metabolismo, unas condiciones favorables para la precipitación de carbonato cálcico. Este procedimiento de activación de la microbiota natural de los materiales presenta la ventaja fundamental de no introducir ningún microorganismo externo al entorno del material a tratar, evitando, por tanto, las desventajas a corto y largo plazo que ello pudiera generar.

20

Por tanto, la presente invención es un método para la protección y consolidación de materiales de construcción y ornamentales que comprende las siguientes etapas:

25

- a. Mezcla de aminoácidos, una fuente de calcio, sales carbonatos y tampón fosfato
- b. Disolución de la mezcla en agua destilada hasta alcanzar un pH entre 7.5 y 8.5, preferentemente 8.
- c. Decantación del fluido resultante
- d. Aplicación sobre la superficie del material a tratar mediante un sistema adecuado (riego por goteo, pincel, spray, imbibición en apósito de pulpa de celulosa y/o de carta japonesa y aplicación en superficie, entre otras).
- e. Mantenimiento a una temperatura entre 18 y 30°C durante todo el tratamiento.

30

35

Además, es útil que, tras la aplicación del producto el material se protege de fuentes luminosas entre 24 y 48 h.

40

En particular, la fuente de aminoácidos puede ser un hidrolizado de caseína, un hidrolizado enzimático de caseína, un hidrolizado de proteínas (en particular, de origen vegetal), la fuente de calcio es acetato cálcico.

45

Una forma de aplicación del método comprende las siguientes etapas:

- a. Preparación de una mezcla que consiste en entre un 0.1 y un 5% de hidrolizado de caseína, entre un 0.1 y un 5% de $\text{Ca}(\text{CH}_2\text{COO})_2$, entre un 0.1 y un 0.5% de $\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$
- b. Disolución de la mezcla en agua destilada hasta alcanzar un pH entre 7.5 y 8.5, preferentemente 8.
- c. Decantación del fluido resultante
- d. Aplicación sobre la superficie del material a tratar mediante un sistema adecuado (riego por goteo, pincel, spray, imbibición en apósito de pulpa de celulosa y/o de carta japonesa y aplicación en superficie, entre otras)
- e. Mantenimiento a una temperatura entre 18 y 30°C durante todo el tratamiento

50

55

60

Dentro de las posibilidades, se recomienda que la mezcla de partida consista en un 1% hidrolizado de caseína, un 1% $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, y un 0.2% $\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$.

65

Otra forma de aplicación del método se haría de forma similar, pero utilizando una mezcla que contiene entre un 0.1 y un 5% hidrolizado de caseína, entre un 0.1% y un 5% $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ entre un 0.1% y un 0.5% de $\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$, entre un 0.01 y un 0.2% de tampón fosfato.

ES 2 289 950 B1

En este caso es recomendable mezclar un 1% hidrolizado de caseína, un 1% $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, un 0.2% $\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$, un 0.14% de tampón fosfato.

5 En todos los casos, es recomendable que tras la aplicación del producto el material se proteja de fuentes luminosas entre 24 y 48 h.

10 Junto al método de aplicación, también es objeto de esta invención el propio producto para la protección y consolidación de materiales de construcción y ornamentales, soluble en agua destilada, que comprenda entre un 0.1 y un 5% de hidrolizado de caseína, entre un 0.1 y un 5% de $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, entre un 0.1 y un 0.5% de $\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ y posea un pH entre 7.5 y 8.5, preferentemente 8.

Es recomendable que comprenda un 1% hidrolizado de caseína, un 1% $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, un 0.2% $\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$, agua destilada y posea pH entre 7.5 y 8.5, preferentemente 8.

15 Otra versión similar, y preferible, del producto objeto de la invención para la protección y consolidación de materiales de construcción y ornamentales, soluble en agua destilada, comprende entre un 0.1 y un 5% hidrolizado de caseína, entre un 0.1% y un 5% $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ entre un 0.1% y un 0.5% de $\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$, entre un 0.01 y un 0.2% de tampón fosfato en agua destilada y tiene un pH entre 7.5 y 8.5, preferentemente 8.

20 En particular, es recomendable que su composición comprenda un 1% hidrolizado de caseína, un 1% $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, un 0.2% $\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$, 0.14% de tampón fosfato en agua destilada y tiene pH entre 7.5 y 8.5, preferentemente 8.

