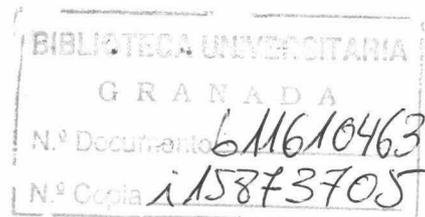


87/144

**UNIVERSIDAD DE GRANADA**  
**FACULTAD DE CIENCIAS**



**DEPARTAMENTO DE MINERALOGÍA Y PETROLOGÍA**

**ESTUDIO DE**  
**CONSOLIDANTES Y PROTECTIVOS**  
**PARA LA RESTAURACION**  
**DE MATERIAL PETREO**

**TESIS DOCTORAL**

**JORGE ALBERTO DURAN SUAREZ**  
**Junio de 1995**

FACULTAD DE CIENCIAS

UNIVERSIDAD DE GRANADA



DEPARTAMENTO DE MINERALOGÍA Y PETROLOGÍA

# ESTUDIO DE CONSOLIDANTES Y PROTECTIVOS PARA LA RESTAURACION DE MATERIAL PETREO

Tesis que presenta **JORGE ALBERTO DURAN SUAREZ** para optar al Grado de Doctor en Bellas Artes (Especialidad de Restauración)

Los Directores

El Doctorando

Prof. Dr.

José Rodríguez Gordillo

Prof. Dr.

Antonio García Casco

Jorge Alberto Durán Suárez

Granada, Junio de 1995

# INDICE

<b>1 INTRODUCCION</b>	<b>1</b>
1.1. PRESENTACION Y OBJETIVOS	
1.2. ANTECEDENTES HISTÓRICOS. SITUACION ACTUAL	4
1.2.1. Introducción	4
1.2.2. Consolidación y protección de piedra a lo largo de la historia	5
1.2.3 Situación actual	7
1.3. ASPECTOS GENERALES	7
1.3.1. Conceptos básicos	7
Poder reagregante	8
Alteración de la piedra consolidada	8
Penetrabilidad	8
Cambios en la porosidad	9
Facilidad para la eliminación de humedad	9
Afinidad físico-química	9
Mínimo impacto visual	9
Otros aspectos	9
Impermeabilidad al agua líquida y permeabilidad al vapor de agua	10
Elevada resistencia a los agentes degradantes externos, especialmente los ataques de tipo químico y a los agentes fotodegradantes	10
Ausencia de formación de subproductos nocivos para la piedra	10
Buena adhesión al material pétreo y aceptable profundidad de penetración	10
Reversibilidad o por lo menos retratabilidad	10
Facilidad de almacenaje y aplicación	11
Baja toxicidad	11
1.3.2. CARACTERISTICAS GENERALES DE CONSOLIDANTES Y PROTECTIVOS	11
Consolidantes Inorgánicos	11
Hidróxido de Calcio y bicarbonato de calcio	12
Hidróxido de Bario	12
Silicatos alcalinos	13

Fluor y Fluosilicatos .....	13
Consolidantes organosilícicos .....	13
Consolidantes orgánicos .....	15
Polímeros acrílicos .....	16
Resinas Epoxi .....	17
Polímeros vinílicos .....	17
<b>1.3.3 TECNICAS DE APLICACION Y USO DE CONSOLIDANTES Y PROTECTIVOS</b> ..	<b>18</b>
Técnicas de aplicación en laboratorio .....	18
Impregnación con pincel .....	18
Impregnación del objeto mediante pulverizado .....	19
Impregnación por capilaridad hasta inmersión completa .....	19
Inmersión completa .....	19
Impregnación mediante inmersión con vacío .....	19
Técnicas aplicadas a pie de obra o "in situ" .....	20
Impregnación mediante empastes .....	20
Impregnación mediante percolación .....	20
Impregnación mediante encapsulado .....	20
Impregnación por percolación lenta .....	21

## **2 MATERIALES Y METODOS** \_\_\_\_\_ **23**

<b>2.1. INTRODUCCION</b> .....	
<b>2. 2. EL MATERIAL PETREO</b> .....	<b>26</b>
2.2.1. Contexto geológico y canteras .....	26
2.2.2. Mineralogía y petrografía .....	27
<b>2. 3. METODOS</b> .....	<b>28</b>
2.3.1. Muestreo y preparación de probetas .....	28
2.3.2. Productos empleados .....	30
Consolidantes Inorgánicos .....	31
Consolidantes y protectivos organosilícicos .....	31
Consolidantes y protectivos orgánicos .....	32
Consolidantes y protectivos a base de mezclas .....	32
2.3.3. Técnicas de aplicación .....	32
Metodología de aplicación .....	32
Concentraciones y preparación de los productos .....	34
Condiciones de secado y polimerización .....	35
2.3.4. Normalización de ensayos .....	36

## **3 COLORIMETRIA** \_\_\_\_\_ **39**

<b>3.1. INTRODUCCION</b> .....	
<b>3.2. MATERIALES Y METODOS</b> .....	<b>46</b>
<b>3.3. RESULTADOS</b> .....	<b>50</b>

3.3.1 Caracterización colorimétrica del material pétreo	50
3.3.2 Incidencias colorimétricas de los tratamientos	55
Incidencias colorimétricas de los tratamientos en el Grupo número 1	57
Incidencias colorimétricas de los tratamientos en el Grupo número 2	59
Incidencias colorimétricas de los tratamientos en el Grupo número 3	61
Incidencias colorimétricas de los tratamientos en el Grupo número 4	63
Incidencias colorimétricas de los tratamientos en el Grupo número 5	66
Incidencias colorimétricas de los tratamientos en el Grupo número 6	68
Incidencias colorimétricas de los tratamientos en el Grupo número 7	70
<b>3.4. DISCUSION Y CONCLUSIONES</b>	<b>72</b>

## ***4 MICROSCOPIA ELECTRONICA*** **79**

<b>4.1. INTRODUCCION</b>	
<b>4.2. MATERIALES Y METODOS</b>	<b>83</b>
<b>4.3. RESULTADOS</b>	<b>85</b>
4.3.1 Análisis morfológico textural del material pétreo	85
4.3.2 Tipologías de los productos	85
Tratamiento 1 (Hidróxido de calcio)	86
Tratamiento 2. (Hidróxido de bario)	87
Tratamiento 3 (Wacker OH)	87
Tratamiento 4 (Dinasytan MTES)	87
Tratamiento 5 (Rhodorsil H 224)	88
Tratamiento 6 (Rhodorsil RC-80)	88
Tratamiento 7 (Paraloid B-72)	90
Tratamiento 8 (Rhodopas B)	90
Tratamiento 9 (Rhodorsil RC 80 y Paraloid B-72)	90
Tratamiento 10 (Rhodorsil RC-80 y Rhodopas B)	91
Tratamiento 11 (Rhodorsil RC-80, Paraloid B-72 y Rhodopas B)	91
4.3.3 Interacción de los tratamientos con la roca	92
<b>4.4. DISCUSION Y CONCLUSIONES</b>	<b>94</b>

## ***5 POROSIMETRIA DE INYECCION DE MERCURIO*** **97**

<b>5.1. INTRODUCCION</b>	
<b>5.2. MATERIALES Y METODOS</b>	<b>100</b>
<b>5.3. RESULTADOS</b>	<b>102</b>
Material no tratado	102
Tratamiento 1 (Hidróxido de calcio)	103

Tratamiento 2 (Hidróxido de bario)	103
Tratamiento 3 (Wacker OH)	103
Tratamiento 4 (Dinasytan MTES)	105
Tratamiento 5 (Rhodorsil H-224)	105
Tratamiento 6 (Rhodorsil RC-80)	106
Tratamiento 7 (Paraloid B-72)	106
Tratamiento 8 (Rhodopas B)	106
Tratamiento 9 (Rhodorsil RC-80 y Paraloid B-72)	107
Tratamiento 10 (Rhodorsil RC-80 y Rhodopas B)	108
Tratamiento 11 (Rhodorsil RC-80, Paraloid B-72 y Rhodopas B)	108

#### 5.4. DISCUSION Y CONCLUSIONES 108

## 6 *ANGULO DE CONTACTO* 113

### 6.1. INTRODUCCION \_\_\_\_\_

### 6.2. MATERIALES Y METODOS 117

### 6.3. RESULTADOS 119

TRATAMIENTO 1 (Hidróxido de calcio)	122
TRATAMIENTO 2 (Hidróxido de bario)	124
TRATAMIENTO 3 (Wacker OH)	124
TRATAMIENTO 4 (Dynasilan MTES)	125
TRATAMIENTO 5 (Rhodorsil H-224)	126
TRATAMIENTO 6 (Rhodorsil RC-80)	127
TRATAMIENTO 7 (Paraloid B72)	127
TRATAMIENTO 8 (Rhodopas B)	129
TRATAMIENTO 9 (Rhodorsil RC-80 y Paraloid B72)	129
TRATAMIENTO 10 (Rhodorsil RC-80 y Rhodopas B)	130
TRATAMIENTO 11 (Rhodorsil RC-80, Paraloid B72 y Rhodopas B)	130

### 6.4. DISCUSION Y CONCLUSIONES 133

## 7 *SUCCION CAPILAR* 143

### 7.1. INTRODUCCION \_\_\_\_\_

### 7.2. MATERIALES Y METODOS 148

### 7.3. RESULTADOS 151

Material no tratado	151
Tratamiento 1 (Hidróxido de calcio)	152
Tratamiento 2 (Hidróxido de bario)	153
Tratamiento 3 (Wacker OH)	156
Tratamiento 4 (Dynasilan MTES)	156
Tratamiento 5 (Rhodorsil H-224)	157

Tratamiento 6 (Rhodorsil RC-80)	159
Tratamiento 7 (Paraloid B72)	160
Tratamiento 8 (Rhodopas B)	161
Tratamiento 9 (Rhodorsil RC-80 y Paraloid B72)	164
Tratamiento 10 (Rhodorsil RC-80 y Rhodopas B)	164
Tratamiento 11 (Rhodorsil RC-80, Paraloid B72 y Rhodopas B)	165
<b>7.4. DISCUSION Y CONCLUSIONES</b>	<b>172</b>

## **8 SATURACION-DESORCION** 179

<b>8.1. INTRODUCCION</b>	
<b>8.2. MATERIALES Y METODOS</b>	<b>182</b>
<b>8.3. RESULTADOS</b>	<b>185</b>
Material no tratado	185
Tratamiento 1 (Hidróxido de calcio)	187
Tratamiento 2 (Hidróxido de bario)	188
Tratamiento 3 (Wacker OH)	188
Tratamiento 4 (Dinasytan MTES)	189
Tratamiento 5 (Rhodorsil H-224)	190
Tratamiento 6 (Rhodorsil RC-80)	190
Tratamiento 7 (Paraloid B-72)	195
Tratamiento 8 (Rhodopas B)	196
Tratamiento 9 (Rhodorsil RC-80 y Paraloid B-72)	196
Tratamiento 10 (Rhodorsil RC-80 y Rhodopas B)Paraloid B-72)	197
Tratamiento 11 (Rhodorsil RC-80, Paraloid B-72 y Rhodopas B)	198
<b>8.4. DISCUSION Y CONCLUSIONES</b>	<b>199</b>

## **9 PERMEABILIDAD AL VAPOR DE AGUA** 203

<b>9.1. INTRODUCCION</b>	
<b>9.2. MATERIALES Y METODOS</b>	<b>207</b>
<b>9.3. RESULTADOS</b>	<b>210</b>
Material no tratado	211
Tratamiento 1 (Hidróxido de calcio)	211
Tratamiento 2 (Hidróxido de bario)	211
Tratamiento 3 (Wacker OH)	212
Tratamiento 4 (Dinasytan MTES)	212
Tratamiento 5 (Rhododrsil H 224)	212
Tratamiento 6 (Rhodorsil RC-80)	214
Tratamiento 7 (Paraloid B-72)	214
Tratamiento 8 (Rhodopas B)	214

Tratamiento 8 (Rhodorsil RC-80 y Paraloid B-72 )	215
Tratamiento 10 (Rhodorsil RC-80 y Rhodopas B)	215
Tratamiento 11 (Rhodorsil RC-80, Paraloid B-72 y Rhodopas B)	215
<b>9.4 DISCUSION Y CONCLUSIONES</b>	<b>217</b>

## ***10 VELOCIDAD DE TRANSMISION DE ONDAS ELASTICAS*** **221**

<b>10.1. INTRODUCCION</b>	
<b>10.2 MATERIALES Y METODOS</b>	<b>225</b>
<b>10.3 RESULTADOS</b>	<b>227</b>
MATERIAL NO TRATADO	227
Tratamiento 1 (Hidróxido de calcio)	229
Tratamiento 2 (Hidróxido de bario)	229
Tratamiento 3 (Wacker OH)	229
Tratamiento 4 (Dinasytan MTES)	230
Tratamiento 5 (Rhodorsil H 224)	231
Tratamiento 6 (Rhodorsil RC-80)	231
Tratamiento 7 (Paraloid B-72)	232
Tratamiento 8 (Rhodopas B)	233
Tratamiento 9 (Rhodorsil RC-80 y Paraloid B-72)	234
Tratamiento 10 (Rhodorsil RC-80 y Rhodopas B)Paraloid B-72)	234
Tratamiento 11 (Rhodorsil RC-80, Paraloid B-72 y Rhodopas B)	234
<b>10.4 DISCUSION Y CONCLUSIONES</b>	<b>235</b>

## ***11 COMPRESION UNIAXIAL*** **239**

<b>11.1. INTRODUCCION</b>	
<b>11.2. MATERIALES Y METODOS</b>	<b>244</b>
<b>11.3. RESULTADOS</b>	<b>245</b>
Material no tratado	245
Tratamiento 1 (Hidróxido de calcio)	246
Tratamiento 2 (Hidróxido de bario)	246
Tratamiento 3 (Wacker OH)	247
Tratamiento 4 (Dinasytan MTES)	247
Tratamiento 5 (Rhodorsil H-224)	249
Tratamiento 6 (Rhodorsil RC-80)	249
Tratamiento 7 (Paraloid B-72)	250
Tratamiento 8 (Rhodopas B)	250
Tratamiento 9 (Rhodorsil RC-80 y Paraloid B-72)	250

Tratamiento 10 (Rhodorsil RC-80 y Rhodopas B)Paraloid B-72)	251
Tratamiento 11 (Rhodorsil RC-80, Paraloid B-72 y Rhodopas B)	253
<b>11. 4. DISCUSION Y CONCLUSIONES</b>	<b>253</b>

## ***12 CRISTALIZACION DE SALES*** 255

<b>12.1 INTRODUCCION</b>	
<b>12.2. MATERIALES Y METODOS</b>	<b>258</b>
<b>12.3. RESULTADOS</b>	<b>260</b>
Material no tratado	261
Tratamiento 1 (Hidróxido de calcio)	261
Tratamiento 3 (Hidróxido de bario)	262
Tratamiento 3 (Wacker OH)	262
Tratamiento 4 (Dinasytan MTES)	264
Tratamiento 5 (Rhodorsil H-224)	264
Tratamiento 6 (Rhodorsil RC-80)	264
Tratamiento 7 (Paraloid B-72)	264
Tratamiento 8 (Rhodopas B)	266
Tratamiento 9 (Rhodorsil RC-80 y Paraloid B-72)	267
Tratamiento 10 (Rhodorsil RC-80 y Rhodopas B)Paraloid B-72)	267
Tratamiento 11 (Rhodorsil RC-80, Paraloid B-72 y Rhodopas B)	267
<b>12.4. DISCUSION Y CONCLUSIONES</b>	<b>268</b>

## ***13 VELOCIDAD DE SECADO*** 271

<b>13.1. INTRODUCCION</b>	
<b>13.2. MATERIALES Y METODOS</b>	<b>274</b>
<b>13.3. RESULTADOS</b>	<b>275</b>
Tratamiento 1 (Hidróxido de calcio)	275
Tratamiento 2 (Hidróxido de bario)	277
Tratamiento 3 (Wacker OH)	278
Tratamiento 4 (Dinasytan MTES)	278
Tratamiento 5 (Rhodorsil H 224)	280
Tratamiento 6 (Rhodorsil RC-80)	281
Tratamiento 7 (Paraloid B 72)	281
Tratamiento 8 (Rhodopas B)	282
(Rhodorsil RC-80 y Paraloid B 72)	283
(Rhodorsil RC-80 y Rhodopas B)	284
(Rhodorsil RC-80, Paraloid B 72 y Rhodopas B)	284
<b>13.4. DISCUSION Y CONCLUSIONES</b>	<b>285</b>

**14 PENETRABILIDAD (POR ANGULO DE CONTACTO) 289**

<b>14.1. INTRODUCCION</b>	<b>289</b>
<b>14.2 MATERIALES Y METODOS</b>	<b>294</b>
<b>14.3 RESULTADOS</b>	<b>296</b>
Tratamiento 3 (Wacker OH)	297
Tratamiento 4 (Dinasytan MTES)	299
Tratamiento 5 (Rhodorsil H 224)	301
Tratamiento 6 (Rhodorsil RC-80)	302
Tratamiento 7 (Paraloid B 72)	304
Tratamiento 8 (Rhodopas B)	306
Tratamiento 9 (Rhodorsil RC-80 y Paraloid B-72)	306
Tratamiento 10 (Rhodorsil RC-80 y Rhodopas B)	307
Tratamiento 11 (Rhodorsil RC-80, Paraloid B-72 y Rhodopas B)	309
<b>14.4. DISCUSION Y CONCLUSIONES</b>	<b>310</b>

**15 ENSAYO DE ENVEJECIMIENTO NO ACELERADO (ESTACION EXTERIOR) 315**

<b>15.1 INTRODUCCION</b>	
<b>15.2. MATERIALES Y METODOS</b>	<b>318</b>
<b>15.3. RESULTADOS</b>	<b>320</b>
Material no tratado	321
Tratamiento 1 (Hidróxido de calcio)	323
Tratamiento 2 (Hidróxido de bario)	325
Tratamiento 3 (Wacker OH)	326
Tratamiento 4 (Dinasytan MTES)	327
Tratamiento 5 (Rhodorsil H-224)	327
Tratamiento 6 (Rhodorsil RC-80)	328
Tratamiento 7 (Paraloid B-72)	328
Tratamiento 8 (Rhodopas B)	329
Tratamientos 9, 10 y 11 (Rhodorsil RC-80 y Paraloid B-72; Rhodorsil RC-80 y Rhodopas B; Rhodorsil RC-80, Paraloid B-72 y Rhodopas B)	330
<b>15.4. DISCUSION Y CONCLUSIONES</b>	<b>330</b>

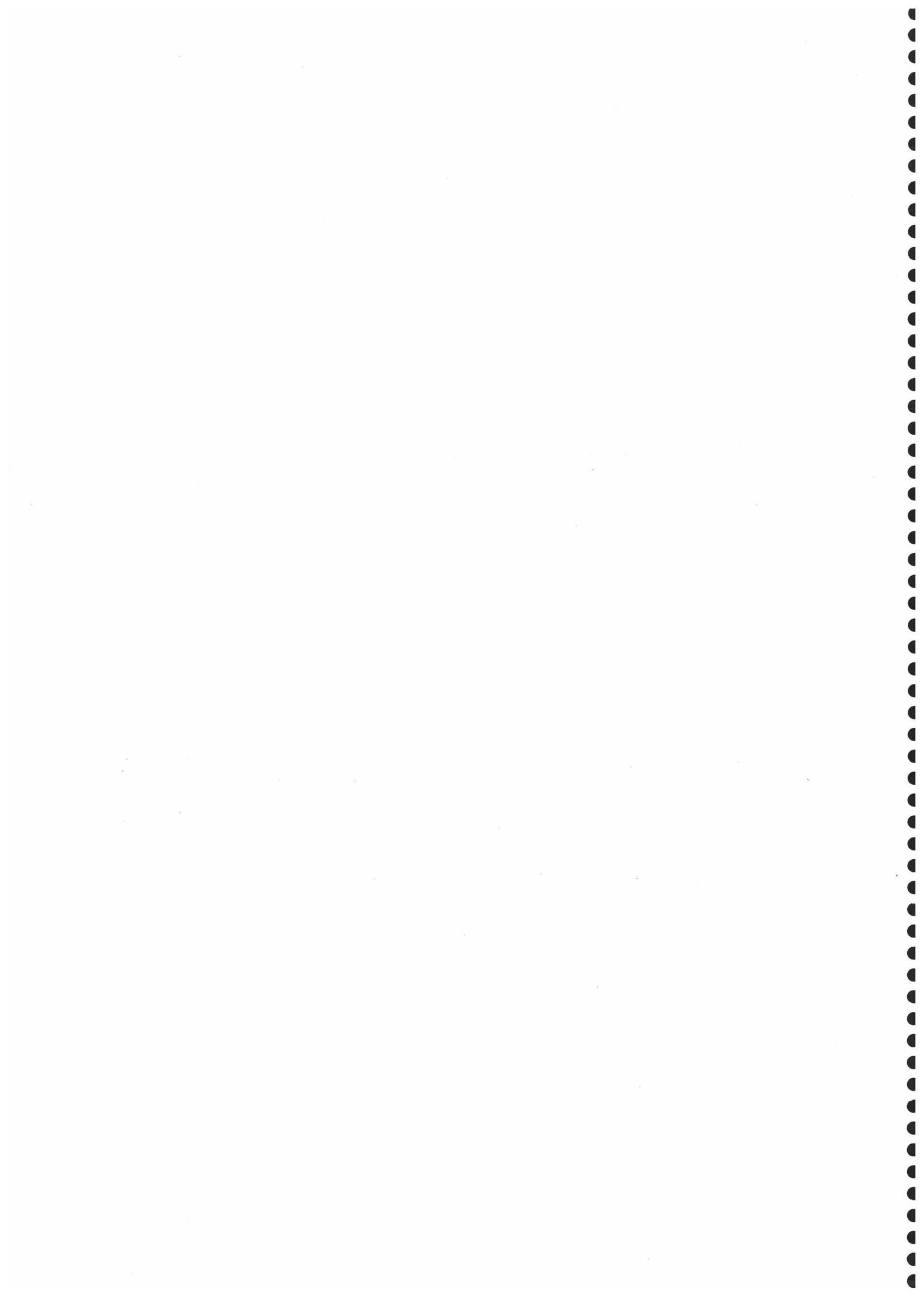
**16 CONCLUSIONES 333**

<b>16.1. CON RESPECTO AL METODO DE APLICACION</b>	
---	--

<b>16.2 CON RESPECTO A LOS TRATAMIENTOS ESTUDIADOS</b>	<b>337</b>
Tratamientos inorganicos	338
Tratamientos organicos	339
Tratamientos silicoorganicos	340
Mezclas	341

<b><i>BIBLIOGRAFIA</i></b>	<b>343</b>
----------------------------	------------

# **1 INTRODUCCION**



# 1 INTRODUCCION

## 1.1. PRESENTACION Y OBJETIVOS

Como su título indica, la presente Memoria comprende una investigación sobre la efectividad que en términos de consolidación y protección, ejercen sobre la roca biocalcareníta una amplia gama de productos, la mayoría de los cuales están siendo ampliamente empleados en intervenciones de restauración, y otros análogos introducidos sin tregua en el mercado. Considero no obstante, que al margen de las especificaciones genéricas comerciales, o de ensayos más o menos puntuales motivados por la urgencia de determinadas actuaciones en curso, era necesario una **investigación sistemática y exhaustiva** de su efecto sobre un tipo de roca, cuya elección responde tanto a sus características como a las necesidades inmediatas del Patrimonio Monumental de Granada.