25 De cara a su elaboración, el producto para la protección y consolidación de materiales de construcción y ornamentales posee la siguiente composición, por cada litro de agua destilada:

- a. 10 g hidrolizado de caseína
- b. 10 g de $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
- c. 2 g de $\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$

O bien se podría fabricar el producto con la siguiente composición, por cada litro de agua destilada:

- a. 10 g hidrolizado de caseína,
- b. 10 g de $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$,
- c. 2 g de $\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$,
- d. 1.4 g de KH_2PO_4

Modo de realización

45 1) *Piedra caliza porosa (calcarenita) de cantera tratada con solución 1. Ensayo en el laboratorio*

Composición de la solución 1 (w/v): 1% hidrolizado de caseína, 1% $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 0.2% $\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$, en agua destilada, pH 8.

50 En cada litro de agua destilada las cantidades utilizadas son: 10 g de hidrolizado de caseína, 10 g de $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 2 g de $\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$.

55 Procedimiento de aplicación: Se prepararon varios matraces Erlenmeyer de 250 mL conteniendo 100 mL de solución 1 esterilizada previamente. Se introdujo una lámina de calcarenita en cada matraz. Los matraces se incubaron a 57 rpm a 28°C durante 30 días.

Procedimiento de aplicación: Se prepararon varios matraces Erlenmeyer de 250 mL conteniendo 100 mL de solución 1 esterilizada previamente. Se introdujo una lámina de calcarenita en cada matraz. Los matraces se incubaron a 57 rpm a 28°C durante 30 días.

60 2) *Piedra caliza porosa (calcarenita) alterada (de un edificio histórico) tratada con solución 1. Ensayo en el laboratorio*

65 Se usó la solución 1 y calcarenita alterada procedente de un pináculo de la catedral de Granada deteriorado y recientemente sustituido en un proceso de restauración. El procedimiento experimental es el mismo que el del modo de realización 1.

ES 2 289 950 B1

3) Piedra caliza porosa (calcarenita) alterada tratada con solución 1. Ensayo en el campo

Se usó solución 1 y calcarenita alterada similar a la utilizada en el modo de realización 2.

- 5 Procedimiento de aplicación: Láminas de piedra se calcarenita alterada se introducen en vertical en una placa Petri que contiene 20 mL de solución 1. El sistema se tapa para mantener condiciones de oscuridad. La piedra se riega 1 vez al día por un periodo de 7 días con 5 mL de solución 1. Durante el tratamiento de consolidación la temperatura oscila entre 18 y 30°C.

10 Modo preferido de realización

Piedra caliza porosa (calcarenita) de cantera tratada con solución 2

- 15 Composición de la solución 2 (w/v): 1% hidrolizado de caseína, 1% $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 0.2% $\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$, 10 mM tampón fosfato en agua destilada, pH 8.

La composición de la solución 2 por cada litro de agua destilada sería: 10 g hidrolizado de caseína, 10 g de $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 2 g de $\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$, 1.4 g de KH_2PO_4 , y tiene un pH 8.

- 20 Se usó la piedra de calcarenita de cantera indicada en el modo de realización 1 y el mismo método de tratamiento:

Se prepararon varios matraces Erlenmeyer de 250 mL conteniendo 100 mL de solución 2 esterilizada previamente. Se introdujo una lámina de calcarenita en cada matraz. Los matraces se incubaron a 57 rpm a 28°C durante 30 días.

25 *Piedra caliza porosa (calcarenita) alterada tratada con solución 2*

Se usó la solución 2.

- 30 La piedra de calcarenita y el procedimiento experimental utilizado son similares a los descritos en el modo de realización 1:

Se prepararon varios matraces Erlenmeyer de 250 mL conteniendo 100 mL de solución 2 esterilizada previamente. Se introdujo una lámina de calcarenita en cada matraz. Los matraces se incubaron a 57 rpm a 28°C durante 30 días.