En cuanto a los productos ensayados la selección de los mismos trata por una parte de cubrir los grandes campos de composición existentes (inorgánicos, silico-orgánicos, orgánicos...), y por otra, sus funcionalidades más requeridas (consolidantes y protectivos). Por lo que respecta a los inorgánicos (hidróxido de calcio y de bario), son productos que por una serie de factores, han sido denostados en un pasado no lejano. Su inclusión en este estudio, obedece a dos razones fundamentales: en primer lugar, son elementos de referencia útiles para la evaluación de los resultados obtenidos por los restantes productos, y en segundo lugar, y principalmente por lo que se refiere al hidróxido de calcio, son elementos que, de acuerdo con

los últimos planteamientos y postulados restauradores, conviene recuperar. Concretamente la "Carta del Restauo de 1987" de Roma recomienda la profundización en el estudio y difusión de materiales y técnicas tradicionales, más compatibles en términos generales, física y químicamente con el soporte objeto de restauración. Participo plenamente con estos planteamientos, y en la necesidad de **profundizar en el conocimiento de estos productos**, puesto que quizás parte de los inconvenientes procedan de una incorrecta elaboración, manipulación y aplicación.

Quedan explicitados en párrafos anteriores parte (una parte muy importante, diría yo) de los **Objetivos** de este trabajo. Paralelamente, y sin duda motivado por mi formación y vocación, existe un intento de **facilitar la labor cotidiana y práctica de los profesionales de la restauración**. A este objetivo obedecen las prólijas descripciones de apartados que, pudiendo ser considerados nimios o poco relevantes desde una perspectiva científico-tecnicista (me refiero, y como se verá en su momento, a las técnicas de impregnación a pincel, preparación-alquimia y manipulación de productos, etc), precisamente por esto suelen ser obviados en la mayoría de publicaciones y trabajos, privando al Restaurador (y porqué no, a investigadores y docentes), de una información que en muchos casos, su formación no permite resolver. De igual forma, las innovaciones metodológicas que en aras de conseguir una mayor eficacia de los productos, se proponen, han de enmarcarse en ese campo de lo realizable y posible.

## 1.2. ANTECEDENTES HISTÓRICOS. SITUACION ACTUAL

### 1.2.1. Introducción

El interés por preservar los monumentos u obras de arte, es por lo general una máxima que tiene sus orígenes aparentemente desde la antigüedad. Tanto los documentos y tratados históricos (Vitrubio, Plinio, o Cennino Cennini) como los múltiples trabajos recopilatorios (Rossi-Manaresi, 1976 y1993.; Camaiti et al, 1988.; Borselli et al, 1990. y Torraca, 1986.), evidencian la histórica preocupación en cuanto a conservación de monumentos se refiere, y naturalmente, junto a estos planteamientos, aparecen las propuestas necesarias para su resolución. Como es lógico en ese deambular histórico, han prodigado los métodos, las recetas, y todo tipo de "fórmulas mágicas", algunas de ellos con excelentes resultados, para tratar de impedir el rápido envejecimiento de los monumentos.

Por lo que respecta a la situación que se está viviendo actualmente, la enorme proliferación de trabajos recientemente publicados: congresos, reuniones, cursos o mesas redondas, sirven para ejemplificar cómo no cesa la investigación sobre consolidantes y protectivos, independientemente de que se hayan obtenido unos logros importantísimos en este

campo. (Piacenti, 1993.; Nishiuria, 1993.; De Witte et al, 1993.; Esbert, 1993. y Alessandrini y Tabasso, 1993).

Este apartado, pretende revisar de forma somera los principales rasgos que, por así decirlo, definen a cada momento histórico en el empleo de consolidantes o protectivos. En cualquier caso, para una mayor profundización del tema puede ser útil la bibliografía expuesta.

### **1.2.2. Consolidación y protección de piedra a lo largo de la historia**

Parece ser que desde la antigüedad, hubo una preocupación por ralentizar la degradación de los materiales pétreos expuestos a la intemperie. Para ello se emplearon una serie de materiales que intentaban esta función; no obstante, es muy probable que los tratamientos aplicados no persiguieran más que unos fines estéticos, y en el mejor de los casos proteger, dado que el término consolidante en sentido estricto no se emplea hasta bien pasada la primera mitad del siglo XIX (Camaiti et al, 1988).

Al margen de conceptualizaciones, este uso está plenamente documentado, como lo demuestran los análisis realizados en fragmentos marmóreos procedentes de excavaciones romanas, que evidencian la presencia de un barniz orgánico (Torraca, 1986). Paralelamente a las técnicas instrumentales que han permitido demostrar el uso de determinados compuestos, están las fuentes clásicas, sobre todo Vitrubio y Plinio. De esta forma, en la antigüedad clásica se distinguía entre materiales pétreos duraderos y poco duraderos; y cómo determinados tipos de piedra debían ser protegidas con pez, etc. Igualmente en esta época se generalizó el uso de enlucidos y estucos para proteger rocas fácilmente alterables. Estos enlucidos funcionaban como capa absorbente de las alteraciones del exterior, además de proporcionar un aspecto estético a rocas de menor calidad. La extensión de esta práctica hacia otras piedras que si poseían cualidades estéticas, hace presuponer que no eran sólo los motivos estéticos los pretendidos en la antigüedad.

En relación a los materiales escultóricos, se sabe que estos eran policromados parcialmente, sobre todo por textos escritos de Plinio, y a partir del análisis de los escasos restos que quedaron. Lo habitual era que las superficies de mármol fueran pulidas, una vez acabadas, y tratadas con la llamada "ganosis" o "causis" (mezcla a base de cera y aceite), como bien indican Plinio y Vitrubio. Parece ser que las verdaderas razones de la llamada "ganosis", fueron el aumentar el poder reflectante del mármol, dado que se pensaba que este material era lo suficientemente duradero.

En época medieval, la práctica de policromar la escultura, queda circunscrita a determinadas zonas y a los diferentes momentos históricos que la componen. En este sentido, se observan zonas donde se policromaban totalmente (Norte de Europa principalmente), mientras que en Italia y España, esta práctica no está consolidada en todas las regiones. En la baja Edad Media, pero sobre todo al final de este periodo, cuya tendencia era conectar con la antigüedad

clásica, las esculturas se policroman discretamente (algunos dorados o policromías de zonas específicas), y sobre todo el mármol se presenta desnudo, pulido y blanco.

Estos datos evidencian que la intencionalidad de estas policromías "protectivas", estaba motivada por razones estéticas e ideológicas, aunque lógicamente hayan desempeñado un efecto protector. Las pocas referencias analíticas que poseemos, hablan de un posible tratamiento protector para el mármol a partir de cera y cola animal, según se desprende de un texto del Trecento, y aceite según los análisis efectuados. Estos datos en cualquier caso tampoco implican la obligatoria intencionalidad de proteger la piedra (Rossi-Manaresi, 1993).

En épocas como el Renacimiento y el Barroco, existen documentos que hablan de la durabilidad de las rocas destinadas a la construcción; estos textos parten del conocimiento empírico de los materiales, de sus características y de su durabilidad. Este concepto o sentido de la durabilidad se ha adquirido sobre todo por la experiencia, a partir de la observación de los monumentos de la antigüedad clásica. Igualmente, se habla de la alteración que puede generar el agua, llegando incluso a "corroer el mármol". Fruto de estas observaciones, se propone el uso de materiales pétreos resistentes, y por supuesto se plantean medidas para protegerlos del impacto directo del agua.

No obstante, la mayoría de los tratamientos y manipulaciones (enlucidos y estucos, etc) sobre materiales como travertinos, calizas y areniscas, parecen tener una funcionalidad meramente estética, es decir, para decorar las zonas que utilizaban este tipo de materiales, o bien, para imitar otras rocas con mayor nobleza. En cualquier caso el efecto protector parece ser que se consiguió aunque fuera de foma involuntaria. Lo que si parece constituir un inicio en la línea consciente de la protección de materiales pétreos, es la práctica documentada de adicionar a la masa fresca del estuco, o al enlucido una vez acabado, ciertos compuestos orgánicos como aceite, clara de huevo y cera.

En lo concerniente a la estatuaria, según se desprende de ciertos tratados, la práctica habitual era la de pulir las esculturas policromándolas muy ligeramente, o dorándolas, pero ningún texto hace referencia a tratamientos específicos destinados a proteger esculturas; lo que si aparece referenciado es el evidente deterioro que pueden sufrir los mármoles. No obstante esta falta de referencias, las técnicas analíticas han puesto en evidencia el uso de capas protectoras aplicadas sobre esculturas; estas capas consistían en cera de abeja, resinas naturales y aceites.

La gran mayoría de estos tratamientos conservativos han tenido vigencia hasta bien entrado el siglo XVIII, sobre todo por la tendencia a "igualar" estéticamente materiales empleados con los del pasado, dotándolos de una falsa pátina o aspecto envejecido.

Ya en épocas más próximas, cabe destacar que en la primera mitad del siglo XIX, se generaliza el uso de materiales con fines claramente protectivos, como aceites, clara de huevo, cascina y ceras. Estos tratamientos han tenido vigencia en no pocos casos hasta comienzos del siglo XX. Por otra parte, la segunda mitad del XIX, se caracteriza como la época donde comienzan a emplearse protectivos, a partir de sustancias químicas como silicatos y

fluosilicatos, consecuencia inequívoca de la herencia de la Revolución Industrial (Di Matteo, 1981).

A partir de este momento y hasta la mitad del siglo XX, hay un auge espectacular en el empleo de sustancias consolidantes o protectivas, aplicables a la piedra. Se puede hablar ahora de protectivos en sentido estricto, destacando materiales tradicionales como el aceite de lino, cera de abejas, goma Dammar y mezclas entre ellas. Como consolidantes hay que destacar el empleo de materiales inorgánicos como hidróxido de calcio y de bario, y aluminato de potasio; destacan también los fluosilicatos de magnesio, de zinc y de aluminio, y naturalmente el silicato de etilo.

### 1.2.3 Situación actual

A partir de los años 50 y hasta nuestros días, existe una tendencia investigadora de los consolidantes y protectivos antes de su puesta en obra, al igual que existen importantes trabajos recopilatorios de diferentes actuaciones realizadas en el pasado. (Esbert et al, 1987 y 1990.; Gauri, 1974 y 1978. y Bell y Coulthard, 1990). De estos trabajos se deduce el auge experimentado por los consolidantes sintéticos, en concreto los orgánicos (acrílicos y vinílicos), pero sobre todo los organosilícicos. Estos materiales son los que actualmente se están empleando en Europa Central (De Witte et al, 1993), España y sudamérica (Esbert, 1993), Italia (Alessandrini y Tabasso, 1993), e incluso en Asia (Nishiuria, 1993), no obstante pienso que es muy importante proseguir con los estudios de este tipo, lo que permitirá una mejor aproximación a un tipo de causística concreta.

## 1.3. ASPECTOS GENERALES

### 1.3.1. Conceptos básicos

A continuación se desarrollan una serie de requerimientos a considerar en la adopción y evaluación de un determinado tratamiento. Su exposición está además justificada, puesto que la discusión de los resultados y conclusiones oportunas se harán en relación a los mismos.

Por consolidación, se entiende aquella operación que emplea productos consolidantes, cuya función, una vez introducidos en el interior de la piedra, es mejorar sus propiedades mecánicas, cohesionando las partes degradadas con las no alteradas. Para conseguir este objetivo hay que tener en cuenta determinados aspectos, independientemente de las características intrínsecas del producto, función de unos resultados óptimos. A partir de no pocos trabajos de investigación, se pueden tabular algunos de los requerimientos exigidos a un consolidante (Lazzarini y Tabasso, 1986.; Camaiti et al, 1988. y Villegas, 1989. entre otros), de todos los trabajos uno de ellos me ha parecido especialmente interesante (Valc et al, 1990),

por lo que la recopilación de estos parámetros sigue en gran medida las indicaciones de estos investigadores.

### *Poder reagregante*

Dada la importancia de restablecer la unión de las partes deterioradas con las no alteradas, un consolidante debe de mejorar sustancialmente las propiedades mecánicas, al igual que debe de ser un buen reagregante. El control de estos valores se puede realizar mediante el control de la dureza superficial y de la resistencia a la abrasión (métodos menos cuantitativos), pero sobre todo, con la realización de al menos uno de estos dos ensayos se puede evaluar correctamente el valor consolidante de un producto; estos ensayos son: medida de la resistencia a tracción y compresión.

### *Alteración de la piedra consolidada*

La piedra consolidada, debe presentar unos valores de alterabilidad siempre inferiores a la piedra no alterada. Si esto no ocurre así antes, que efectuar un tratamiento de consolidación, es preferible sustituir la piedra.

### *Penetrabilidad*

Para conseguir la acción eficaz de un consolidante, y no crear discontinuidades entre la zona deteriorada respecto de la no alterada, es necesario que este penetre en profundidad. De no ser así se pueden generar problemas derivados de la acumulación del producto en superficie, como la cristalización de sales en la interfase piedra tratada-zona no tratada, y un posterior desplazamiento de estas partes.

Para un mismo medio la penetrabilidad de un producto depende de la viscosidad del mismo, del ángulo de contacto, de la tensión superficial, del radio de poro, y naturalmente del método de aplicación.

$$d = A \cdot \sqrt{t} \quad (1)$$

la ecuación (1) establece la relación entre la penetrabilidad de donde d, corresponde a la penetrabilidad (d) de un determinado producto y el tiempo (t) a través de una constante A (permeabilidad), y cuyos valores vienen a su vez determinados por la ecuación (2):

$$A = \sqrt{\frac{Gr}{2\eta}} \quad (2)$$

donde  $G$ , es la tensión superficial;  $r$ , es el radio de poro y  $\eta$ , es la viscosidad. Independientemente de esta aproximación hay que tener en cuenta otros factores como la tortuosidad del sistema poroso de la piedra, o la cantidad de aire o líquido atrapado en el mismo.

### ***Cambios en la porosidad***

Este valor es un dato a tener en cuenta a la hora de elegir un consolidante u otro, sobre todo por las posibles variaciones que pueda generar un producto en los pequeños radios de poro. De este planteamiento se deriva que debe evitarse un aumento en la proporción de capilares finos, dado que esto supondría una menor resistencia a fenómenos de presión como hielo-deshielo, o cristalización de sales.

### ***Facilidad para la eliminación de humedad***

Los consolidantes seleccionados, deben de permitir una fácil transferencia de la humedad, que con bastante seguridad pueda acceder al interior de la piedra. Para ello, los valores en cuanto a permeabilidad al vapor de agua de la roca no deben de ser modificados en un modo considerable.

### ***Afinidad físico-química***

La aplicación de un producto sobre una roca con valor histórico artístico, no debe de generar en ningún caso reacciones de tipo químico con los constituyentes de la misma. Igualmente las propiedades físicas de ésta, deben de sufrir la mínima alteración; un factor muy importante en este sentido, consiste en controlar lo más adecuadamente los coeficientes de dilatación térmica del material tratado y sin tratar, a fin de evitar fisuras, fracturas y otros fenómenos de alteración.

### ***Minimo impacto visual***

Este aspecto es de interés, sobre todo por las variaciones cromáticas que pueden inducir determinados tratamientos; de igual forma conviene evitar los brillos, producidos por una modificación del poder reflectante de la piedra. Este último aspecto, no sólo depende del producto empleado, sino de la técnica de aplicación del producto.

### ***Otros aspectos***

Otros aspectos quizás menos importantes, pero que afectan en gran medida a la manipulación y a la relación producto-restaurador, pueden ser las siguientes: facilidad de manipulación y almacenaje, baja toxicidad, baja o nula inflamabilidad, e indiscutiblemente el precio, factor este último que repercute esencialmente al organismo promotor de la obra de restauración.

Todo este compendio de requerimientos se podrían definir como los exigibles a los productos consolidantes:

Por otra parte para evitar una de las principales fuentes de alteración de la piedra: el agua, se aplican productos destinados a repeler la entrada de agua, y el consiguiente ataque por disolución, junto con el aporte de sustancias degradantes, presentes en las soluciones acuosas, procedentes tanto de la lluvia como del subsuelo.

Los productos empleados para esta función se denominan hidrófugos, o simplemente protectivos; suelen por lo general modificar poco el aspecto estético de la piedra, y la pretensión que se tiene en cuanto a penetrabilidad no es excesivamente importante. Algunos de los requerimientos más importantes, exigibles a un protectivo aplicable a material pétreo, serían los siguientes:

#### ***Impermeabilidad al agua líquida y permeabilidad al vapor de agua***

La razón es obvia, puesto que su finalidad es impedir que las soluciones percolantes o de capilaridad accedan al interior de la piedra, pero caso de que esto suceda la transferencia de humedad hacia el exterior debe de producirse sin ningún tipo de problema.

#### ***Elevada resistencia a los agentes degradantes externos, especialmente los ataques de tipo químico y a los agentes fotodegradantes***

Este requerimiento es indispensable para un protectivo, puesto que de esta resistencia dependerá su actuación en plazos de tiempo de mayor o menor envergadura.

#### ***Ausencia de formación de subproductos nocivos para la piedra***

El hecho de que aparezcan materiales de alteración formados como consecuencia de la aplicación de un protectivo, es condición suficiente como para evitar en cualquier caso su uso.

#### ***Buena adhesión al material pétreo y aceptable profundidad de penetración***

Es cierto que no se exige una penetrabilidad excesiva a este tipo de productos, pero en cualquier caso, si la zona tratada de roca es mayor, el acceso de agua será siempre más dificultoso.

#### ***Reversibilidad o por lo menos retratabilidad***

Una de las principales razones en toda actuación restauradora, es procurar que los tratamientos aplicados puedan ser retirados en caso de que ello sea necesario. Esto en la práctica no puede cumplirse con una fiabilidad del cien por cien, debido a que es muy difícil

retirar toda la cantidad de producto alojado en el interior de los huecos de una roca. Puesto que este planteamiento no ofrece ninguna duda, es exigible que por lo menos los tratamientos protectivos aplicados, y cuya efectividad se ha visto atenuada, permitan el acceso de nuevas soluciones protectoras hacia el interior de la roca.

*Facilidad de almacenaje y aplicación*

*Baja toxicidad*

### **1.3.2. CARACTERISTICAS GENERALES DE CONSOLIDANTES Y PROTECTIVOS**

Como se comprobó en apartados precedentes, se considera como consolidación, todo aquel método por el que un material consolidante penetra en profundidad en la piedra, y mejora sus características mecánicas. De igual forma, actúa como adhesivo entre las partes dañadas y la parte sana de la piedra. Considero indispensable hacer un breve apunte de las características generales de los consolidantes y protectivos más habitualmente empleados en obras de conservación y restauración, que permitirá comprender mejor la actuación de los mismos.

*Consolidantes Inorgánicos*

Por las características fisico-químicas que poseen este tipo de compuestos, afines a los constituyentes originales de una roca, parecerían como los más apropiados para la restitución de la piedra alterada. Su empleo se viene realizando desde hace bastante tiempo; no obstante, en principio pueden presentar algunas desventajas como las siguientes:

-Aunque son más duraderos que los orgánicos, sin embargo son más frágiles y presentan una menor elasticidad. Por otra parte, dado que desde el momento de la aplicación se produce una reacción con la superficie de la roca, se dificulta la posterior penetración del producto. Como consecuencia de esta baja penetrabilidad, se forman costras delgadas y duras que finalmente se desprenden, favoreciendo la alteración.

-No pueden reforzar fisuras de grandes dimensiones, ni tan siquiera pueden adherir o reforzar fragmentos sueltos, debido a su escasa resistencia mecánica y su escaso poder adhesivo.

-El crecimiento de cristales de los productos empleados, puede generar tensiones perjudiciales en muchos casos, provocando pérdida de material.

-En bastantes ocasiones pueden generar sales solubles como subproducto, constituyendo uno de las principales fuentes de alteración de una roca, unido al cambio de coloración que por lo general inducen estos productos de precipitación.

Finalmente hay que comentar que en un gran número de ocasiones, los malos resultados de estos productos no están unidos a sus características intrínsecas, sino a la baja penetrabilidad que presentan, y en numerosas ocasiones a una inadecuada aplicación.