- 35 Los resultados de estas pruebas muestran que las soluciones empleadas fueron capaces de activar parte de la microbiota presente en la piedra. La activación de estas bacterias produjo una alcalinización del medio que resultó en una precipitación masiva de carbonato cálcico, tal y como se ve en las figuras 1a y 1b. El nuevo cemento formado consiste en carbonato cálcico, en sus variedades calcita y/o vaterita, dependiendo de la solución usada. Este cemento es perfectamente compatible con la piedra original y respeta el sistema poroso de la piedra (Tabla 1). La piedra calcarenita tratada de esta manera está en todos los casos más compactada que la piedra original, ya que presenta una mayor resistencia al stress mecánico, tal y como se demuestra por una menor pérdida de peso frente a un tratamiento por ultrasonidos que la piedra original (Tabla 1). El nuevo cemento creado se enraiza en la piedra original hasta una profundidad que varía entre 1 y 5 mm según la solución y piedra usada.

45 TABLA 1

Pérdida de peso tras un tratamiento de ultrasonidos y distribución de los poros de las piedras originales y tratadas con las diferentes soluciones. Mayores pérdidas de peso indican menores consolidaciones de las piedras

Experimento	Pérdida de peso (% del peso tras el tratamiento de compactación)	Tamaño de poros (μm)
Piedra de calcarenita de cantera no tratada	0.85	21; 3; 0.1
Solución 1 + piedra de cantera	0.14	21; 3; 0.1
Solución 2 + piedra de cantera	0.20	23; 3; 0.1

ES 2 289 950 B1

Piedra de calcarenita alterada no tratada	1.05	26; 5; 0.1
Solución 1 + piedra alterada	0.18	26; 5; 0.1
Solución 2 + piedra alterada	0.18	26; 5; 0.1

Los resultados obtenidos presentan las siguientes ventajas con los obtenidos por los tratamientos comercializados en la actualidad:

Mayor formación de nuevo cemento de carbonato cálcico

Mayor compactación de la piedra original

Compactación en mayor profundidad

Descripción de las figuras

Figura 1.- Evolución del pH y concentración de calcio, $Ca_{T(aq)}$, en la solución en la que está inmersa la piedra tratada. a) Solución 1 y b) Solución 2. Aumentos de pH son causados por la alcalinización resultante del metabolismo de la microbiota que habita la piedra, activada por la aplicación de la solución. Descensos en la concentración de calcio indican precipitación de carbonato cálcico.

ES 2 289 950 B1

REIVINDICACIONES

1. Método para la protección y consolidación de materiales de construcción y ornamentales que comprende las siguientes etapas:

- a. Mezcla de aminoácidos, una fuente de calcio, sales carbonatos y tampón fosfato
- b. Disolución de la mezcla en agua destilada hasta alcanzar un pH entre 7.5 y 8.5, preferentemente 8.
- c. Decantación del fluido resultante
- d. Aplicación sobre la superficie del material a tratar mediante un sistema adecuado (riego por goteo, pincel, spray, imbibición en apósito de pulpa de celulosa y/o de carta japonesa y aplicación en superficie, entre otras).
- e. Mantenimiento a una temperatura entre 18 y 30°C durante todo el tratamiento.

2. Método para la protección y consolidación de materiales de construcción y ornamentales según reivindicación 1 en el que tras la aplicación del producto el material se protege de fuentes luminosas entre 24 y 48 h.

3. Método para la protección y consolidación de materiales de construcción y ornamentales según reivindicación 1 ó 2 **caracterizado** porque la fuente de aminoácidos es un hidrolizado de caseína.

4. Método para la protección y consolidación de materiales de construcción y ornamentales según reivindicación 1 ó 2 **caracterizado** porque la fuente de aminoácidos es un hidrolizado enzimático de caseína.

5. Método para la protección y consolidación de materiales de construcción y ornamentales según reivindicación 1 ó 2 **caracterizado** porque la fuente de aminoácidos es un hidrolizado de proteínas.

6. Método para la protección y consolidación de materiales de construcción y ornamentales según reivindicación 5 **caracterizado** porque la fuente de aminoácidos es un hidrolizados de proteínas de origen vegetal.

7. Método para la protección y consolidación de materiales de construcción y ornamentales según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6 **caracterizado** porque la fuente de calcio es acetato cálcico.

8. Método para la protección y consolidación de materiales de construcción y ornamentales que comprende las siguientes etapas:

- a. Preparación de una mezcla que consiste en entre un 0.1 y un 5% de hidrolizado de caseína, entre un 0.1 y un 5% de $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, entre un 0.1 y un 0.5% de $\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$
- b. Disolución de la mezcla en agua destilada hasta alcanzar un pH entre 7.5 y 8.5, preferentemente 8.
- c. Decantación del fluido resultante
- d. Aplicación sobre la superficie del material a tratar mediante un sistema adecuado (riego por goteo, pincel, spray, imbibición en apósito apósito de pulpa de celulosa y/o de carta japonesa y aplicación en superficie, entre otras)
- e. Mantenimiento a una temperatura entre 18 y 30°C durante todo el tratamiento.