Los productos habitualmente empleados en intervenciones de restauración son los siguientes:

### *Hidróxido de Calcio y bicarbonato de calcio*

Estos dos productos generan carbonato cálcico, material que precipita en el sistema poroso y que finalmente forma cemento calcítico. Este método, dada no obstante su idoneidad para rocas calcáreas o con cementos carbonatados, actualmente no está demasiado extendido, aunque en el pasado se han empleado profusamente soluciones y/o suspensiones de hidróxido cálcico. La razón fundamental está en su baja penetrabilidad. El proceso de aplicación consiste en depositar soluciones de hidróxido de calcio o lechadas de cal sobre la superficie de la piedra, o bien, por capilaridad, para posteriormente sufrir un proceso de carbonatación gracias al anhídrido carbónico.

Los problemas en cuanto a efectividad están patentes en los dos casos, por una parte al aplicar la disolución de hidróxido cálcico (material muy poco soluble) se necesita un número elevado de manos para conseguir que actúe una cantidad importante de material consolidante en el interior de la piedra. Por el contrario, si se usa la lechada de cal, se favorece la entrada de materia activa, pero el taponamiento de los poros superficiales impide la entrada del anhídrido carbónico al interior de la piedra, y por tanto el producto resultante es una costra endurecida de hidróxido de calcio, muy débilmente carbonatada.

Los métodos destinados a favorecer la formación de carbonato cálcico son variados, desde la introducción de la solución de hidróxido de calcio por la parte interna del material tratado procurando que reaccione en superficie con el anhídrido carbónico del aire (Hempel, 1969), o bien, incorporando una proporción de anhídrido carbónico a la lechada de cal (Rodríguez-Gordillo et al, 1989; Navarrete-Aguilera, 1989).

### *Hidróxido de Bario*

El proceso de consolidación de este producto se basa de igual forma que el anterior en la reacción del hidróxido de calcio con el anhídrido carbónico para formar carbonato de bario, este compuesto resultante, presenta muy baja solubilidad en agua, y por tanto una ventaja adicional en la consolidación de materiales rocosos.

Aparte del mecanismo convencional consistente en la aplicación directa de la solución de hidróxido de bario y su posterior carbonatación con el anhídrido carbónico atmosférico, por otro, la utilización de una mezcla a base de hidróxido de bario, urea y glicerina (Lewin y Baer, 1974) favorece la carbonatación del producto. Cuando la urea se hidroliza, se desprende anhídrido carbónico y amoníaco, formándose carbonato amónico; este carbonato amónico

reacciona con el hidróxido de bario (en condiciones de pH, determinadas), precipitando carbonato de bario. Controlando el pH, se puede controlar lógicamente la velocidad de precipitación del carbonato de bario (Alcalde et al, 1990), consiguiéndose con ello un buen intercambio de iones bario por iones calcio.

En cualquier caso, tanto el tratamiento con hidróxido de calcio, como el efectuado con hidróxido de bario confieren un cambio de color a los materiales tratados, por ello estos dos productos están indicados en materiales calizos, porosos y de color blanco (Lewin, 1971).

### *Silicatos alcalinos*

Estos materiales, se fundamentan en la precipitación de sílice en el seno poroso de una roca, su uso sería por tanto apropiado en materiales con matriz cementante silicatada. Su uso, como se comentó anteriormente se introdujo a principios del siglo pasado. Fundamentalmente son dos: silicato sódico y silicato potásico, aunque su uso está progresivamente abandonado, parece ser que se siguen empleando (Riederer, 1971, y 1975). Este abandono está motivado por la baja penetrabilidad de estos compuestos, creando una interfase entre parte alterada y no alterada (Rossi-Doria et al, 1978), y por la incorporación de sales nocivas de sodio y de potasio.

### *Fluor y Fluosilicatos*

Apropiados a priori para rocas carbonatadas, en el primer caso, se produce una reacción con el carbonato cálcico de la piedra formándose fluoruro cálcico, material muy poco soluble. En la gran mayoría de los casos, el residuo queda depositado en la superficie de la piedra, impidiendo la penetrabilidad del resto de la disolución, y formando lógicamente una costra que finalmente puede llegara a desprenderse.

En el segundo caso, la reacción que se produce con los fluosilicatos y el carbonato cálcico, genera por una parte ácido silícico que actua como material cementante (Alcalde et al, 1990), y una costra de fluoruro cálcico muy poco soluble en agua. De cualquier forma, los resultados obtenidos, con la aplicación de productos de este tipo no han sido en general demasiado satisfactorios (Franchi et al, 1978).

### *Consolidantes organosilícicos*

Este tipo de materiales han experimentado a lo largo de los últimos años una difusión muy amplia. El poder consolidante que ejercen sobre los materiales rocosos, se fundamenta en un mecanismo cementante similar al de la sílice que se deposita en el interior de la piedra: Por tanto es un material que presenta grandes afinidades con las rocas (Grisson y Weiss, 1981.; Amorosso y Fassina, 1983) . aunque en menor medida que los consolidantes inorgánicos estrictamente. Su empleo inicialmente se diseñó para consolidar rocas de tipo silíceo, aunque posteriormente se pudo comprobar que los tratamientos efectuados en calizas daban excelentes resultados.

Las características que hacen que este tipo de compuestos sean tan ampliamente utilizados son a modo de resumen las siguientes (Bosch, 1972.; Tucci et al, 1981.; Clifton, 1984):

Poseen una buena penetrabilidad, debido a su bajo peso molecular. Igualmente su adherencia con la piedra es también muy buena. Gran estabilidad térmica entre rangos de -100 y 200°C, siendo por tanto resistentes a insolaciones y heladas (Lazzarini y Tabasso, 1986). En cualquier caso el coeficiente de dilatación térmica de estos productos es del orden de  $10^{-5}$  m/°C, dato a tener en cuenta antes de ser aplicado sobre los materiales objeto de la consolidación o protección. Muy baja inflamabilidad, y baja retención de polvo; así mismo son manejables a temperaturas elevadas (hasta 300°C). Alta resistencia a la radiación ultravioleta y a gran parte de ácidos y álcalis.

Un aceptable grado de elasticidad en función del monómero de partida, lo que no impide que presente una óptima resistencia mecánica. Dada su elasticidad algunos de estos productos presentan la posibilidad de moldeo.

Este tipo de compuestos se pueden presentar de distintas formas: monómeros, compuestos que mediante hidrólisis polimerizan posteriormente (alcoxisilanos y alquil-alcoxisilanos). Prepolímeros, productos parcialmente polimerizados, y una vez dentro de la piedra, culmina el proceso de polimerización (poli-alquil-alcoxisilanos). Polímeros, productos completamente polimerizados (alquil-aril-polisiloxanos) denominados también resinas de siliconas.

El primer grupo está caracterizado por enlaces del tipo Si-O-C, fácilmente hidrolizables; el material prepolimerizado está constituido por cadenas Si-O-Si, aunque quedan grupos Si-O-C, hidrolizables. Por último el grupo de las resinas de silicona se caracteriza por cadenas completamente polimerizadas del tipo Si-O-Si, y de uniones tipo Si-C.

El mecanismo de reacción de este tipo de compuestos, comienza por la evaporación del disolvente que incluye el producto, a continuación se produce la hidrólisis en sentido estricto, por último aparece la polimerización y una pérdida de agua por evaporación.

Estos compuestos reaccionan generando lo que se conoce como polisiloxanos, es decir cadenas más o menos largas de átomos de silicio, unidos entre si por otros de oxígeno, y con grupos orgánicos o no, dependiendo del tipo de monómero del que proceden (alcoxisilano o alquilalcoxisilano). El tipo de monómero, determina también si el polímero resultante tendrá propiedades hidrófugas o no, es decir, si al final de la polimerización este presentará grupos orgánicos (siendo hidrófugo), o por el contrario no los y tendrá, en cuyo caso su función será la de consolidante exclusivamente.

Además de el alcoxisilano, estos productos suelen incorporar un disolvente (etanol en la gran mayoría de los casos), y un catalizador. El disolvente se emplea para proporcionar al producto la viscosidad necesaria, consiguiéndose con ello que el producto tenga una mejor y

más óptima penetrabilidad. Con el catalizador se pretende controlar la velocidad de precipitación de la sílice, y en función de un tipo u otro, ésta será más o menos rápida; por lo general los catalizadores empleados son ácidos y bases.

Paralelamente, estos productos actúan como hidrófugos, bien como siliconatos, como monómeros, oligómeros o resinas de silicona en sentido estricto. El mecanismo de hidrorrepelencia en todos los casos se fundamenta en la orientación de las moléculas de estos compuestos, de tal forma que la parte hidrófuga o radicales alquilo se orientan hacia el exterior, mientras que los grupos polares se orientan hacia el soporte pétreo.

### *Consolidantes orgánicos*

Aunque este tipo de compuestos se vienen empleando desde la antigüedad, (ceras naturales, etc.), ha sido en los últimos treinta-veinte años cuando han experimentado un amplio desarrollo y aplicación en multitud de obras de restauración de materiales pétreos.

Este tipo de materiales no presentan las ventajas de los silicoorgánicos; por el contrario, presentan inconvenientes tales como una deficitaria penetración debido a su gran viscosidad, baja resistencia a la radiación UV y a determinados agentes químicos, elevada inflamabilidad, etc. En cualquier caso, el mayor problema recae en la baja penetrabilidad de estos productos debido al elevado tamaño de moléculas; la influencia de la naturaleza del disolvente en la penetrabilidad del producto puede ser decisiva. Así, disolventes acuosos o emulsiones ocasionan una baja penetrabilidad, sobre todo por el hinchamiento de componentes sensibles al agua en rocas con estas características.

Determinados disolventes producen una buena penetración debida a su lenta evaporación, y por consiguiente no se producen fenómenos de migración del producto hacia la superficie. Por el contrario, podemos encontrar que los englobados dentro del grupo de los aromáticos se evaporan demasiado rápido, provocando el arrastre de materia activa hacia la superficie.

Por lo general, todos los consolidantes orgánicos son polímeros sintéticos, obteniéndose sus moléculas a partir de la unión de moléculas más pequeñas de monómeros. Los monómeros de partida pueden tener la misma fórmula o no, obteniéndose en el primer caso homopolímeros y en el segundo copolímeros. Una segunda de los polímeros orgánicos está condicionada por su estructura, que puede ser lineal o reticular tridimensional.

Las cadenas lineales constan de cientos de átomos de C unidos entre sí y a al mismo tiempo ligados a otros átomos de O e H. Con regularidad, algunos átomos de C son sustituidos por otros como O o N, produciéndose en algunos casos ramificaciones en la cadena. Las moléculas solidifican por policondensación o evaporación del disolvente, presentando un estado desordenado en el consolidante, o sólo parcialmente ordenado.

Las moléculas pueden absorber la energía térmica, debilitándose los enlaces entre ellas y moviéndose independientemente. Al aplicar calor a estas resinas termoplásticas, podemos observar que si la temperatura es lo suficientemente elevada, esta energía puede romper los enlaces entre las macromoléculas. Igualmente estas resinas pueden soportar esfuerzos apreciables, aspecto este último muy interesante, dado que este tipo de resinas pueden absorber fuertes movimientos, vibraciones y cargas una vez puestas en obra.

En los polímeros con estructura reticular, las moléculas están constituidas por cadenas simples de átomos de C más o menos ramificadas, pero cada cadena está unida a otras a través de enlaces primarios muy fuertes, formándose la estructura tridimensional. Estos compuestos parten de monómeros polifuncionales, que una vez incluidos en una cadena, pueden reaccionar con otros puntos reactivos de otras cadenas dando lugar a enlaces entrecruzados. Por otra parte se pueden generar a partir de polímeros lineales que reaccionando con otra sustancia orgánica (en general monómeros añadidos antes o en el momento de ser usadas como endurecedores), reaccionan a su vez con otros puntos de otras cadenas de la misma manera que en el caso anterior.

Dado que los enlaces entre las cadenas lineales son de tipo covalente y por tanto muy fuertes, estas no pueden moverse bajo la acción de la temperatura o presión, por lo que estos productos son muy rígidos y tienden a ser frágiles: se les denomina termoendurecibles. Igualmente la solubilidad de estos productos es bajísima, y contrariamente a las termoplásticas, su empleo en obras de restauración no está sujeto a una teórica reversibilidad.

### *Polímeros acrílicos*

Este tipo de polímeros termoplásticos están siendo ampliamente utilizados gracias a su resistencia en ambientes degradantes, presentando además excelentes propiedades ópticas. En función del monómero de partida poseen unas características u otras, de esta forma, si el polímero se obtiene del MMA (metilmetacrilato) o del BMA (butilmetacrilato), se consigue una mejor penetrabilidad y menor penetrabilidad en el primer caso, y mayor elasticidad en el segundo.

Las principales ventajas que presentan poseen este tipo de polímeros es su elevada reversibilidad, elasticidad, y la resistencia a determinadas sustancias químicas y a la acción de los rayos UV (De Witte et al, 1977.; Kotlik et al, 1980.; Skramck y Kralova, 1981; Clifton, 1984. y Vale et al 1990).

Puesto que tienen el inconveniente de poseer una discreta penetrabilidad, esta carencia se se puede solventar usando monómeros que posteriormente polimerizarían en el interior de la piedra mediante la activación con rayos gamma por ejemplo. No obstante, según Kotlik et al, 1980, se pueden presentar problemas derivados del empleo de esta técnica; en cualquier caso la penetrabilidad en los caso más favorables no supera 1 cm (Tabasso y Santamaría, 1981).

### *Resinas Epoxi*

Este tipo de materiales son muy utilizados sobre todo como adhesivos y como componentes para morteros de reintegración o recrecido. Es un material de los denominados termoestables, por tanto una vez aplicado su función es esencialmente estructural. Químicamente este tipo de materiales coinciden con el término de oligómeros o prepolímeros, dado que necesitan de un catalizador o endurecedor para completar totalmente el proceso de polimerización.

Presentan unas inmejorables propiedades de dureza, rigidez y resistencia mecánica, aunque por su elevada viscosidad no penetran prácticamente nada. Igualmente tienen una sensibilidad especial a la radiación UV, por lo que transcurrido un tiempo de exposición los enlaces se debilitan, amarilleando primero (consecuentemente hay importantes variaciones cromáticas), cuarteándose posteriormente, y desprendiéndose finalmente (Skramek y Kralova, 1981).

Ultimamente se están empleando resinas epoxídicas de baja viscosidad con la finalidad de mejorar la penetrabilidad. Alguna de estas resinas es la comercializada por la multinacional Shell (Eponex, EP 2101). Se trata de una resina cicloalifática de gran fluibilidad, soluble en isopropanol. La viscosidad que posee diluida al 25% es similar a la del agua; comienza a fraguar a las 12 horas de su aplicación, con lo cual facilita la penetrabilidad. De igual forma tiene unos índices bajos de cambio de coloración o de amarilleo, presentando una buena hidropelencia y resistencia a la compresión. Se ha constatado que la resistencia a la compresión por cristalización de sales es bastante superior a la observada con la resina acrílica Paraloid B 72.

### *Polímeros vinílicos*

Esencialmente el que más difusión tiene es el poliacetato de vinilo (PAVC). Este compuesto presenta una elevada transparencia, aunque la transición vítrea está muy próxima a la temperatura ambiente, con lo cual los problemas de retención de polvo y suciedad son bastante importantes. Poseen una moderada resistencia a las radiaciones UV, a ácidos y bases, y en general son buenos reagentes.

Un problema importante es el tamaño de molécula ciertamente elevado, con lo cual la penetrabilidad de estos compuestos está muy limitada. Para ello, se recurre a la aplicación de diluciones a muy baja concentración, con lo cual, se hace necesario aplicar un elevado número de manos, observándose paralelamente en gran cantidad de casos la migración hacia la superficie de la poca materia activa residual que ha logrado penetrar en el sistema poroso de la piedra (Bilinsky y Penkala, 1978).

Estos polímeros, poseen unas moderadas propiedades hidrófugas, sobre todo el poliacetato de vinilo (PAVC). Existe otro grupo de compuestos orgánicos con altas propiedades hidrófugas, como las ceras, cuyo inconveniente principal, además de su baja penetrabilidad, es

la fácil retención de polvo, suciedad y partículas en suspensión, escasa resistencia mecánica, etc. (Organ y Shorer, 1962).

Por último, existen otros productos consolidantes con propiedades bien diferentes a los anteriormente mencionados; estos productos son entre otros los **poliuretanos**, clasificados como polímeros termoestables (Alessandrin y Peruzzi, 1979); **nylon**, material muy sensible a la fotodegradación (De Witte, 1975), y **resinas fluoradas** (Rodríguez-Navarro, 1994), productos en general con muy poca penetrabilidad.

### 1.3.3 TECNICAS DE APLICACION Y USO DE CONSOLIDANTES Y PROTECTIVOS

Como se apuntó en apartados precedentes, una buena consolidación depende en gran medida de la profundidad de penetración del producto empleado. Independientemente de otros factores como la capacidad de compactación, de reagregación y poder adhesivo, este aspecto se puede comprender como una de las reglas de oro de la consolidación. Las razones como bien han quedado claro anteriormente, son básicamente la intencionalidad de evitar zonas de discontinuidad entre el material tratado y el no tratado. Estas zonas pueden presentar por ejemplo múltiples diferencias como el coeficiente de térmico y de dilatación, la capacidad de hidrorrepeler el agua, y naturalmente la discontinuidad existente en cuanto a volumen total de huecos y su distribución en rangos de poro.

Para conseguir que un producto penetre en el interior de una roca, existen diversas técnicas, aunque con cualquiera de ellas hay que controlar una serie de variables tales como: concentración del producto, tipo de disolvente empleado, tiempo de contacto entre el producto y la piedra, y presión y temperatura de trabajo (Accardo et al, 1981; Lazzarini y Tabasso, 1986).

En función del tamaño del objeto, del estado de conservación y de la naturaleza del material sujeto a tratamiento habremos de elegir un método u otro. Los diferentes procedimientos que a continuación se comentan aparecen ordenados en sentido creciente de mayor a menor penetrabilidad.

#### *Técnicas de aplicación en laboratorio*

##### *Impregnación con pincel*

La técnica es muy simple y está destinada a materiales que sean tratados en laboratorio, o aquellos cuyas reducidas dimensiones lo permitan. En definitiva se trata de aplicar el consolidante con brocha o pincel, distribuyéndolo lo más homogéneo posible sobre la superficie a tratar. El procedimiento se debe repetir varias veces hasta considerar saturada la roca. Es bastante adecuado aplicar previamente disolvente exclusivamente. Con ello se consigue una mejora en la penetración del producto mediante un fenómeno de difusión a través

del sistema capilar exterior, donde la concentración de producto es más elevada, hacia el interior de la roca saturada de disolvente puro (Lazzarini y Tabasso, 1986).

### *Impregnación del objeto mediante pulverizado*

Este procedimiento consiste en aplicar con un dispositivo capaz de pulverizar (pistola de presión o pulverizadores manuales) la solución consolidante sobre la superficie del objeto. Como en el sistema anterior, se puede facilitar la penetrabilidad del producto aplicando previamente disolvente puro. Igualmente, es conveniente aplicar manos sucesivas de producto, incrementando progresivamente la concentración.

Estos dos métodos son adecuados para trabajar con piezas pequeñas y en general en laboratorio, dado que su aplicación en grandes superficies conlleva una importantísima reducción del tiempo de contacto producto-piedra y por ello, la evaporación de los disolventes se produce antes, esto condiciona una peor penetrabilidad del producto.

Otras técnicas destinadas a prolongar el tiempo de contacto y por consiguiente capaces de mejorar la penetrabilidad pueden ser las siguientes:

### *Impregnación por capilaridad hasta inmersión completa*

El método consiste en introducir el objeto a determinada altura en un recipiente que contenga el consolidante o protectivo en cuestión. Es conveniente cubrir el contenedor para evitar la evaporación del disolvente; igualmente se debe controlar la concentración de la disolución que asciende por la red capilar durante el tratamiento. Para ello, se puede medir la densidad de la disolución con un densímetro. Por último, es aconsejable mantener el nivel constante de producto hasta que no se observe más ascenso capilar sobre las paredes del objeto; es en ese momento cuando se ha de incrementar el nivel de consolidante, hasta que finalmente quede cubierto.

Tanto la concentración del producto, como el tiempo de succión y posterior inmersión están sujetos a las características morfológicas y texturales del objeto en cuestión.

### *Inmersión completa*

Esta técnica comprende la inmersión completa del objeto en un contenedor con la solución correspondiente. Opcionalmente se puede introducir lentamente el objeto, con el fin de permitir que el aire salga del interior de los poros.

### *Impregnación mediante inmersión con vacío.*

El método aquí propuesto es más eficaz que el anterior, dado que fuerza la entrada del consolidante, y por tanto consigue mejores resultados en cuanto a penetrabilidad se refiere.

Aunque su uso no es demasiado novedoso (Wihr, 1979), no es un método profusamente aplicado en obras de restauración, al menos en España.

En función de las características físicas del objeto, el recipiente contenedor del objeto habrá de ser mayor o menor; en todo caso se debe de contar con una bomba aspirante que haga vacíos con presiones mínimas de 100 mm de Hg. Igualmente el contenedor debe de poseer dos entradas, una para el vacío, y otra para el acceso del producto. Una vez que se ha realizado el vacío suficiente (Lazzarini y Tabasso, 1986), se permite la entrada del consolidante que penetra a través de la red capilar de la roca, por la diferencia de presiones establecidas.

### *Técnicas aplicadas a pie de obra o "in situ"*

Dada la cantidad de variables y condiciones específicas que cada caso puede presentar, el restaurador casi se ve obligado a diseñar una metodología "ad hoc"; no obstante, citaré algunos métodos de utilidad más extendida. En todos los ejemplos que se citan es posible mejorar la penetrabilidad del producto gracias al calentamiento de la solución o del objeto a consolidar. Con esta última técnica (utilizable con materiales cuyo tratamientos se pueda efectuar en laboratorio), se consigue una mejor penetrabilidad a causa de las diferencias térmicas entre la superficie del objeto y el interior del mismo, creándose por tanto un efecto de difusividad.