9. Método para la protección y consolidación de materiales de construcción y ornamentales que comprende las siguientes etapas:

- a. Mezcla de un 1% hidrolizado de caseína, un 1% $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, un 0.2% $\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$
- b. Disolución de la mezcla en agua destilada hasta alcanzar un pH entre 7.5 y 8.5, preferentemente 8.
- c. Decantación del fluido resultante
- d. Aplicación sobre la superficie del material a tratar mediante un sistema adecuado (riego por goteo, pincel, spray, imbibición en apósito de pulpa de celulosa y/o carta japonesa y aplicación en superficie, entre otras).

10. Método para la protección y consolidación de materiales de construcción y ornamentales que comprende las siguientes etapas:

ES 2 289 950 B1

a. Mezcla de entre un 0.1 y un 5% hidrolizado de caseína, entre un 0.1% y un 5% $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ entre un 0.1% y un 0.5% de $\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$, entre un 0.01 y un 0.2% de tampón fosfato.

b. Disolución de la mezcla en agua destilada hasta alcanzar un pH entre 7.5 y 8.5, preferentemente 8.

c. Decantación del fluido resultante

d. Aplicación sobre la superficie del material a tratar mediante un sistema adecuado (riego por goteo, pincel, spray, imbibición en apósito de pulpa de celulosa y/o carta japonesa y aplicación en superficie, entre otras).

11. Método para la protección y consolidación de materiales de construcción y ornamentales que comprende las siguientes etapas:

a. Mezcla de un 1% hidrolizado de caseína, un 1% $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, un 0.2% $\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$, un 0.14% de tampón fosfato.

b. Disolución de la mezcla en agua destilada hasta alcanzar un pH entre 7.5 y 8.5, preferentemente 8

c. Decantación del fluido resultante

d. Aplicación sobre la superficie del material a tratar mediante un sistema adecuado (riego por goteo, pincel, spray, imbibición en apósito de pulpa de celulosa y/o carta japonesa y aplicación en superficie, entre otras).

12. Método para la protección y consolidación de materiales de construcción y ornamentales según reivindicación 1 en el que tras la aplicación del producto el material se protege de fuentes luminosas entre 24 y 48 h.

13. Producto para la protección y consolidación de materiales de construcción y ornamentales, soluble en agua destilada, que comprende entre un 0.1 y un 5% de hidrolizado de caseína, entre un 0.1 y un 5% de $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, entre un 0.1 y un 0.5% de $\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ y posee un pH entre 7.5 y 8.5, preferentemente 8.

14. Producto para la protección y consolidación de materiales de construcción y ornamentales, soluble en agua destilada, que comprende un 1% hidrolizado de caseína, un 1% $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, un 0.2% $\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$, agua destilada y posee pH entre 7.5 y 8.5, preferentemente 8.

15. Producto para la protección y consolidación de materiales de construcción y ornamentales, soluble en agua destilada, que comprende entre un 0.1 y un 5% hidrolizado de caseína, entre un 0.1% y un 5% $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ entre un 0.1% y un 0.5% de $\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$, entre un 0.01 y un 0.2% de tampón fosfato en agua destilada y tiene un pH entre 7.5 y 8.5, preferentemente 8.

16. Producto para la protección y consolidación de materiales de construcción y ornamentales, soluble en agua destilada, que comprende un 1% hidrolizado de caseína, un 1% $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, un 0.2% $\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$, 0.14% de tampón fosfato en agua destilada y tiene pH entre 7.5 y 8.5, preferentemente 8.

17. Producto para la protección y consolidación de materiales de construcción y ornamentales cuya composición, por cada litro de agua destilada es

a. 10 g hidrolizado de caseína

b. 10 g de $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

c. 2 g de $\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$

18. Producto para la protección y consolidación de materiales de construcción y ornamentales cuya composición, por cada litro de agua destilada es

a. 10 g hidrolizado de caseína,

b. 10 g de $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$,

c. 2 g de $\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$,

d. 1.4 g de KH_2PO_4 .