#### *Impregnación mediante empastes*

Por mantener el mayor tiempo posible el contacto entre el producto y la piedra, mediante este método se pueden lograr resultados aceptables. El sistema consiste en colocar sobre la superficie de la piedra un "sandwich" a base de papel japonés, algodón hidrófilo o pulpa de papel deadificado y papel japonés. Sobre esta compresa se aplica primero el disolvente, y posteriormente se empapa con el consolidante en la concentración adecuada. Una vez realizado esto se puede cubrir el empaste con hojas de polietileno u otro plástico que impida una rápida evaporación.

#### *Impregnación mediante percolación*

Esta técnica es similar a la aplicación con pincel o brocha (Cavaletti et al, 1979). La variante está en que el consolidante fluye por el interior de la misma mediante un sistema de conducción conectado a un depósito. De igual forma la brocha o las brochs están fijas a unos soportes, situándose próximas a la pared y consiguientemente permitiendo que el producto penetre lentamente en el muro.

#### *Impregnación mediante encapsulado*

Este método se suele emplear en piezas o motivos que sobresalen del muro. Consiste en preparar una cápsula de material removible alrededor del objeto (Biscontin y Cecchi, 1984).

Esta cápsula puede realizarse aplicando sucesivas capas de papel japonés adherido por ejemplo con alcohol de polivinilo (poco penetrable y fácilmente removible). Una vez realizado esto se confecciona una cápsula final a base de gasas y resina de poliéster. A esta caja se le han previsto varios orificios, uno de entrada del consolidante y otro, u otros de salida. El procedimiento finalmente consiste en verter el producto por la parte superior, recogiendo el excedente por el inferior. Opcionalmente, es posible hacer vacío en este sistema de consolidación, con lo cual, se favorece la penetrabilidad del producto.

### *Impregnación por percolación lenta.*

Este método, ha sido diseñado durante la realización de esta Memoria de Investigación, y comprobado posteriormente con motivo de la restauración de determinadas obras acometidas en las sesiones prácticas de la asignatura "Restauración de Materiales Pétreos", de la especialidad de Restauración de la Licenciatura de Bellas Artes. Está especialmente indicado para consolidar estructuras específicas como columnas o pilares, aunque su uso puede ser extensible a paramentos (este último aspecto está de momento supeditado a una profundización en el diseño del método, y un ensayo más extenso). Las ventajas que incorpora esta metodología radican en el aumento del tiempo de contacto producto-piedra, garantizando por consiguiente una buena penetrabilidad; de igual forma se facilita el reciclado del excedente de producto, y si lugar a dudas, el volumen de producto necesario para trabajar es muy pequeño. Estas características hacen que este sistema de impregnación, se diferencia de forma sustancial al comentado anteriormente (impregnación mediante percolación).

El diseño empleado, teniendo en cuenta la supuesta consolidación de una columna de material biocalcarenítico, es el siguiente (figura 1.3.1). Se prepara un "sandwich" a base de papel japonés, algodón hidrófilo y papel japonés. Seguidamente se enrolla sobre este paquete un tubo de plástico, provisto de orificios distantes entre sí unos 5 cm. Conviene enrollar el tubo a una distancia de 5 a 10 cm entre cada vuelta (según sea la piedra mas o menos porosa) con la finalidad de asegurar una difusión de producto suficiente a toda la superficie de la piedra. Una vez colocado el canal de conducción y difusión, se envuelve todo el sistema con plástico (que evitará la evaporación del producto), sellando las juntas superior inferior y los espacios intersticiales con cinta adhesiva, procurando que los extremos del tubo queden fuera. Estos dos extremos conforman la entrada y salida del consolidante que, por gravedad, discurre lentamente por la superficie de contacto anteriormente preparada. Naturalmente, en función del grosor del tubo, el aporte de producto será mayor, quedando en contacto con la piedra el tiempo que consideremos necesario; para ello, basta con cerrar el orificio inferior.

Como se comentó anteriormente, es evidente que con muy poco volumen de producto se puede conseguir impregnar a la vez una superficie muy grande. Por último, la penetrabilidad del producto se puede favorecer, saturando previamente la superficie sometida a tratamiento con disolvente, con lo cual se deberá llenar el tubo (cerrando lógicamente el orificio inferior) con el solvente elegido las veces que se estime oportuno para que se sature una amplia zona de roca, y así favorecer el proceso de difusión. Comentar por último, la conveniencia de incorporar de forma progresiva disoluciones de producto en orden creciente de concentración.

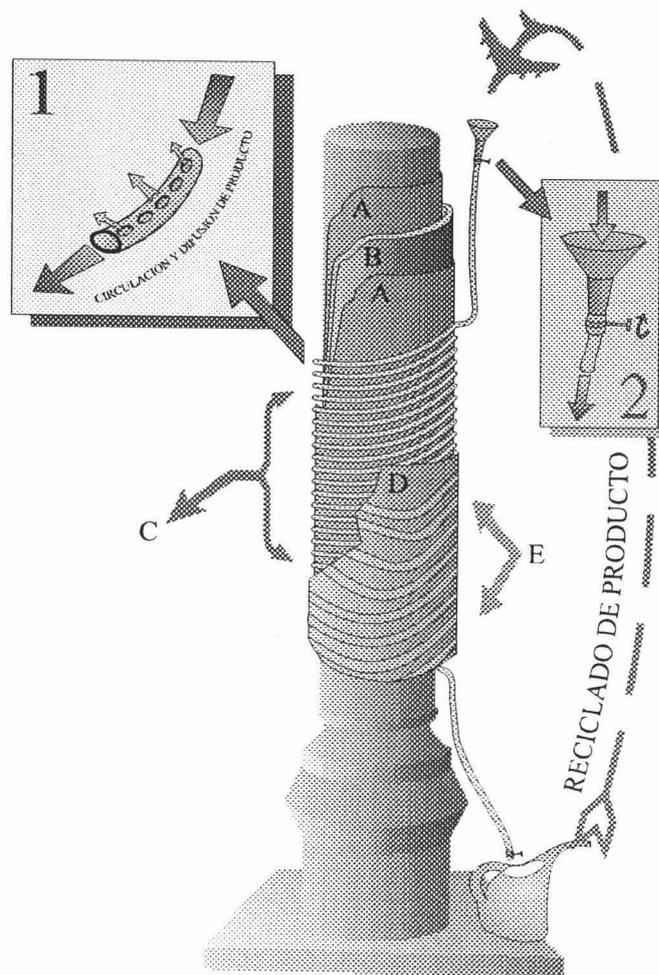
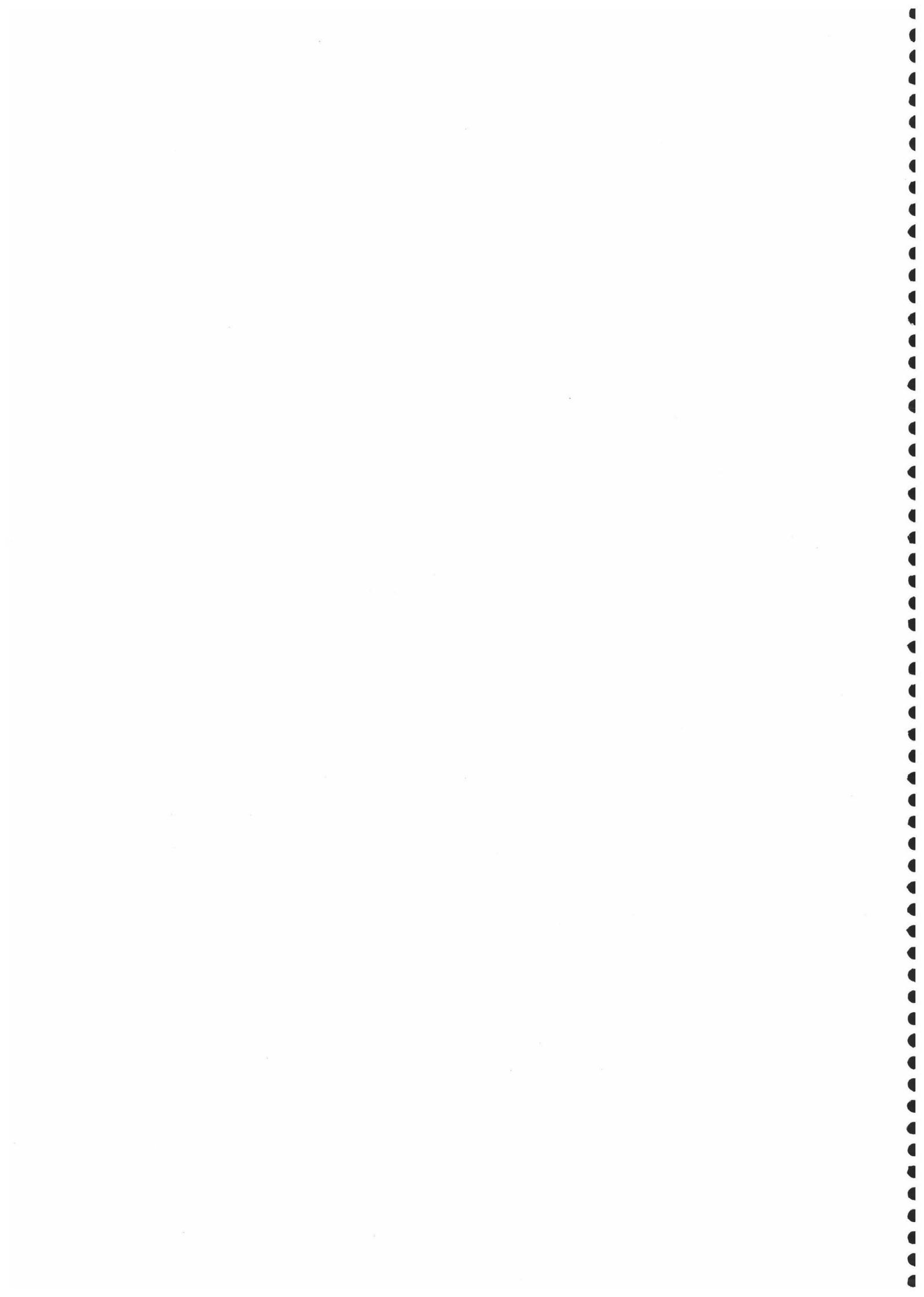


Figura.1.3.1. Esquema de impregnación de consolidantes y protectivos mediante el sistema de percolación lenta. A: Papel japonés; B: Algodón hidrófilo; C: Tubo difusor, perforado según detalle número 1, provisto de llaves de regulación y almacenaje de producto según detalle número 2. D: Hoja envoltoria de polietileno; E: Cinta adhesiva, de estancamiento.



## **2 MATERIALES Y METODOS**



## **2 MATERIALES Y METODOS**

### **2.1. INTRODUCCION**

De acuerdo con los objetivos previos de esta Memoria de Investigación, es decir, dar respuesta a los problemas que en términos consolidantes y protectivos presentan los materiales pétreos en monumentos, fundamentalmente en el entorno granadino. Dado que la roca biocalcarenita es con diferencia la más abundante, ha sido este material el soporte de todos los ensayos contenidos en esta Memoria. Se trata de un material profusamente estudiado y descrito tanto en términos exclusivamente mineralógicos, petrográficos y sedimentarios (Dabrio et al. 1978.; Rodríguez Fernández, 1982.; Braga et al. 1990. y Rodríguez Navarro, 1994), como incluso en el contexto monumental restaurador.

Dado que, por otra parte no era objetivo específico de esta Memoria en estudio exhaustivo de las características de esta roca, sino de su respuesta a los tratamientos que posteriormente se desarrollan, aparte de los datos específicos, que fué necesario determinar para las probetas estudiadas, el resto de las características generales proceden de las conclusiones de los trabajos anteriormente citados.

En este capítulo, al margen de las técnicas analíticas y determinativas usadas en el seguimiento de la evolución del material pétreo (SEM, Porosimetría, Ensayos hídricos y mecánicos, etc.), y que serán comentadas adecuadamente en los capítulos correspondientes, se

desarrollan las metodologías para la obtención y preparación del material pétreo, así como de los productos y técnicas de aplicación.

## 2. 2. EL MATERIAL PETREO

### 2.2.1. Contexto geológico y canteras

Como se ha expuesto, el material pétreo empleado como soporte para la aplicación de los diferentes tratamientos que se han ensayado en esta memoria de investigación, es la denominada "piedra franca", material constituyente de más del 75% de los monumentos granadinos. Este tipo de roca, presenta una fácil trabajabilidad (dado que es una roca blanda) y un acabado relativamente aceptable, por lo que ha sido empleada como material de cantería en sentido estricto, es decir, en "fábricas" de sillería, y en todo tipo de labrados decorativos: estatuaria ornamental (localizada a lo largo de los diferentes muros exteriores o interiores constitutivos de un edificio) y labores ornamentales como cresterías, pináculos, etc. Los ejemplos que ponen de manifiesto la difusión que ha tenido esta roca en el bagaje histórico y artístico de nuestra ciudad son evidentes; basta con dar un paseo por el casco urbano para comprobar cómo afloran innumerables construcciones realizadas con este material constructivo, o por lo menos, cómo un porcentaje (más del 95%) de los materiales constructivos de alguno de estas edificaciones cívico-religiosas son biocalcareniticos (Rodríguez-Navarro, 1991). En esta línea ejemplificativa, merecen mención especial el Conjunto Catedralicio, El Monasterio de S. Jerónimo, La Real Chancillería y el Palacio de Carlos V, edificios con cronologías de los siglos XVI-XVII, y siglos XVI respectivamente (Rosenthal, 1990; Gómez-Moreno, 1989).

La elección de este soporte, responde a la intencionalidad de aproximar con mayor precisión la visión que se obtenga del funcionamiento de los diferentes tratamientos, al contexto restaurador de la ciudad de Granada. Ahora bien, las propiedades que presentan la gran mayoría de los productos que se comercializan con fines conservadores son de carácter general, y por tanto su utilidad debe de ser testada en el contexto particular de un determinado tipo de roca. Por esta razón, y comprendiendo la dificultad que comporta la extracción de material original ubicado en el propio monumento, el soporte pétreo utilizado ha sido biocalcarenita, procedente de las canteras tradicionales de extracción.

Estas canteras, de las cuales ha partido el material pétreo empleado, están situadas, geológicamente hablando, en la depresión de Granada; esta cuenca de sedimentación se ubica a su vez entre las zonas internas y externas de la Cordillera Bética (Vera, 1983 y 1988). La cuenca esta formada por un elevado número de materiales de relleno, conformando una serie de unidades separadas por importantes discontinuidades de edades variables, que oscilan desde el Burdigaliense inferior al cuaternario (González-Donoso, 1978). De estas unidades, existe una constituida por areniscas calcáreas y calcarenitas bioclásticas, cronológicamente encuadrada en

el Tortoniense inferior-medio, que ha servido de base para la explotación del material constructivo de las diferentes edificaciones histórico-artísticas de la ciudad de Granada (Rodríguez-Navarro, 1991 y 1993).

Segun varios autores (Dabrio et al, 1978; Braga et al, 1990, y Rodríguez-Fernández, 1982), las biocalcarenitas incluidas en la unidad calcarenítica, afloran a lo largo del borde meridional y oriental de la depresión de Granada. Están conformadas por unas estructuras superpuestas caracterizadas por un relleno progresivo; además de los bioclastos existen entre éstos gran parte de material detrítico fruto de la erosión de los relieves próximos (xenoclastos de esquistos y micaesquistos, con paragonita). El grado de compactación de estas biocalcarenitas es muy bajo, consecuencia de su formación en zonas costeras (Fernández y Rodríguez-Fernández, 1991), y los posteriores procesos de resedimentación, generaron la ruptura de las cámaras de bioclastos y, en consecuencia, una deshomogénea sedimentación.

Por lo que respecta a las canteras en sentido estricto, están ubicadas dentro del término municipal de Escúzar, concretamente en el área denominada cortijo de Sta. Pudia. Según Rodríguez-Navarro (1994), los dos focos de explotación mas importantes tienen emplazamientos diferentes, separados por apenas 2 km de distancia. Estos dos puntos de explotación coexistentes con los frentes históricos de extracción se denominan "La Escribana" el primero de ellos (dada la proximidad de un cortijo con el mismo nombre), el otro núcleo, al Noreste de la anterior explotación es conocido como de "Las Parideras", (debido a la particular orografía de la zona y su utilidad para servir de abrigo al ganado caprino y bovino).

En cuanto a las variedades litológicas diferenciables, tres han sido los tipo constatados en la zona de "La Escribana" a partir de características cromáticas y texturales, denominándose E-1, E-2 y E-3. En la explotación de "Las Parideras", las diferencias texturales se reducen, estando presente sólo el elemento color como parámetro diferenciador (Rodríguez-Navarro, 1994).

### 2.2.2. Mineralogía y petrografía

El estudio óptico de este tipo de roca, pone de manifiesto que se trata de calcarenita bioclástica, constituida sobre todo por fragmentos de algas rojas, trozos de conchas de bivalvos, serpúlidos, equinodermos, briozoos y foraminíferos bentónicos. El cemento es de tipo carbonatado, observándose en determinados casos hasta dos generaciones del mismo, siendo micrítico y ocasionalmente microesparítico, en la primera y de tipo esparítico en la segunda.

Otros minerales localizados en este tipo de roca son: cuarzo, micas (moscovita y biotita) y feldespatos. Estos minerales, proceden de los relieves próximos a la Depresión de Granada, y son consecuencia de procesos de erosión. Este tipo de clastos constituyen no mas del 5% del total de la roca, correspondiendo en su gran mayoría a granos de cuarzo redondeados con tamaños entre 0.1-0.3 mm. Todos están sustentados por una matriz calcítica

de tipo micritico escasa; el cemento es de contacto, apareciendo como una película que tapiza parcialmente la superficie de los clastos (Rodríguez-Navarro, 1994).

## 2. 3. METODOS

### 2.3.1. Muestreo y preparación de probetas

El material empleado en esta memoria de investigación, ha sido roca biocalcarenita procedente de las canteras de la Escribana.

La selección de esta roca ha estado precedida por un muestreo previo en la propia cantera de extracción (Documento NORMAL 3/80), localizándose varios frentes con características diferentes. De todos los tipos observados se eligió uno, cuyo aspecto visual fuera lo mas homogéneo posible. El material seleccionado posee las siguientes peculiaridades: color claro que oscila desde blanquecino hasta blanco amarillento; el aspecto es compacto, y una vez cortada y lavada esta variante de roca no se observan pérdidas de granos. El grado de porosidad, comparando siempre los diferentes litotipos en correspondencia con los respectivos frentes de cantera, es ligeramente inferior al resto, y no se aprecian huecos importantes que supongan deshomogeneidades.

Por lo que respecta al tamaño de clastos, el grupo de material elegido presenta una proporción elevada, con algo mas del 90% de clastos de tamaño homogéneo.

Una vez elegido el frente adecuado, se obtuvieron los respectivos bloques desde la planta de corte, elaboración y manufacturación de la cantera. Estos bloques han sido por lo general cortados posteriormente en placas con espesores de 5 cm, exceptuando los bloques empleados para la estación experimental de envejecimiento no acelerado. En consecuencia, como ya se ha apuntado, todos los ensayos se han realizado con el mismo tipo de piedra, elegida en primera instancia de forma visual. Como única excepción, en un sólo ensayo se han empleado todos los tipos distinguibles de las canteras de Sta. Pudía; en concreto esta utilización se ha realizado con el control colorimétrico del material de las canteras, y el posterior impacto cromático generado por los diferentes tratamientos.

A partir de las placas de roca de 5 cm, se han obtenido todas las probetas necesarias para los distintos ensayos, siendo alrededor de 700 las empleadas finalmente durante el curso de la realización de esta memoria de investigación. La distribución de las muestras ha sido realizada de la siguiente forma:

Para la realización del ensayo de control colorimétrico, se han utilizado 84 muestras de 4x4x1 cm.

Para el examen de las características morfológicas de la roca empleada, y el control de los efectos de los diferentes tratamientos mediante Microscopía Electrónica de Barrido (MEB, SEM) se han preparado 12 muestras de roca tratada de 1x1x1 cm, y 11 muestras de los diferentes productos, depositadas sobre un portaobjetos.

En la caracterización del sistema poroso y cuantificación del volumen de huecos mediante porosimetría por inyección de mercurio (MIP), tanto en roca fresca como en roca tratada, se han utilizado un total de 22 muestras (11 no tratadas y 11 tratadas), con unas medidas aproximadas de 1x0.5x0.5 cm.

El ensayo encargado de controlar las posibles propiedades hidrórepelentes de los diferentes productos, midiendo el ángulo de contacto agua-piedra en materiales tratados, ha necesitado un total de 133 muestras de 5x5x1 cm.

Para controlar el movimiento de fluidos a través del sistema poroso de este tipo de roca, con y sin tratamientos, y consecuentemente la posibilidad de evaluar en qué forma varían positiva o negativamente los distintos productos aplicados mediante el ensayo de succión-penetración capilar, se han utilizado 48 probetas de 15x5x5 cm.

En el ensayo de absorción de agua por inmersión (saturación), y velocidad de secado o medida de la pérdida por evaporación del agua absorbida (desorción), se utilizaron 48 probetas de 5x5x5 cm.

Para evaluar la permeabilidad al vapor de agua de la roca con y sin tratamiento se ha utilizado un total de 69, muestras con unas medidas aproximadas de 5x5x1 cm.

Por lo que respecta al control de las características mecánicas de la roca seleccionada, y las variaciones de esta, consecuencia de la aplicación de distintos productos de conservación, se han realizado cuatro tipos de ensayos: medición de transmisión de pulsos ultrasónicos a través de la roca, medida de resistencia a compresión uniaxial, cristalización inducida de sales, e instalación y seguimiento de una estación experimental de envejecimiento no acelerado (ambiental). Los tres primeros ensayos han requerido respectivamente 104 probetas de 15x5x5 cm, 60 muestras cilíndricas de 10 cm de altura por 4 cm de diámetro, y 48 probetas de 5x5x5 cm. La estación experimental ha requerido 12 probetas de 60x12x12 cm.

Otros ensayos como el control de la velocidad de secado de los diferentes tratamientos, la cantidad de residuo activo (consolidante y/o protector), y la medida de la penetrabilidad de los mismos mediante la medición del ángulo de contacto en secciones transversales de probetas tratadas, han necesitado 33 pequeños discos de 1x4 cm en el primer caso, mientras que en el segundo han bastado 9 muestras de 5x5x2.5 cm.

Como se puede deducir, la mayoría de las probetas empleadas han sido paralelepípedos los cuales, se han cortado con disco de hoja diamantada por parte del personal laborante de Departamento de Mineralogía y Petrología de la Universidad de Granada, y por mí mismo. En

especial ha corrido por mi cuenta la obtención de cilindros y discos mediante torneado de probetas prismáticas de calcarenita, para la realización de los ensayos de compresión uniaxial y velocidad de secado de los tratamientos. Las restantes muestras han presentado formas cúbicas y secciones cúbicas y paralelepípedas, o bien en forma de pequeños fragmentos tipo plaquita.

Después del corte de las muestras se procedió a una limpieza por cepillado, siendo posteriormente lavadas con agua destilada. Seguidamente se secaron un tiempo mínimo de una semana en una estufa a 100° C, para seguidamente ser sigladas cada una según el tipo de ensayo a realizar con tinta indeleble (Documento NORMAL 2/80).

A modo indicativo cabe destacar el elevado número de mediciones que se han realizado en cada uno de los ensayos, y lógicamente en el total del conjunto de la memoria de investigación este número se dispara. Por ejemplo, para evaluar las características hidropelentes que inducen los distintos productos (medida de ángulo de contacto) ha sido necesario depositar un total de 3990 microgotas. Para el ensayo de succión-penetración capilar se han efectuado aproximadamente 1440 pesadas y otras tantas mediciones de altura. En los ensayos de saturación-desorción se han hecho alrededor de 1720 pesadas, y 276 en el control de la permeabilidad al vapor de agua. En la medida de transmisión de pulsos ultrasónicos se han tomado como mínimo 728 registros de velocidad, y no es exagerada la cifra de 3600 pares de valores los anotados con el ensayo de resistencia a la compresión uniaxial. Estas cifras pueden dar una visión aproximada de la cantidad de pesadas, medidas, controles de cronómetro y cálculos necesarios para tener una visión necesaria y más concreta del material ensayado, no obstante, disponer, como ya se ha comentado, de sus características generales.

La adecuación en cada caso a las normas internacionalmente establecidas, y el elevado número de medidas permiten, dentro de los márgenes de error implícitos a todo dato experimental, una elevada garantía en los que aquí se presentan

### **2.3.2. Productos empleados**

Los productos empleados tratan de englobar la actual problemática en términos de consolidación protección. Así mismo con la utilización de algunos consolidantes de tipo clásico (inorgánicos), se pretende aportar más cantidad de datos para contribuir a dilucidar de manera más definitiva sobre su discutida idoneidad en su uso. Igualmente existe la pretensión de poner a prueba algunos materiales sintéticos, en condiciones de alteración extremas, y comprobar si actúan mejor que los ya "desahuciados" inorgánicos.

Además de los productos comerciales que se describen a continuación, se han ensayado tres mezclas diseñadas por mí, a base de resinas silicónicas con acrílicas y vinílicas, en la pretensión de aunar las características favorables de cada grupo funcional.

En el apartado siguiente, se detalla cómo se han aplicado los tratamientos y cómo ha sido su preparación. Ahora corresponde desarrollar las supuestas propiedades de unos y otros

productos, tomando como base (algo habitual en el ámbito de los profesionales de la restauración), las referencias de los catálogos comerciales.

Los productos que se han estudiado son los siguientes:

### ***Consolidantes Inorgánicos***

-Consolidante a base de una solución saturada de hidróxido de calcio.

-Consolidante a partir de una solución saturada de hidróxido de bario.

### ***Consolidantes y protectivos organosilícicos***

-Consolidante Alcoxilano (tetraetoxisilano o silicato de etilo) Wacker OH, de la casa comercial Wacker Chemie. Las características de este producto según los catálogos comerciales son las siguientes: *"compuesto a base de éster etílico del ácido silícico. Presentación en disolución incolora hasta amarillenta. Contenido en éster del ácido silícico 75%. Sistema consolidante de fácil manipulación. Bajo peso molecular, por lo que tiene un elevado poder de penetración. Se seca sobre el material tratado sin quedar pegajoso. No contiene productos secundarios nocivos para el material a restaurar. El aglutinante que se forma es resistente a los ácidos, por lo tanto resiste también al agua de lluvia. El material tratado conserva su permeabilidad al vapor de agua. El producto no contiene aditivos hidrofugantes, como por ejemplo el silano o resinas de silicona"*.

Las aplicaciones y uso que se exponen de este producto son: *"consolidación de material pétreo"*. Igualmente se exponen unos consejos útiles en cuanto a la aplicación se refiere, como por ejemplo, controlar los recalentamientos excesivos de las superficies sujetas a tratamiento, dado que se puede producir una excesiva evaporación.

-Protectivo Alquilalcoxilano (metiltrietoxisilano) monómero, Dynasytan MTES, de la casa Dynamit Nobel. La información proporcionada por la casa comercial atañe exclusivamente a las aplicaciones, que son la de hidrofugar las superficies de los materiales pétreos.

-Protectivo alquilpolisiloxano oligomérico Rhodorsil H 224, de la casa comercial Rhône Poulenc. Los datos obtenidos son los siguientes: *"presentación: líquido incoloro a ligeramente amarillo; almacenamiento: 1 año a temperaturas de 0 a 30°C. Ausencia de toxicidad una vez aplicado; fuerte resistencia a los agentes de envejecimiento. Aplicación y uso hidrofugante para protección de fachadas, o cualquier pared vertical, o considerablemente inclinada. Se diluirán 10 litros de Rhodorsil, para 100 litros de solución"*.

-Consolidante y protectivo alcoxilano y alquilpolisiloxano (silicato de etilo y resina silicónica), Rhodorsil RC-80, de la casa comercial Rhône Poulenc. Del catálogo comercial: *"Resina de silicona y compuestos orgánicos a base de silicio; naturaleza química a base de*

*tetraetoxisilano catalizado y alquilpolisiloxano. Propiedades: consolidación del material pétreo, mármol, adobes y arcillas. Consolidación de fachadas, monumentos y esculturas de piedra".*

### ***Consolidantes y protectivos orgánicos***

-Consolidante y protectivo acrílico (copolímero de metacrilato de etilo, PMMA), Paraloid B-72, de la casa comercial Rhöm Hass. Los datos obtenidos del catálogo comercial comentan lo siguiente: "*tipo de producto, resina acrílica; composición química: copolímero de etilo metacrilato. Aplicaciones: el Paraloid B-72 se utiliza en la conservación de obras de arte desde los años 50. Consejos sobre el uso: comenzar por aplicar concentraciones bajas, incrementando la concentración de forma sucesiva*".

-Consolidante y protectivo vinílico (poliacetato de vinilo, PAVC), Rhodopas B, de la casa comercial Rhône Poulenc. El catálogo apunta los siguientes datos: "*tipo de producto: acetato de polivinilo; presentación en granos transparentes. Aplicaciones: Capa de protección para materiales arqueológicos y para impregnación de materiales porosos*".

### ***Consolidantes y protectivos a base de mezclas***

-Consolidante y protectivo acril-silicónico (obtenido por mezcla del compuesto silicoorgánico Rhodorsil RC-80 y del acrílico Paraloid B-72).

-Consolidante y protectivo vinil-silicónico (obtenido por mezcla del compuesto silicoorgánico Rhodorsil RC-80 y del vinílico Rhodopas-B).

-Consolidante y protectivo acril-vinil-silicónico (obtenido por mezcla del compuesto silicoorgánico Rhodorsil RC-80, del acrílico Paraloid B-72, y del vinílico Rhodopas-B)

## **2.3.3. Técnicas de aplicación**

### ***Metodología de aplicación***

El método de aplicación de los distintos productos se ha realizado en la mayoría de los casos mediante impregnación hasta saturar teóricamente la piedra. Como herramienta para conseguir una aceptable impregnación de las superficies de las probetas se utilizaron brochas y pinceles de diferentes calibres, según las necesidades y dimensiones de las muestras sujetas a tratamiento.

El método de actuación elegido (impregnación a pincel) responde a varias razones: en primer lugar, es uno de los métodos más empleados por la mayoría de los profesionales que se dedican a la conservación y restauración de bienes muebles o inmuebles de naturaleza pétreo (Barbasán y Marocchini, 1992; Caballe et al, 1992; Rubio, 1992). Ello es debido a la facilidad

técnica que este método supone, y por qué no, a una falta de formación e información o de posibilidades sobre las demás posibilidades operativas en el proceso de consolidación e hidrofugación de superficies pétreas. En nuestro caso, se trata de obtener datos representativos y transplantables al campo profesional actual, por lo que se ha adoptado este sistema como punto de partida para nuestro proceso de investigación.

La técnica de aplicación de los productos es decisiva a la hora de obtener unos resultados satisfactorios, pero sobre todo es de capital importancia conseguir rangos óptimos de penetrabilidad en las tareas de consolidación. Contrariamente, cuando se aplica un protectivo no es tan necesaria la penetrabilidad del tratamiento en cuestión, dado que la función que debe de cumplir está más localizada en la superficie de la piedra.

De sobra es sabido que en la fase de impregnación se ha de conseguir que el producto penetre tanto como sea posible, aumentando las fuerzas que condicionan la penetrabilidad (ejerciendo vacío), o bien, aumentando los tiempos de contacto producto-superficie pétrea. Esto último puede ser factible con la aplicación de sucesivas capas o aplicaciones (justamente el mecanismo realizado en esta memoria de investigación), o con algún sistema que permita que la piedra esté continuamente mojada de producto (ver apartado en este capítulo, correspondiente a técnicas de aplicación de consolidantes y protectivos).

Por otra parte, y como la técnica elegida (la usual, por otra parte), no conlleva una elevada penetrabilidad, como contribución a una mejora de la misma se ha realizado en condiciones estables de temperatura y humedad relativa, y mediante la aplicación muy progresiva de capas de producto sobre la piedra a tratar..

La impregnación de las probetas se ha realizado sobre cada una de las caras de las mismas, hasta conseguir una saturación de producto. La aplicación de las distintas manos se ha efectuado dejando transcurrir el tiempo suficiente para que la piedra absorba el tratamiento, pero sin dejar que la superficie estuviera seca; en definitiva, y adoptando una terminología más artística, cuando la superficie estaba "mordiente". Así mismo, antes de la aplicación de los tratamientos se impregnaron las probetas con el disolvente empleado en cada caso (disolvente nitrocelulósico para todos los tratamientos, exceptuando los inorgánicos calcio y bario, en cuyo caso, el disolvente utilizado fue agua bidestilada). La finalidad que se persigue con ello, es doble: por un lado facilita la apertura de poros (Lazzarini y Tabasso, 1986), y por otro, siempre y cuando se deje el tiempo suficiente, y el disolvente sea miscible con agua, total o parcialmente, ayuda a eliminar restos de humedad.

Una vez que se impregnaron todas las caras de las probetas, se trató de eliminar los posibles brillos ocasionados por los tratamientos. Estos brillos en su mayoría están generados por los cambios que inducen los productos en el índice de reflectividad de luz, aumentando los valores especulares que pueda poseer la piedra. Las razones son eminentemente estéticas, siendo práctica habitual en una intervención de restauración. La solución adoptada ha consistido en aplicación de empastes de celulosa ligeramente impregnados con el disolvente adecuado sobre las caras tratadas.. En el caso de los tratamientos con productos inorgánicos

(calcio y bario) se procedió a retirar los excesos de consolidante depositado en superficie mediante la aplicación de compresas de celulosa deacidificada con agua desionizada sobre las caras tratadas. La conveniencia de retirar dichos excesos de producto se fundamenta en el evidente "blanqueo" que por lo general suelen inducir estos últimos tratamientos.

En todos los tratamientos aplicados se han empleado al menos 5 l/m<sup>2</sup> antes de considerar saturada la probeta, distribuidas en 9 ó 10 aplicaciones sobre las distintas caras.

### *Concentraciones y preparación de los productos*

En el caso de los tratamientos con hidróxido de Ca y de Ba se han empleado soluciones saturadas. La preparación de la solución de Ca ha sido a partir de la hidratación de óxido de calcio (CaO) muy puro. El proceso ha consistido en la molienda del óxido de calcio en polvo muy fino, seguidamente se ha extendido este polvo en un recipiente ancho, para ir añadiendo poco a poco, agua pulverizada bidestilada sobre el mismo y conseguir con ello un "apagado" muy lento. Paralelamente a la adición de agua, la masa resultante se ha ido mezclando hasta la total incorporación de tres volúmenes de agua por cada uno de óxido de calcio. Este proceso se ha realizado durante un tiempo no inferior a tres meses; en cualquier caso no es un tiempo excesivo, pero por razones obvias de limitación de tiempo no ha podido ser de otra forma. Con ello se asegura una lenta hidratación y una buena formación de cristales de Portlandita, Ca (OH)<sub>2</sub>. Con esta cal apagada se ha obtenido el denominado "grasello", es decir una crema constituida esencialmente por hidróxido de calcio y en buena lógica, algo de óxido de calcio procedente de zonas no apagadas. A partir de esta pasta, y por incorporación de mayor cantidad de agua se consigue una suspensión y disolución de agua e hidróxido de calcio. Posteriormente, a consecuencia de la decantación y precipitación de esta mezcla, el agua (dilución de agua e hidróxido de calcio) sobrante localizada en la parte superior del recipiente se puede considerar como saturada, y por tanto lista para ser empleada.

Para la preparación de la solución saturada de hidróxido de bario se ha partido de hidróxido de bario, Ba (OH)<sub>2</sub>, en polvo, al que sólo ha sido necesario añadir agua bidestilada. El proceso de disolución ha requerido algunas horas en agitación, con algo de temperatura (aproximadamente 40° C), para seguidamente dejar precipitar y decantar esta mezcla a temperatura ambiente, retirándose únicamente la disolución correspondiente a una fina capa superficial. Las dos soluciones (hidróxido de calcio e hidróxido de bario) fueron filtradas antes de su utilización para evitar la inclusión de partículas de contaminación.

Por el contrario, con productos como Wacker OH, Dinasytan MTES y Rhodorsil RC-80, las concentraciones han sido sensiblemente inferiores; en todos estos ejemplos, los tratamientos han sido aplicados tal cual vienen de fábrica. Ahora bien, estos productos se comercializan diluidos, oscilando alrededor del 60 al 70%, siendo en los tres casos la concentración empleada. En relación al oligómero siloxano Rhodorsil H 224, la concentración utilizada ha sido de un 25%, dado su elevado peso molecular y viscosidad. En cualquier caso, esta dilución es lo suficientemente elevada como para cumplir la función para la cual ha sido diseñado el producto.

Las soluciones de polímeros acrílico y vinílico (Paraloid B 72 y Rhodopas B, respectivamente), tienen concentraciones del 10% en peso en disolvente nitrocelulósico. Además de preparar las disoluciones manteniendo agitación, incorporando muy lentamente las perlas de polímero policondensado al disolvente, para asegurar una adecuada homogenización, se han filtrado posteriormente las disoluciones para evitar cualquier posible cuerpo extraño en las mismas.

En cuanto a la composición de las mezclas, sus dosificaciones fueron :

-Mezcla acril-silicónica, 50% de resina silicónica (Rhodorsil RC-80), y 50% de resina acrílica (Paraloid B 72) (previamente diluida al 10% en peso en solvente nitrocelulósico).

-Mezcla vinil-silicónica, 50% de resina silicónica (Rhodorsil RC-80), y 50% de resina vinílica (Rhodopas B) (previamente diluida al 10% en peso en solvente nitrocelulósico).

-Mezcla acril-vinil-silicónica, tres partes iguales de resinas silicónicas (Rhodorsil RC-80), acrílica (Paraloid B 72), y vinílica (Rhodopas B), previamente diluidas estas dos últimas en solvente nitrocelulósico al 10% en peso.

El disolvente (excepto para inorgánicos) ha consistido en una mezcla de 98% de Tolueno y 2% de Etanol (disolvente nitrocelulósico).

### *Condiciones de secado y polimerización*

Antes de proceder a obtener los datos correspondientes a cada tratamiento las probetas han soportado un lento pero meticuloso proceso de secado y polimerización. El secado se ha realizado dentro de una campana aislante provista de un sistema de abastecimiento térmico e higríco. Una vez colocadas las probetas dentro de dicha campana se han regulado las condiciones de temperatura y humedad relativa a 20°C y 50% respectivamente. El sistema de control ha consistido en un termohigrómetro electrónico marca Novasina Ms1, provisto de célula electrolítica. Los rangos de medición que incluye este aparato son los siguientes: gama de medida de humedad relativa entre 6 y 98 %, precisión  $\pm 99\%$  (entre 20 y 90 % hr); gama de medida de temperatura entre -20 y 80°C, precisión  $\pm 99.99\%$ .

Con esta condiciones se consiguen varios objetivos: en primer lugar se reduce la evaporación del disolvente, con lo cual se asegura una mejor penetrabilidad al evitarse una migración del producto hacia la superficie (Villegas et al, 1991); se facilita el "curado" de los productos puesto que la evaporación, en especial de los alcoholes incorporados a los productos silicónicos, es lenta (Stambolov y Asperen, 1972) y de forma Paralela se consigue un proceso largo de polimerización (Furlan y Pancella, 1981). Por último, se facilita la carbonatación del hidróxido de calcio y bario con el aporte de soluciones ricas en CO<sub>2</sub> (Hempel, 1969; Lewin y Bacr, 1974; Price, 1984).

### 2.3.4. Normalización de ensayos

La metodología no requiere conocimientos muy especializados para una correcta realización; por lo general, siguiendo las normativas existentes para los diferentes ensayos a modo de "recetario" se pueden conseguir resultados muy aceptables. Excepcionalmente, algunos experimentos se han tenido que diseñar al efecto, como por ejemplo la evaluación de la penetrabilidad de productos mediante el control del ángulo de contacto de las secciones de probetas tratadas. Independientemente de ello, se han seguido las siguientes normas para la realización de este trabajo, muchas de las cuales proceden de las propuestas del grupo de trabajo italiano NORMAL (Normativa Manufatti Lapidei) CNR-ICR (Consiglio Nazionale delle Ricerche-Istituto Centrale per il Restauro):

Para las medidas colorimétricas la norma empleada ha sido el sistema internacional según la Comisión Internacional de l'Eclairage CIELab. Este método es el definido por Hunter en el año 1948 (Hunter, 1948) y redefinido con posterioridad por esta comisión en 1976. Esta técnica no destructiva es utilizada cada vez más en el campo de la conservación de obras de arte (Zezza et al, 1992).

En la caracterización morfológica del material pétreo, así como de la evaluación de la penetrabilidad de los distintos tratamientos empleados, mediante microscopía electrónica de barrido se han seguido en gran parte las indicaciones propuestas por el grupo de trabajo NORMAL, concretamente a partir de la recomendación 8/81 (Documento NORMAL 8/81). Independientemente de apoyarse en publicaciones de este tipo, existen múltiples trabajos que avalan la utilidad de esta técnica, profusamente empleada en estudios como los que aquí se presentan (Tucci et al, 1985).

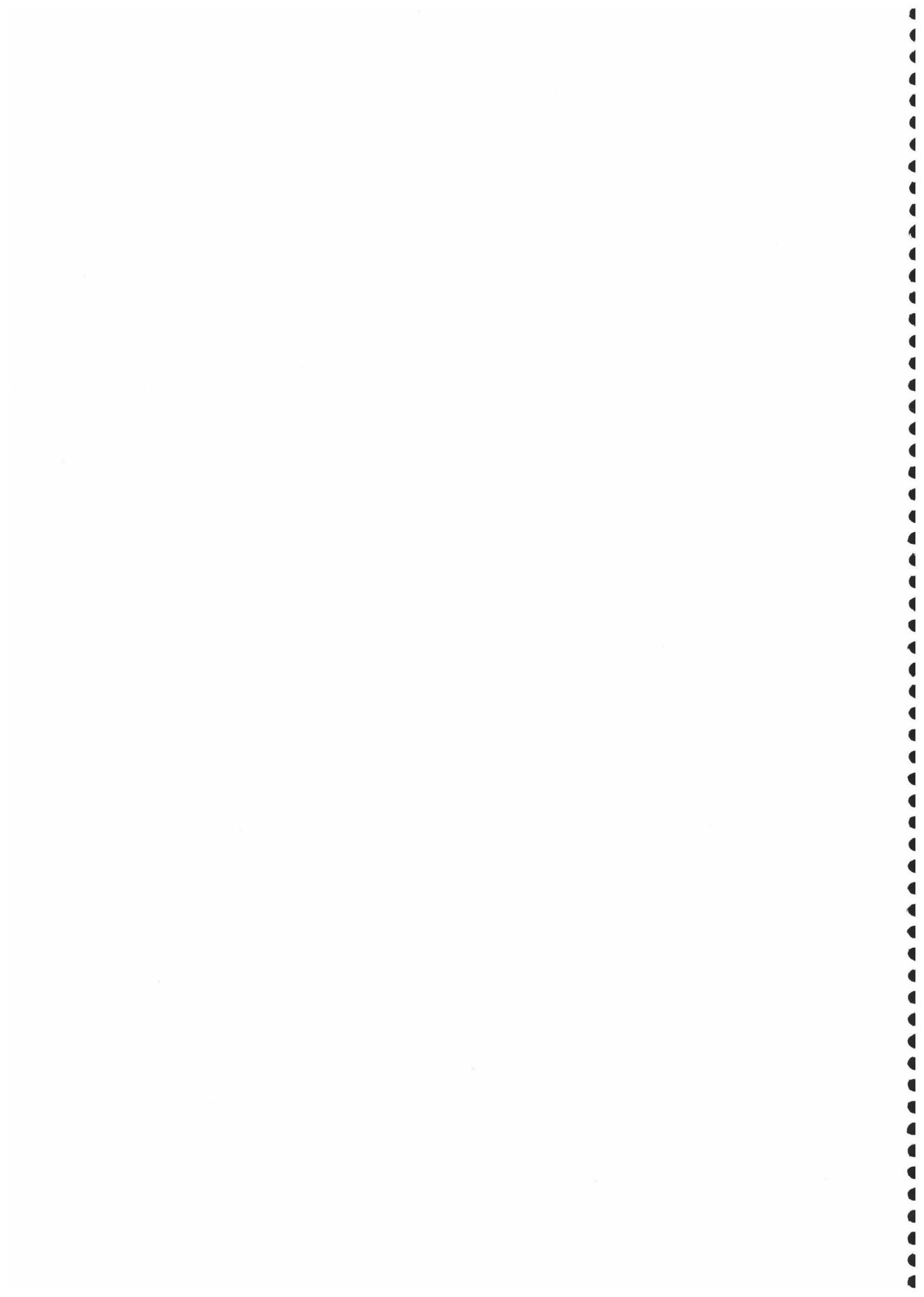
Por los que respecta al ensayo realizado para caracterizar físicamente al material de cantera usado, y la posterior evaluación de las variaciones sufridas en el sistema poroso, se ha utilizado la técnica porosimétrica de inyección de mercurio (MIP), siguiendo en gran parte las directrices del Documento NORMAL 4/80.