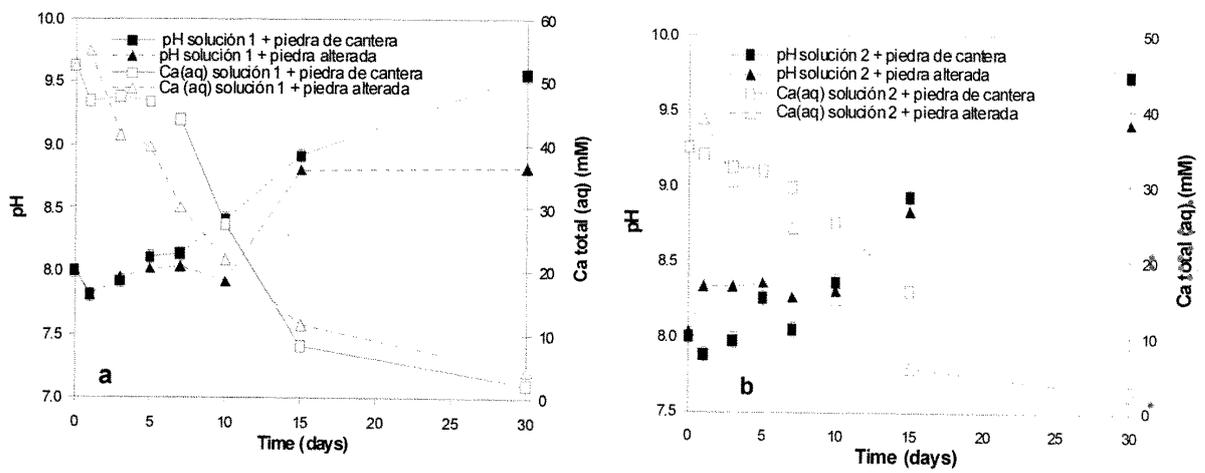


Figura 1



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

① ES 2 289 950

② Nº de solicitud: 200602030

③ Fecha de presentación de la solicitud: 19.07.2006

④ Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑤ Int. Cl.: Ver hoja adicional

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	CARLOS RODRIGUEZ NAVARRO y col. Conservation of Ornamental Stone by Myxococcus Xanthus-Induced Carbonate Biomineralization. Applied and Environmental Microbiology. Abril 2003, Vol. 69, páginas 2182-2193, ISSN 0099-2240/03.	1-18
A	CAROLINA MONTOYA y col. Caracterización de cristales de calcita bioprecipitada por un aislamiento nativo de Bacillus subtilis. Rev. Colomb. Biotecnol. Diciembre 2005, Vol. VII, Nº2, páginas 19-25.	1-18
A	G. LE MÉTAYER-LEVREL y col. Applications of bacterial carbonatogenesis to the protection and regeneration of limestones in buildings and historic patrimony. Sedimentary Geology. Marzo 1999, Vol. 126, páginas 25-34, ISSN 0037-0738/99.	1-18
A	TERESA GONZÁLEZ MUÑOZ y col. Conservación de rocas ornamentales por biomineralización bacteriana. ROC Máquina: Piedras naturales, maquinaria y equipos. Septiembre 2003, Vol. 83, páginas 14-17, ISSN 0214-0217.	1-18
A	FR 2734261 A1 (CALCITE) 22.11.1996, página 3, líneas 17 -30; página 6, línea 32 - página 8, línea 10.	1-18
A	ES 2064673 T3 (UNIV PARIS CURIE) 01.02.1995, columna 2, líneas 10-38; ejemplos 1,2.	1-18
A	WO 02094737 A1 (GUNN ROBERT; GEOGENOMICS LTD A UK AND WALES) 28.11.2002, página 4, línea 12 - página 6, línea 5; página 9, línea 20 - página 10, línea 7; tabla 1.	1-18
A	FR 2836502 A1 (FREYSSINET INT STUP) 29.08.2003, página 2, líneas 10-30; página 3, líneas 23-31; página 5, líneas 16-25.	1-18

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe

21.12.2007

Examinador

Mª J. de Concepción Sánchez

Página

1/2

CLASIFICACIÓN DEL OBJETO DE LA SOLICITUD

C04B 41/00 (2006.01)

C12P 3/00 (2006.01)

C04B 111/72 (2006.01)

C12N 1/20 (2006.01)

C12R 1/01 (2006.01)