Los respectivos ensayos de ángulo de contacto agua-piedra, ensayo de succión-penetración capilar, saturación y desorción y permeabilidad al vapor de agua se han adecuado de forma precisa a las especificaciones del grupo NORMAL: Documento NORMAL 33/89; Documento NORMAL 11/85; Documento NORMAL 7/81 y 29/88, y Documento NORMAL 21/85 respectivamente.

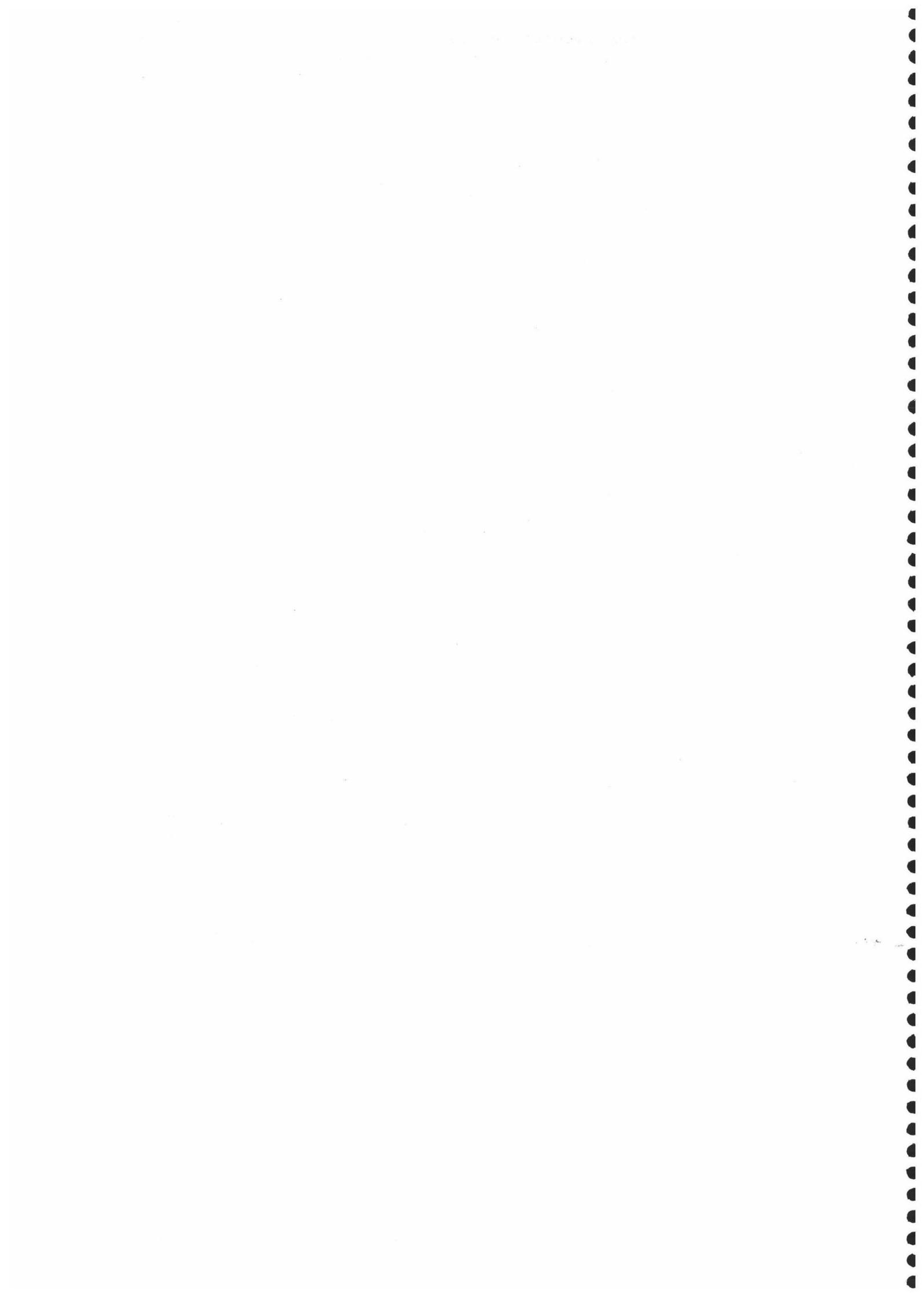
Los ensayos destinados a controlar las propiedades mecánicas, tanto del material procedente de cantera como las probetas tratadas, se han regido por la recomendación NORMAL (Documento NORMAL 22/86) para la medición de transmisión de pulsos ultrasónicos; La norma utilizada para el ensayo de resistencia a la compresión uniaxial es el propuesto por la ASTM D 3148-86. Las normas propuestas por la comisión 25 PEM de la

RILEM/1980 (test n°. V. 1b) han sido las empleadas en el caso del ensayo de cristalización de sales por inmersión total.

Finalmente, los ensayos correspondientes a la estación de envejecimiento no acelerado, velocidad de secado de los tratamientos, y penetrabilidad mediante la medición del ángulo de contacto en secciones transversales, toman como base algunos ensayos como el test n° V. 2 de la comisión 25 PEM de la RILEM /1980 en el caso de la estación experimental (al respecto de la cristalización de sales inducida por inmersión parcial). Los dos restantes se atienen a las normas correspondientes a secado de materiales o desorción (Documento NORMAL 29/88) y a la medida del ángulo de contacto (Documento NORMAL 33/89).



## **3 COLORIMETRIA**



## **3. COLORIMETRIA**

### **3.1. INTRODUCCION**

En toda intervención de restauración en la que se reponga material pétreo, o bien se apliquen consolidantes o protectivos, se hace imprescindible evaluar el impacto o incidencia cromática que estos elementos nuevos o añadidos puedan ocasionar en el conjunto. En general, este es un tema que se suele controlar de manera visual, con lo cual tanto los resultados como la interpretación de los mismos están sujetos a las limitaciones y subjetividad del ojo humano en la captación e interpretación del color. Se hace necesario pues, un método objetivo de medida del color, tanto de los materiales pétreos que hayan de usarse en reposiciones, como del efecto de los agentes de restauración empleados.

Con este motivo han ido desarrollándose métodos más o menos objetivos de evaluación colorimétrica como es el empleo de cartas de color normalizadas (Cartas Munsell), hasta los más recientes métodos totalmente instrumentales o cuantitativos, basados en la medición de las diversas coordenadas cromáticas mediante instrumentación específica. Como trabajos que ejemplifican lo expuesto, podemos citar el uso de cartas de color por Eibert et al (1989), o las medidas con espectrofotómetro realizadas por Bisconti y Tabasso (1991) y (1992). Evidentemente, este último método debe proporcionar a priori unos resultados más satisfactorios que una simple elección o comparación visual.

Esta medición del color, a pesar de que no requiere una instrumentación y metodología excesivamente complejas, no está lo suficientemente extendida en nuestro entorno, ni en la tipificación de materiales, ni en la evaluación de tratamientos restauradores.

En nuestro trabajo, en aras al desarrollo de un método cuantitativo, así como a la extensión de este tipo de metodologías, hemos procedido a la catalogación colorimétrica del material calcarenítico objeto de estudio en esta Tesis, así como a la evaluación del efecto de los diversos productos consolidantes y protectivos sobre ellas, basándonos en la medida de la reflectancia del material a lo largo de todo el espectro visible, producida por un haz de luz continuo emitido por el espectrofotómetro, el cual emula diferentes situaciones lumínicas.

Dada la ya comentada escasa difusión de métodos basados en medidas de cromaticidad, consideramos oportuno una breve exposición de los principios del método aplicado. Para una mayor profundización recomendamos entre otras obras específicas, las de Wyszecki et al (1982); Judd et al (1975); Wright (1964) y Billmeyer et al (1981).

En la determinación de un color intervienen tres factores importantes: el iluminante o tipo de iluminación, el objeto y el observador. Cuando un haz de luz incide sobre un objeto pueden darse simultáneamente diversos fenómenos: transmisión, dispersión, absorción, reflexión, etc, dependiendo de las características tanto del objeto como de la radiación lumínica incidente. En el método seguido, se determina el efecto denominado remisión o reflectancia, consistente en la relación entre la energía lumínica recibida y la reflejada por el objeto, expresada en tanto por ciento. De esta manera, el color del objeto se define por la reflectancia del mismo a lo largo de todo el espectro visible (400-700 nm.), y consecuentemente la longitud de onda de dicho color sería aquella en la que se produce el máximo de reflectancia

En la determinación de un color se requieren dos conceptos fundamentales: cromaticidad y luminosidad. En el primero se engloban tono, definido como la longitud de onda dominante y saturación o pureza espectral del color. Por último, el factor luminosidad termina de cuantificar el color.

Todos los sistemas de medición del color se basan, como es lógico, en las características del ojo humano; en el mismo existen células sensibles a la luz, de las cuales unas de ellas son responsables de la percepción de luminosidad en este caso acromática, y otras son las encargadas de la percepción cromática, con tres capacidades de absorción espectral, mezclándose en el cerebro estas percepciones para obtener la sensación de color. Por ello, la Comisión Internacional de l'Eclairage (CIE), normalizó el observador con los llamados componentes tricromáticos X, Y, Z, que definen la sensibilidad del ojo humano al rojo, verde y azul y luminosidad a lo largo del espectro visible (Wright. 1964).

El sistema de medición de color CIE 1976 L\*a\*b\* (DIN 6174), utiliza coordenadas rectangulares y cilíndricas que determinan el espacio CIELAB (figura 3.1.1), estas se definen a partir de los valores tristímulo X, Y, Z de un objeto, y los valores X<sub>n</sub>, Y<sub>n</sub>, Z<sub>n</sub> del iluminante, según las ecuaciones (Wyszecki et al 1982):

$$L^* = 116 \left( \frac{Y}{Y_n} \right)^{1/3} - 16 \quad (1)$$

$$a^* = 500 \left[ \left( \frac{X}{X_n} \right)^{1/3} - \left( \frac{Y}{Y_n} \right)^{1/3} \right] \quad (2)$$

$$b^* = 200 \left[ \left( \frac{Y}{Y_n} \right)^{1/3} - \left( \frac{Z}{Z_n} \right)^{1/3} \right] \quad (3)$$

Por color en términos cuantitativos o colorimétricos se entiende el vector resultante de tres componentes o coordenadas según un sistema de tres ejes trirectángulo. Mediante convenio, y según el sistema CIE 1976  $L^*a^*b^*$ , en el eje vertical se representan los valores de luminosidad ( $L^*$ ), expresados en tantos por ciento, de manera que en el punto de origen o intersección de ejes se sitúa el 50%, siendo el extremo negativo del eje el 0%, y el positivo el 100%; en términos visuales estos extremos corresponderían al blanco (100%) y al negro (0%), mientras que, lógicamente, el origen de coordenadas (50%) correspondería al gris.

En los ejes contenidos en el plano horizontal se posicionan los valores o coordenadas cromáticas ( $a^*$  y  $b^*$ ). El eje  $a^*$  corresponde al sistema rojo-verde, de manera que en el origen de coordenadas se sitúa el cero, valores positivos de  $a^*$  indican componente cromática roja, y negativos componente verde. De manera análoga, el eje  $b^*$  representa el sistema amarillo-azul, los valores positivos representan componente amarilla y los valores negativos azul. Los valores numéricos de los dos ejes dan una idea de la cantidad de componente cromática que presenta cada muestra, entendiéndose como saturación máxima para ambos el valor 50. Estas dos coordenadas  $a^*$  y  $b^*$  determinan en el plano horizontal el vector C, vector cromaticidad o "croma", que indica la relación de componentes cromáticas del color. La caracterización total del color de la muestra corresponde al vector E, que como dijimos anteriormente es el resultante de  $a^*$  y  $b^*$  (vector C), y de la luminosidad  $L^*$  (figura 3.1.1).

Del análisis o consideración del vector C (módulo y dirección), se derivan otros parámetros o factores que pueden ser de interés como es la cantidad de componentes cromáticas o saturación, y el tono dominante.

En cualquier caso la determinación o clasificación colorimétrica de una muestra ha de estar sujeta a la presentación de sus tres coordenadas ( $L^*$ ,  $a^*$  y  $b^*$ ), dado que la consideración

exclusiva de sus módulos C y E, aporta una idea imprecisa de la posición exacta de los mismos. Sirva como ejemplo la figura 3.1, en esta aparecen representados los valores de un color cuyas características cromáticas ( $a^*$  y  $b^*$ ) corresponden a un tono violáceo con saturación media, además, posee esta muestra unos valores de luminosidad ( $L^*$ ) localizados muy por encima del cincuenta por ciento. Correspondería este color a un tono violáceo medianamente saturado con gran luminosidad, o lo que es lo mismo, a un violeta muy claro. La obtención del módulo del vector C y cuyo valor determina la saturación del color (S) se calcula mediante la ecuación :

$$|C| = \sqrt{(a^*)^2 + (b^*)^2} \quad (4)$$

Donde:  $a^*$  sería la cantidad de componente roja o verde (positiva o negativa) y  $b^*$  la cantidad de componente amarilla o azul (positiva o negativa).

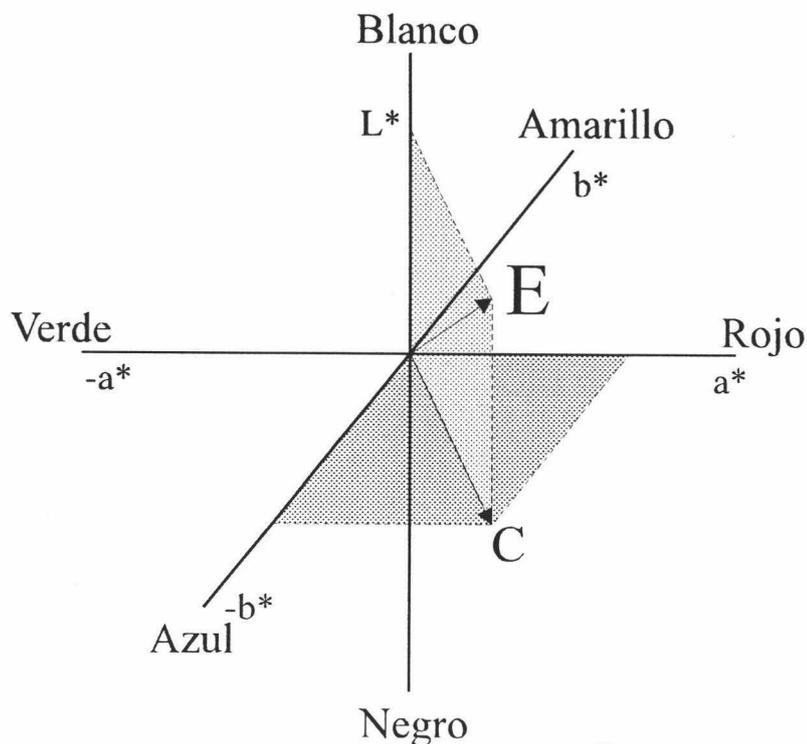


Figura 3.1 Representación del espacio cromático CIELAB 1976. C, vector cromaticidad (plano  $a^*$ ,  $b^*$ ), E, vector color total (plano  $L^*$ ,  $a^*$  y  $b^*$ )

De forma similar se obtiene el valor del vector E, cuyo módulo se determina mediante la siguiente ecuación:

$$|E| = \sqrt{(L^*)^2 + (a^*)^2 + (b^*)^2} \quad (5)$$

Donde:  $a^*$  y  $b^*$  representan los valores ya descritos y  $L^*$  corresponde a la cantidad de luminosidad de la muestra (negro-blanco).

Sin embargo, si observamos cualquier otro cuadrante de los contenidos en la figura, podemos imaginar la posición de un color diferente cuya proporción de sus componentes ( $L^*$ ,  $a^*$   $b^*$ ) sean exactamente iguales al anteriormente mencionado, y por tanto el valor de sus módulos también lo sea. Es por ello que el valor de éstos no tiene sentido, si no se aportan las correspondientes coordenadas cromáticas.

Otro valor interesante en toda consideración colorimétrica sería el referente al tono de la muestra, y está determinado por el ángulo en grados que forma el vector cromaticidad (C) contenido en el plano  $a^*$ ,  $b^*$ , y el eje de coordenadas ( $a^*$  en nuestro caso). Este valor indica la composición espectral del color (figura 3.2). La cuantificación del mismo responde a la fórmula:

$$h_{ab} = \arctan(b^*/a^*) \quad (6)$$

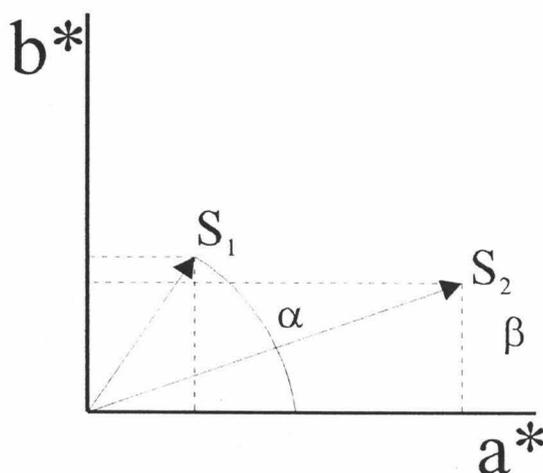


Figura 3.2 Representación en el espacio cromático ( $a^*$ ,  $b^*$ ), la posición de dos muestras con características diferentes. Los segmentos  $S_1$  y  $S_2$  expresan sus valores de saturación y los ángulos (en grados sexagesimales)  $\alpha$  y  $\beta$  sus tonos respectivos.

En esta memoria, se han caracterizado las diferentes muestras pétreas utilizando como referencia la muestra no tratada de cada grupo de color, para la evaluación de tratamientos, de

manera que además de determinar los diversos parámetros colorimétricos, se han obtenido las diferencias de tono ( $\Delta h$ ), saturación ( $\Delta S$ ) y diferencias globales de color ( $\Delta E$ ) observables entre los diferentes grupos de material pétreo establecido, o bien ocasionados por los diferentes tratamientos.

Las diferencias de tono ( $\Delta h$ ) entre muestra y el estándar se obtienen por la siguiente ecuación: siendo ( $h_{ab}^s$ ) ángulo del estándar y ( $h_{ab}^m$ ) ángulo de la muestra.

$$\Delta h = h_{ab}^s - h_{ab}^m \quad (7)$$

Las diferencias de saturación ( $\Delta S$ ) de una muestra en relación al estándar se obtienen por la ecuación:

$$\Delta S = \sqrt{(\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2} \quad (8)$$

Donde:  $\Delta a^*$  y  $\Delta b^*$  constituyen las diferencias de componentes roja/verde, y amarilla/azul entre la muestra y el estándar. Finalmente, las diferencias de color total ( $\Delta E$ ) de una muestra respecto de su referencia se cuantifican por la siguiente ecuación:

$$\Delta E^* = \sqrt{\Delta L^{*2} + \Delta a^{*2} + \Delta b^{*2}} \quad (9)$$

Donde:  $\Delta L^*$ ,  $\Delta a^*$  y  $\Delta b^*$  constituyen las diferencias de cada una de las coordenadas cromáticas de la muestra y el estándar.

## **3.2. MATERIALES Y METODOS**

El material usado, de acuerdo con el planteamiento global de esta memoria, ha sido material calcarenítico procedente de las canteras Escribana y Parideras. Esta roca, que es catalogada en tres tonos o colores por Sebastián et al, (1992), no obstante son claramente perceptibles un número superior de gradaciones o variaciones dentro incluso de un mismo nivel o serie del material. El muestreo se hizo atendiendo a todas las posibles gamas de color presentes, observables exclusivamente en forma visual.

Una vez cortados todos los tipos en forma de probetas de 4x4x1 cm, se hizo una segunda clasificación de los mismos tanto en seco como en mojado, pudiendo establecerse hasta siete grupos en términos visuales igualmente, seleccionándose doce probetas de cada uno de estos grupos, para proceder a las medidas del material tratado y sin tratar. Se desecharon

aquellas probetas con heterogeneidades o bioclastos de gran tamaño, que podían aportar distorsiones en las medidas respecto al tono general de la matriz calcarenítica. Finalmente, el número total de muestras ha supuesto un número de 84 probetas, 12 para cada uno de los siete grupos pétreos clasificados por nosotros de forma visual.

El método de corte, secado y preparación de muestras, y la aplicación de los diferentes tratamientos, secado y/o polimerización de los mismos ha sido el descrito en el apartado correspondiente del capítulo 2.

Las medidas colorimétricas se han obtenidos con un espectrofotómetro marca Hunter Lab. Ultrascan (perteneciente al Departamento de Optica de la Universidad de Granada), cuyas características fundamentales son: rango de medición entre 375 y 750 nm, a intervalos de 5 nm; precisión en longitud de onda  $\pm 0.5$  nm; sistema de iluminación por haz de luz continuo; medición de color por reflectancia; precisión o repetitibilidad del 99.94% (entre 680 y 750 nm.), del 99.96% (entre 430 y 680 nm.) y del 99.85% (entre 380 y 430 nm.). El equipo puede incorporar en las medidas la componente especular del objeto, y cada valor de reflectancia responde a la media de veinte medidas.

No obstante, las características de precisión especificadas para el equipo, se ha optado por hacer una comprobación experimental de la misma por medición de los parámetros colorimétricos de una misma muestra diez veces. Los resultados obtenidos aparecen en la tabla 3.1, y quedan representados gráficamente en la figura número 3.3.

En la parte izquierda de la misma se representan los valores de las coordenadas cromáticas  $a^*$  y  $b^*$ , y en la escala vertical (parte derecha) los valores de luminosidad  $L^*$ . Se observa como para conseguir una discriminación apreciable de valores hay que recurrir a una gran ampliación de escala, y aún así, sólo aparecen discriminados siete de los diez pares de valores para  $a^*-b^*$ , y cuatro de los diez valores de  $L^*$ . Esto indica la aceptable repetitibilidad que posee el espectrofotómetro.

*Tabla 3.1 Coordenadas cromáticas ( $L^*$  y valor del módulo C) de una muestra correspondiente al grupo de color número 1, medida diez veces.*

Medida	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$L^*$	87.68	87.69	87.68	87.67	87.67	87.66	87.66	87.67	87.67	87.67
Módulo C	11.13	11.14	11.12	11.12	11.11	11.11	11.11	11.10	11.09	11.09

Las medidas se han efectuado usando tres tipos de iluminantes: iluminante A, que correspondería a la luz emitida por una lámpara de incandescencia de filamento de wolframio y cuya temperatura de color sería 2856°K. Iluminante C, representa la luz del sol directo al medio día con un cielo claro. Esta luz se puede obtener filtrando la luz del iluminante A, a través de dos disoluciones, 1 y 2, cada una de un centímetro de espesor. La temperatura de

color es de 4874°K. (Casas, J. 1985). Iluminante D65, correspondería a la luz del cielo norte sin sol directo en un día claro. En laboratorio esta luz se puede conseguir haciendo pasar la luz del iluminante A a través de dos disoluciones, 3 y 4 (Tabla 3.2), cada una de un centímetro de espesor. La temperatura de color es de 6774°K. Los resultados obtenidos con los diferentes iluminantes son equivalentes, por lo que en las tablas y gráficos de este capítulo se han usado los correspondientes al iluminante C.

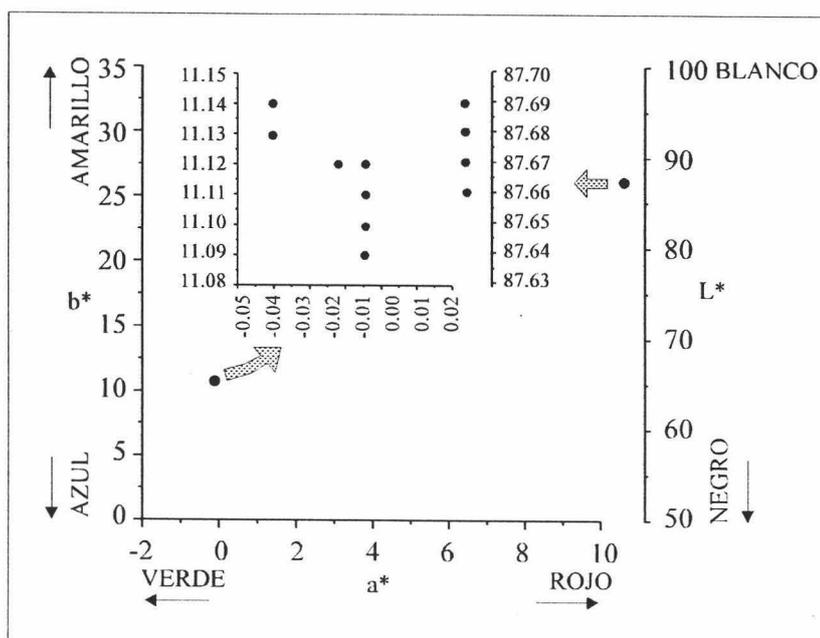


Figura 3.3 Representación gráfica de los valores  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$  de una muestra correspondiente al grupo 1, medida diez veces. En este gráfico se puede observar la repetitibilidad del espectrofotómetro empleado para la realización de este ensayo; nótese cómo se ha tenido que recurrir a aumentar la escala gráfica para poder discriminar parte de los valores.

A modo de ejemplo, en la figura número 3.4 se representan los valores  $\Delta E^*$  o variaciones globales de color producidos por tres tratamientos diferentes (1, 2 y 3), con cada uno de los iluminantes. Se observa cómo los valores  $\Delta E^*$  para un mismo tratamiento apenas varían, y lo que es más importante, la incidencia relativa de cada uno respecto a los otros, se mantiene en cada tipo de iluminante. En nuestro caso, la selección del iluminante C ha estado motivada, por entender más apropiada este tipo de luz a nuestro entorno lumínico, es decir, existen mayores situaciones de luz directa sobre los materiales pétreos, asumiendo, por supuesto, la particular orientación de un edificio determinado, y naturalmente, a raíz de los resultados que se muestran en la figura 3.4, las incidencias de los distintos tratamientos en una situación de luz, más o menos intensa, no serán distintas.

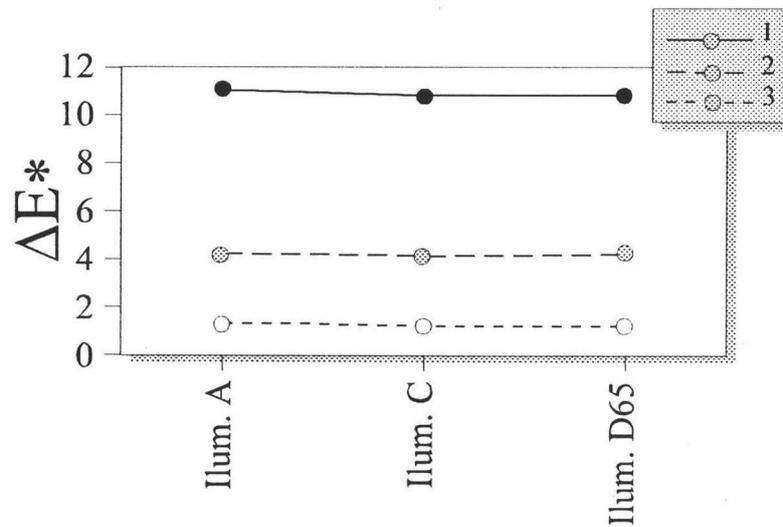


Figura 3.4. Representación gráfica de los valores  $\Delta E^*$  para tres tratamientos diferentes, con los distintos iluminantes.

Tabla 3.2 Composición de los filtros empleados para la obtención de los iluminantes C y D65, a partir del iluminante A (2856°K) (tomado de Casas, J. 1985).

Disolución	Filtros			
	1	2	3	4
Sulfato de cobre	2.452 gr.	16.11 gr.	3.412 gr.	22.520 gr.
Manita	2.452 gr.		3.412 gr.	
Piridina	30 ml.		30 ml.	
Sulfato de cobalto y amonio	26.710 gr.		30.580 gr.	
Acido sulfúrico	10 ml.	10 ml.	10 ml.	10 ml.
Agua hasta	1000 ml.	1000 ml.	1000 ml.	1000 ml.

El mecanismo de medición colorimétrica es simple, una vez que el haz incidente ha registrado los valores de reflectancia de las muestras, el "software" del equipo, además de las coordenadas cromáticas  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$ , proporciona en forma de curva (figura 3.5) los valores de reflectancia en tantos por ciento, de cada muestra para las diferentes longitudes de onda (en un intervalo de 400 a 700 nm). comparándola siempre con la correspondiente al estándar (en nuestro caso sería el material a sustituir o a someter a tratamientos), obteniéndose, por tanto, dos curvas sobrepuestas, pertenecientes a estándar y muestra. De esta forma pueden observarse inicialmente de forma cualitativa las diferencias de color. También se obtiene un listado donde quedan reflejados los valores de reflectancia punto a punto (de cinco en cinco nm.), de las muestras y las diferencias entre estas y la estándar.

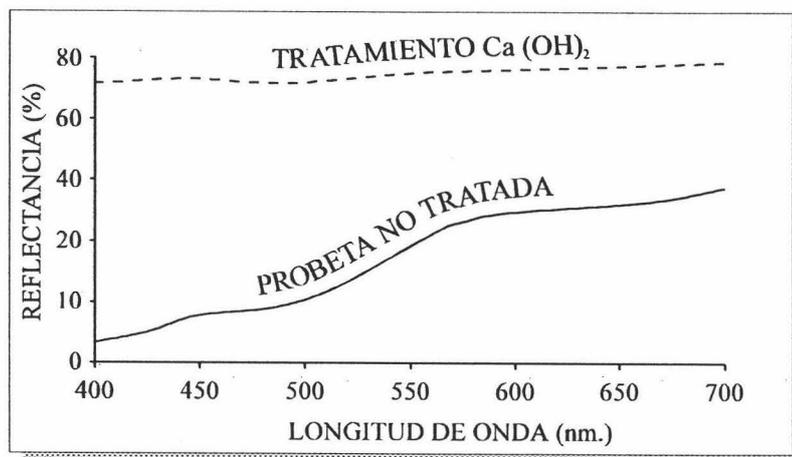


Figura 3.5 Representación de los valores de reflectancia para la muestra no tratada del grupo de color número 7 (en línea continua) y de la muestra tratada con hidróxido de calcio (en línea discontinua). En ordenadas, longitud de onda (desde 400 a 700 nm), en abscisas, valores de reflectancia (en %).

### 3.3. RESULTADOS

#### 3.3.1 Caracterización colorimétrica del material pétreo

Como se señaló anteriormente, siete han sido los grupos de color, de material calcarenítico distinguibles. Tras ordenarlos visualmente del 1 al 7 según apariencia de coloración creciente desde casi blanco hasta naranjado, se procedió a la medida de sus parámetros de color. En la tabla 3.3 se recogen sus coordenadas cromáticas  $L^*$ ,  $a^*$  y  $b^*$ . Así mismo, y usando la muestra o grupo 1 como estándar de referencia, se presentan los valores correspondientes en cuanto a diferencias de color, tono y saturación de los restantes grupos respecto al grupo número 1, (pudiendo establecerse cuantitativamente las diferencias de color entre las distintas muestras o grupos). Puesto que me ha parecido excesivo presentar los valores de reflectancia de cada uno de los grupos de color, a lo largo de todo el espectro visible (la tabla de estos valores resultaría interminable). He optado por representar gráficamente los mismos, de tal manera, que con el diagrama resultante es posible hacerse una idea de las diferencias existentes entre los grupos (figura 3.6)

No obstante, se desarrollará ampliamente el estudio y análisis de las características colorimétricas de cada uno de los grupos de material calcarenítico. A continuación se describen estas características, representándose gráficamente los valores  $L^*$ ,  $a^*$  y  $b^*$  de cada uno de los grupos de color y las variaciones de color total ( $\Delta E^*$ ) en relación al grupo número 1.

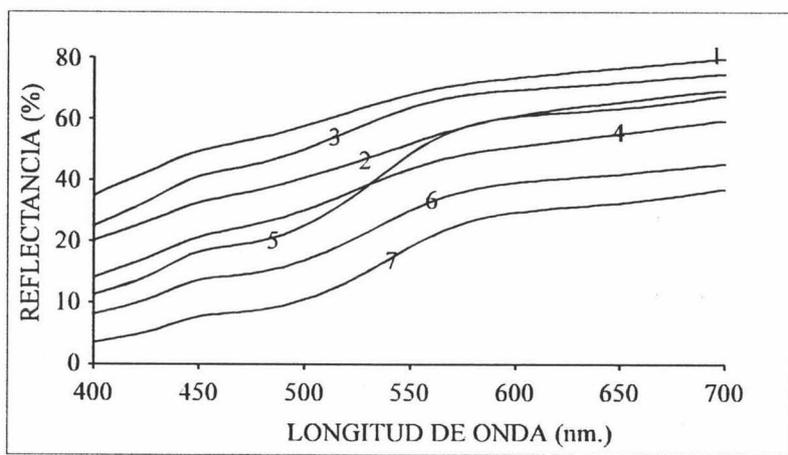


Figura 3.6 Representación gráfica de los valores de reflectancia de cada una de las muestras no tratadas de los distintos grupos de color, a lo largo de todo el espectro visible.

**Grupo 1.** En relación a la componente  $L^*$  posee un valor elevado y por tanto presenta una considerable luminosidad. El valor negativo de  $a^*$  implica una pequeña proporción de componente verdosa (prácticamente inapreciable), mientras que los valores de  $b^*$  indican una proporción importante de componente amarilla. El aspecto visual por tanto de este tipo de biocalcarenita, corresponde a una piedra con un tono blanco amarillento con poca saturación, (figura 3.7). La longitud de onda dominante para este grupo de color es de 576.98 nm (tabla 3.3), valores muy próximos a la radiación del amarillo espectralmente puro.

Tabla 3.3 Coordenadas cromáticas ( $L^*$ ,  $a^*$  y  $b^*$ ) para los distintos estándares de biocalcarenita. Tono ( $h_{ab}$ ), saturación ( $S$ ), longitud de onda dominante ( $\lambda d$ ), variaciones de color total ( $\Delta E^*$ ), variaciones de tono ( $\Delta H$ ), y variaciones de saturación ( $\Delta S$ ), en relación al estándar número 1. (Iluminante C).

Grupo	$L^*$	$a^*$	$b^*$	$h_{ab}$	$S$	$\lambda d$ (nm)	$\Delta E^*$	$\Delta H$	$\Delta S$
1	87.63	-0.03	11.31	90.152	11.310	576.98	0.000	0.000	0.000
2	82.28	1.79	14.00	82.714	14.114	579.00	6.259	7.438	2.804
3	85.95	-0.28	14.25	91.126	14.523	576.70	3.395	-0.974	2.943
4	78.63	0.79	16.90	87.324	16.918	577.75	10.626	2.828	5.608
5	80.38	2.76	24.66	83.614	24.814	578.86	15.446	6.538	13.504
6	72.78	2.36	20.82	83.533	20.953	578.86	17.795	6.619	9.643
7	67.20	4.64	25.06	79.510	25.486	580.15	25.065	10.642	14.176

**Grupo 2.** Posee análogamente una elevada luminosidad, aunque menor que el grupo número 1. Los valores  $a^*$  y  $b^*$  caracterizan a este estándar con una pequeña cantidad de componente roja (el valor de  $h_{ab}$  implica un ligero desplazamiento hacia tonos rojizos), aunque

proporcionalmente domina la amarilla. La posición de sus coordenadas cromáticas, algo más alejadas del eje vertical  $L^*$  implican una mayor saturación de color que en la muestra número 1 (tabla 3.3, y figura 3.7). Paralelamente, el descenso en los valores de luminosidad indica que también es algo más oscura. El aspecto de esta piedra, es blanca amarillenta con un leve matiz rojizo (poco apreciable visualmente). La longitud de onda dominante en este grupo de color es 579.00 nm, valores también muy próximos al amarillo.

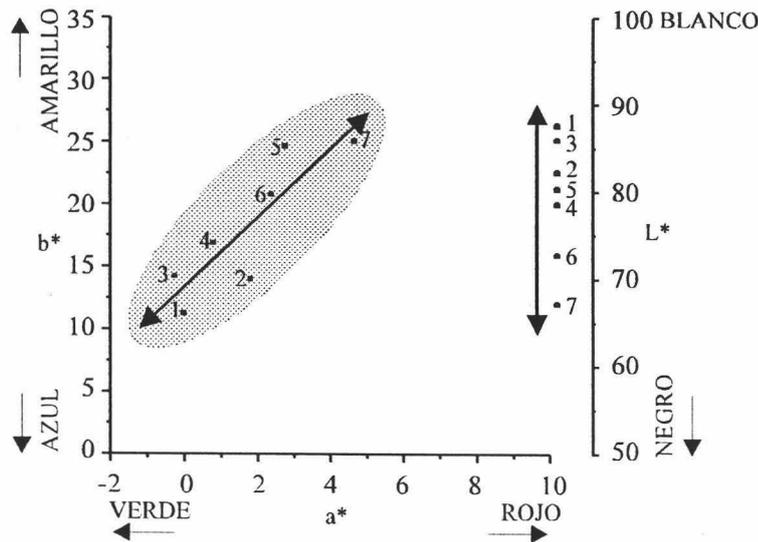


Figura 3.7 Representación gráfica de los valores  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$  de los distintas muestras no tratadas, de cada uno de los grupos de color observados.

**Grupo 3.** En este estándar el valor de luminosidad es también elevado, superior al de la muestra 2, con cifras próximas al del estándar 1. La coordenada  $a^*$  aporta un valor negativo mayor que en el número 1, por tanto existe una mayor componente verdosa (tabla 3.3). El valor de  $b^*$  es también superior en relación al estándar número 1 y 2. Esta mezcla cromática le confiere un aspecto blanco amarillento; el aporte de componente verde es visualmente inapreciable (figura 3.7). La saturación del color de esta muestra es sensiblemente mayor que en la anterior. Los valores de longitud de onda dominante son 576.70 nm.

**Grupo 4.** La luminosidad de esta muestra es inferior a la de los anteriores estándares, siendo por tanto algo más oscura. El valor  $a^*$ , se sitúa entre los de las muestras 1, 2 y 3, pero el valor  $b^*$  aumenta, por lo que resulta más amarilla que las anteriores. Presenta por tanto un tono amarillo blanquecino claro (figura 3.7). El módulo (S) del vector cromaticidad indica una mayor saturación de color que en las muestras 1, 2 y 3. La longitud de onda dominante registrada en este grupo de color es de 577.75 nm.

**Grupo 5.** En esta muestra se vuelve a experimentar un aumento de luminosidad en relación al estándar precedente. Los valores de  $a^*$  y  $b^*$  aumentan considerablemente, esto se traduce en un mayor aporte de componente amarilla (el mayor valor de las siete muestras) y de componente roja. En cualquier caso domina el amarillo sobre el rojo y por tanto el aspecto de este patrón es de un tono amarillo anaranjado, al que la gran luminosidad dota de un matiz blanquecino (figura 3.7). En cuanto a la saturación de color de esta muestra, los valores  $\Delta S$  en relación al estándar número 1, suben de forma considerable, y por tanto el color resultante de esta muestra es más intenso (tabla 3.3). Posee este grupo de color una longitud de onda dominante de 578.86 nm.

**Grupo 6.** De acuerdo con sus valores de luminosidad ( $L^*$ ) se produce una fuerte disminución de la misma. También ocurre lo mismo con los valores  $a^*$  y  $b^*$ , lo que se traduce en una disminución de componente amarilla y componente roja. El aspecto final de este patrón es de un tono amarillo anaranjado, pero más oscuro que la muestra número 5. Como se puede observar en la figura número 3.7, en esta muestra se vuelve a romper la tendencia creciente de aumento de saturación, de color, presentando valores inferiores al de la número 5, aún así, la longitud de onda dominante para este grupo de color es muy similar al anterior grupo, siendo de 578.76 nm (tabla 3.3).

**Grupo 7.** Los valores de luminosidad ( $L^*$ ) son los mínimos registrados en todos los patrones medidos. Por otra parte, hay un incremento sustancial en el valor  $a^*$  y por tanto un aumento de la componente roja. Hay un crecimiento de componente  $b^*$  en relación a la muestra número 6, aunque este valor es similar al registrado en la número 5. El aspecto final de este patrón es de un tono amarillo rojizo oscuro (figura 3.7). Así mismo la muestra, posee mayor saturación de color que el resto de los patrones medidos, aunque no muy por encima de la número 5 (ver tabla 3.3). El valor de longitud de onda dominante medido para este último grupo es de 580.15 nm.

En relación a los valores angulares de los diferentes patrones ( $h_{ab}$ ), según ecuación (6), y su posición en el plano de cromaticidad (figura 3.7), conviene enfatizar la irregularidad que se observa en cuanto a tonos dominantes, sobre todo por la ordenación visual previa que hemos realizado. De esta forma queda evidenciado cómo los estándares 1 y 3, tienen valores angulares pertenecientes al cuadrante amarillo-verde (ver figura 3.1), que los restantes están localizados en los cuadrantes amarillo y rojo, pero aun así, los tonos de los estándares 4, 5 y 6 son inferiores en cuanto a proporción roja que el número 2. Por otra parte, las longitudes de onda dominantes de los diferentes estándares indican que todos se encuentran próximos al amarillo (sodio) espectralmente puro, cuyo valor es de 589.3 nm, aunque los estándares 1 y 3 viran hacia el campo de longitudes de onda del verde (desde 520, hasta 540 nm.), los estándares 2, 4, 5 y 6 se aproximan de manera parecida al amarillo, y el estándar número 7 es de todos el que tiene los valores más próximos al amarillo (sodio).

Por otra parte, las diferencias de saturación ( $\Delta S$ ) de los distintos grupos, respecto al grupo número 1, según ecuación (8), ponen de manifiesto un incremento en la saturación del

color de las muestras seleccionadas según la ordenación establecida, exceptuando la discontinuidad que se observa entre las número 5 y 6.

Las diferencias de color total ( $\Delta E^*$ ) entre los distintos estándares, según la ecuación (9), y en relación al estándar 1 quedan recogidos en la tabla número 3. En la representación gráfica de esos valores (figura 3.8) se pueden observar las diferencias progresivas de cambio de color en relación igualmente al estándar número 1. Los resultados ponen de manifiesto el error cometido en la ordenación visual de los grupos de color o estándares, pues la muestra 3 resulta finalmente más próxima a la 1 que la 2, y por tanto justifica el recurso a la colorimetría como técnica de clasificación.

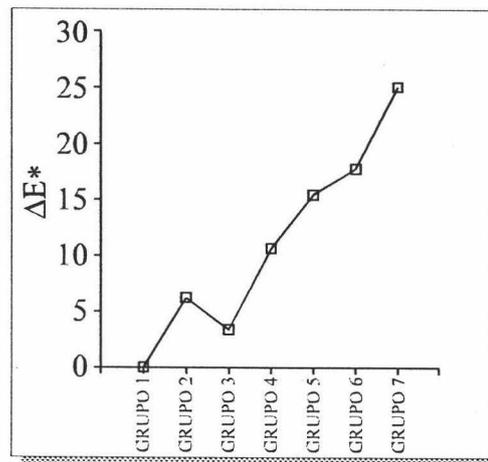


Figura 3.8. Representación gráfica de la variación de color total  $\Delta E^*$  de los diferentes grupos de color establecidos, en relación al número uno.

Como última reflexión, conviene destacar que el error cometido en la ordenación visual de los diferentes patrones propuestos en esta memoria, parece incidir más en la capacidad de discriminación de componentes cromáticas o tonales que en la mayor o menor proporción de estas. En otras palabras, parece ser que, para este tipo de gamas, existe una mejor aptitud del ojo para observar diferencias en cuanto a saturación, que para percibir las diferencias tonales.

Por otra parte, es lógico que, además de los siete grupos de color establecidos por nosotros para el material de cantera, puedan existir algunos más dependiendo de la exhaustividad del muestreo, e incluso que entre los siete propuestos puedan establecerse otras subdivisiones, todo dependerá de la capacidad de discriminación visual y del intervalo o margen de variación de parámetros que se establezca para definir o diferenciar un grupo de otro. Por tanto una correcta clasificación de los distintos grupos de color existentes implicaría

el establecimiento de los límites citados, y un muestreo lo suficientemente exhaustivo como para abarcar todas las gamas de color presentes. Nuestra experiencia, lo que nos indica es que entre dos límites extremos, la variación de color del material calcarenítico es prácticamente continua. En consecuencia no se pretende establecer estos siete patrones como los únicos posibles sino evidenciar una vez más la necesidad de recurrir a técnicas objetivas de medida. En este como en otros casos, su interés en el campo de la conservación y restauración es evidente.

### 3.3.2 Incidencias colorimétricas de los tratamientos

Las variaciones colorimétricas que generan los diferentes tratamientos se han registrado, utilizando una probeta sin tratar de cada uno de los 7 grupos de calcarenita, la cual ha servido como patrón.

De manera previa al análisis de las incidencias que generan los distintos tratamientos, y a pesar de que la dispersión colorimétrica dentro de cada grupo no rebasa prácticamente el límite de lo perceptible, se ha evaluado cuantitativamente dicha dispersión midiendo diez muestras de cada grupo, con objeto de poder evaluar posteriormente si las variaciones generadas son un efecto claro de la heterogeneidad que pueda presentar este tipo de roca, o realmente están causadas por el tratamiento.

Tabla 3.4 Coordenadas cromáticas ( $L^*$ ,  $a^*$  y  $b^*$ ) para diez muestras del grupo 1. Tono ( $h_{ab}$ ), saturación ( $S$ ), longitud de onda dominante ( $\lambda_d$ ), variaciones de color total ( $\Delta E^*$ ), variaciones de tono ( $\Delta H$ ), y variaciones de saturación ( $\Delta S$ ), en relación al estándar número 1. (Iluminante C).

Muestra	$L^*$	$a^*$	$b^*$	$h_{ab}$	$S$	$\lambda_d$ (nm)	$\Delta E^*$	$\Delta H$	$\Delta S$
1	87.63	-0.03	11.31	90.152	11.310	576.98	0.000	0.000	0.000
2	87.45	0.06	11.02	89.688	11.020	577.11	0.353	0.464	0.290
3	87.55	0.02	10.96	89.895	10.960	577.05	0.362	0.257	0.350
4	86.27	0.14	12.17	89.341	12.171	577.20	1.618	0.811	-0.861
5	86.82	0.10	11.26	89.491	11.260	577.16	0.822	0.661	0.050
6	86.52	0.02	12.38	89.907	12.380	577.05	1.543	0.245	-1.070
7	86.78	0.10	12.50	89.542	12.500	577.14	1.468	0.610	-1.190
8	87.96	-0.01	10.86	90.053	10.860	577.01	0.558	0.099	0.450
9	86.29	0.06	12.11	89.716	12.110	577.09	1.563	0.436	-0.800
10	86.40	0.10	12.07	89.525	12.070	577.15	1.452	0.627	-0.760

De manera particular, se presentan los valores obtenidos para los patrones o estándares número 1, 4 y 5 (tablas 3.4; 3.5 y 3.6), los cuales se han representado gráficamente (diagramas  $L^*$ ,  $a^*$  y  $b^*$ ). En dichas gráficas se han marcado o acotado el espacio que significa una desviación  $\leq 1\%$  respecto al valor medio de las diez muestras, observándose cómo la mayoría de los valores quedan dentro de este intervalo, lo que indica la baja heterogeneidad del material

seleccionado. No obstante, es apreciable cómo la heterogeneidad (aunque escasa) aumenta progresivamente del grupo 1 al 5, sobre todo en los valores de  $a^*$  y  $b^*$ . Puede considerarse por tanto que, independientemente de los intentos de selección visual, para este tipo de calcarenita, la heterogeneidad colorimétrica del material seleccionado aumentará conforme aumente la saturación del color del grupo al que pertenecen las muestras (figuras 3.9)

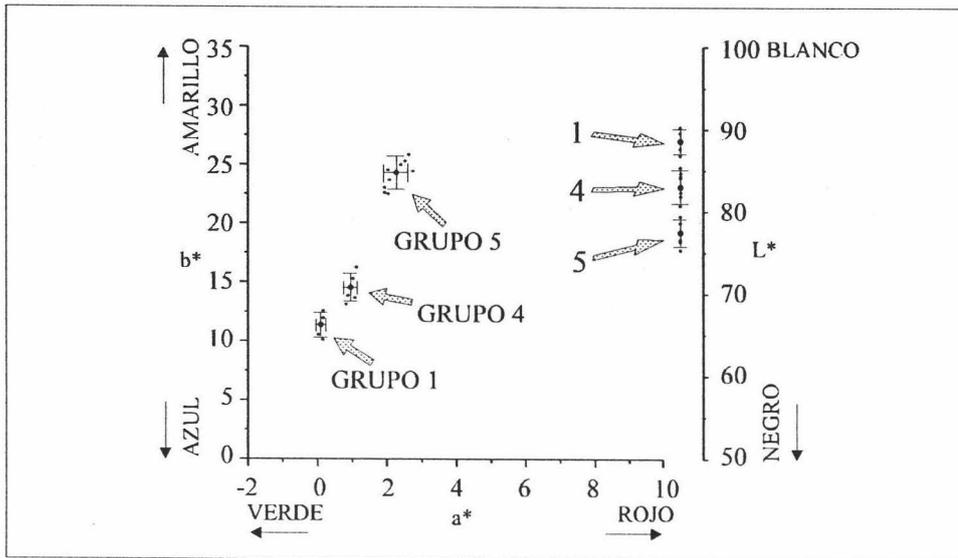


Figura 3.9 Representación gráfica de los valores  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$ , con el error establecido de diez muestras no tratadas de los grupos 1, 4 y 5.

Tabla 3.5 Coordenadas cromáticas ( $L^*$ ,  $a^*$  y  $b^*$ ) para diez muestras del grupo 4. Tono ( $h_{ab}$ ), saturación ( $S$ ), longitud de onda dominante ( $\lambda_d$ ), variaciones de color total ( $\Delta E$ ), variaciones de tono ( $\Delta H$ ), y variaciones de saturación ( $\Delta S$ ), en relación al estándar número 1. (Iluminante C).

Muestra	$L^*$	$a^*$	$b^*$	$h_{ab}$	$S$	$\lambda_d$ (nm)	$\Delta E^*$	$\Delta H$	$\Delta S$
1	78.63	0.79	16.90	87.324	16.918	577.75	0.000	0.000	0.000
2	80.14	0.63	14.76	87.556	14.773	577.67	2.624	-0.232	2.145
3	80.46	0.60	13.86	87.521	13.873	577.68	3.553	-0.198	3.045
4	80.67	0.59	14.36	87.647	14.372	577.65	3.264	-0.324	2.546
5	78.59	0.96	14.46	86.202	14.492	578.05	2.446	1.122	2.427
6	81.02	0.55	13.03	87.583	13.042	577.67	4.555	-0.259	3.877
7	80.21	0.63	14.95	87.587	14.963	577.67	2.515	-0.263	1.955
8	80.47	0.57	15.22	87.855	15.231	577.60	2.501	-0.532	1.688
9	80.48	0.57	14.44	87.739	14.451	577.63	3.086	-0.416	2.467
10	80.00	0.72	15.10	87.270	15.117	577.76	2.263	0.054	1.801

Tabla 3.6 Coordenadas cromáticas ( $L^*$ ,  $a^*$  y  $b^*$ ) para diez muestras del grupo 5. Tono ( $h_{ab}$ ), saturación ( $S$ ), longitud de onda dominante ( $\lambda d$ ), variaciones de color total ( $\Delta E$ ), variaciones de tono ( $\Delta H$ ), y variaciones de saturación ( $\Delta S$ ), en relación al estándar número 1. (Iluminante C).

Muestra	$L^*$	$a^*$	$b^*$	$h_{ab}$	$S$	$\lambda d$ (nm)	$\Delta E^*$	$\Delta H$	$\Delta S$
1	80.38	2.76	24.66	83.614	24.814	578.86	0.000	0.000	0.000
2	80.39	2.45	25.78	84.571	25.896	578.59	1.162	-0.957	-1.082
3	80.81	1.78	25.16	85.953	25.223	578.17	1.181	-2.339	-0.409
4	82.31	1.53	24.73	86.460	24.777	578.02	2.290	-2.846	0.037
5	82.47	1.47	22.48	86.259	22.528	578.07	3.284	-2.645	2.286
6	81.83	1.35	23.71	86.741	23.748	577.94	2.235	-3.127	1.066
7	81.50	1.95	26.03	85.716	26.103	578.25	1.946	-2.102	-1.289
8	79.74	2.71	26.50	84.161	26.638	578.72	1.949	-0.547	-1.824
9	79.82	2.56	25.90	84.355	26.026	578.65	1.375	-0.741	-1.212
10	81.62	1.77	25.36	86.008	25.422	578.16	1.734	-2.394	-0.608

### *Incidenias colorimétricas de los tratamientos en el Grupo número 1*

En la figura 3.10, correspondiente al grupo 1, se puede observar la incidencia que generan los distintos tratamientos. Los valores que dan lugar a la misma se recogen en la tabla número 3.7.

Tabla 3.7 Coordenadas cromáticas ( $L^*$ ,  $a^*$  y  $b^*$ ) para las muestras del grupo 1. Tono ( $h_{ab}$ ), saturación ( $S$ ), longitud de onda dominante ( $\lambda d$ ), variaciones de color total ( $\Delta E$ ), variaciones de tono ( $\Delta H$ ), y variaciones de saturación ( $\Delta S$ ), en relación al estándar no tratado; (Iluminante C).

Trat.	$L^*$	$a^*$	$b^*$	$h_{ab}$	$S$	$\lambda d$ (nm)	$\Delta E^*$	$\Delta H$	$\Delta S$
NT	87.63	-0.03	11.31	90.152	11.310	576.98	0.000	0.000	0.000
Trat.1	94.30	-0.15	3.18	92.701	3.184	576.50	10.517	-2.549	-8.127
Trat.2	88.26	-0.14	10.36	90.774	10.361	576.82	1.145	-0.622	-0.949
Trat.3	84.41	0.21	14.32	89.160	14.322	577.24	4.414	0.992	3.011
Trat.4	87.63	0.05	10.96	89.739	10.960	577.09	0.359	0.413	-0.350
Trat.5	83.24	0.17	14.87	89.345	14.871	577.19	5.656	0.807	3.561
Trat.6	83.44	0.13	14.75	89.495	14.751	577.14	5.424	0.657	3.441
Trat.7	83.28	0.16	15.71	89.416	15.711	577.17	6.190	0.735	4.401
Trat.8	82.15	0.36	16.28	88.733	16.284	577.36	7.408	1.419	4.974
Trat.9	83.78	0.22	15.19	89.170	15.192	577.24	5.472	0.982	3.882
Trat.10	82.58	0.24	15.04	89.086	15.042	577.26	6.284	1.066	3.732
Trat.11	81.78	0.38	14.70	88.519	14.705	577.41	6.774	1.633	3.395

Podemos observar como respecto a la luminosidad, todos los tratamientos implican una disminución de la misma salvo, y como es lógico, las impregnaciones con hidróxido de calcio e hidróxido de bario. Esta disminución, que no es excesiva, presenta su mayor valor para el tratamiento a base de la mezcla acril-vinil-silicónica (Rhodorsil RC-80, Paraloid B-72, y

Rhodopas B), mientras que la incidencia del monómero Dinasytan MTES es insignificante o nula.

En cuanto a las variaciones sobre la composición cromática, los mayores valores (aunque de signo opuesto) corresponden a los tratamientos con hidróxido de calcio y con la resina vinílica (Rhodopas B). Las posiciones de cromaticidad de las muestras según prácticamente una vertical sobre el eje  $a^*$  (figura 3.10) indican que el cambio experimentado ha consistido exclusivamente en una disminución de la componente cromática amarilla con la aplicación del hidróxido de calcio, y algo con el hidróxido de bario, y, un desplazamiento ascendente o acentuación de la misma con el resto de los tratamientos.

Las variaciones de tono ( $\Delta h$ ), están inducidas sobre todo por los tratamientos con hidróxido de calcio, resina vinílica (Rhodopas B), mezcla acril-silicónica y vinil-silicónica, y acril-vinil-silicónica; el resto de los cambios observables pueden ser asumidos como variaciones propias dentro de la heterogeneidad de este grupo. En relación a las modificaciones de saturación ( $\Delta S$ ) hay que destacar que todos los tratamientos la modifican (excepto el hidróxido de bario y el monómero siliconado Dinasytan MTES), con especial énfasis por parte del tratamiento inorgánico a base de hidróxido de calcio; el cual genera una subsaturación cromática importante; los restantes provocan un aumento de ésta.

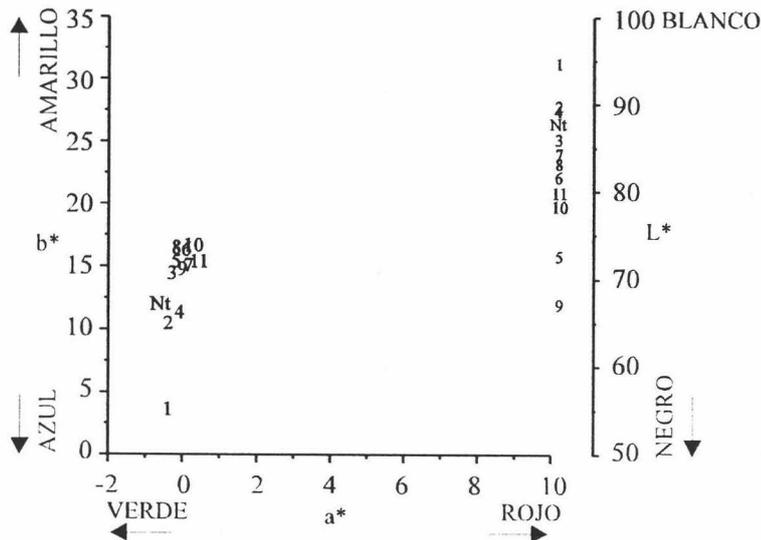


Figura 3.10 Representación gráfica de los valores  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$  del grupo de color número 1, y de las muestras sometidas a los diferentes tratamientos.

Respecto a las variaciones globales de color  $\Delta E^*$  (figura 3.11), las mayores incidencias siguen correspondiendo a los tratamientos con hidróxido cálcico y con la resina vinílica (Rhodopas B), y menores los del hidróxido de bario especialmente los obtenido con el

tratamiento Dinasytan MTES. De acuerdo con el grado de heterogeneidad que presenta este grupo (ver figura 3.9), se puede considerar que los cambios inducidos por el tratamiento con hidróxido de bario pueden ser asumidos dentro de las variaciones propias del material de este grupo, dado que la posición gráfica de sus valores  $a^*$ ,  $b^*$  y  $L^*$  cae dentro de los límites establecidos en este caso.

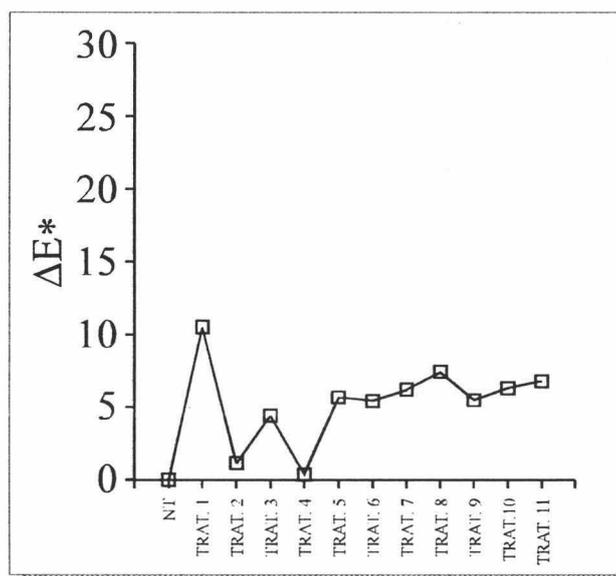


Figura 3.11 Representación gráfica de la variación de color total  $\Delta E^*$  de los diferentes tratamientos en relación a la muestra no tratada del grupo 1.

### *Incidencias colorimétricas de los tratamientos en el Grupo número 2*

En la tabla número 3.8 se recogen las coordenadas cromáticas de las muestras tratadas y sin tratar así como las diferencias de color respecto a ella. En la figura número 3.12 se puede observar el fuerte cambio que ha provocado el tratamiento a base de hidróxido cálcico frente a la menor incidencia de los tratamientos con hidróxido de bario y monómero siliconado (Dinasytan MTES), prácticamente inapreciable en este último tratamiento. El resto de los productos empleados inducen cambios prácticamente análogos y constantes, exceptuando el tratamiento realizado con la mezcla acril-silicónica, que como se puede observar en la figura 3.12 queda muy próximo al estándar (en el plano de cromaticidad), pero distante del mismo en el eje de luminosidad.

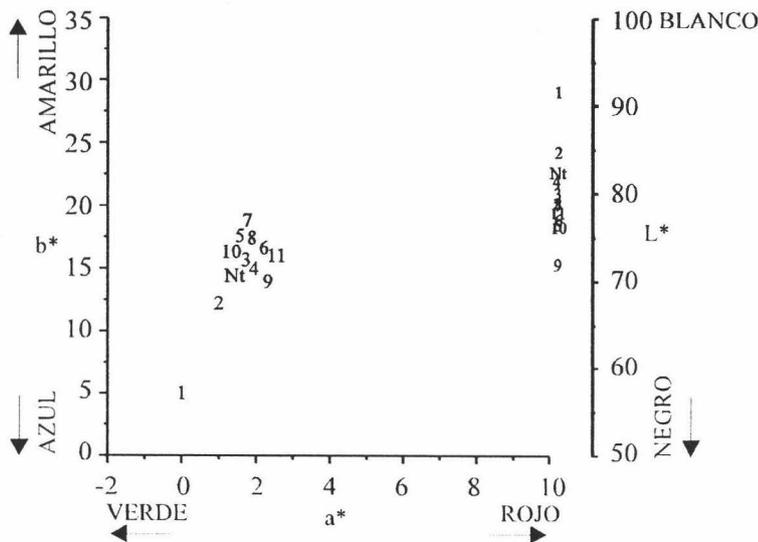
En relación a las modificaciones de luminosidad ( $L^*$ ) hay que destacar como más importantes las variaciones motivadas por el tratamiento número 1, a partir de hidróxido de calcio, el cual aporta una desmesurada luminosidad a la muestra patrón o no tratada. Los restantes tratamientos oscurecen gradualmente: el máximo valor es el provocado por el

**ESTUDIO DE CONSOLIDANTES Y PROTECTIVOS PARA RESTAURACION DE MATERIAL PETREO**

tratamiento con la mezcla acril-silicónica. Paralelamente se experimentan cambios de tono con cierta relevancia, como los producidos por los tratamientos con hidróxido de calcio, mezcla acril-silicónica y vinil-silicónica; y de saturación por los tratamientos con hidróxido de calcio, Rhodorsil H 224 y Paraloid B-72 (disminuyéndola el primero y aumentándola los dos últimos).

*Tabla 3.8 Coordenadas cromáticas ( $L^*$ ,  $a^*$  y  $b^*$ ) para las muestras del grupo 2. Tono ( $h_{ab}$ ), saturación ( $S$ ), longitud de onda dominante ( $\lambda d$ ), variaciones de color total ( $\Delta E$ ), variaciones de tono ( $\Delta H$ ), y variaciones de saturación ( $\Delta S$ ), en relación al estándar no tratado; (Iluminante C).*

Trat.	$L^*$	$a^*$	$b^*$	$h_{ab}$	$S$	$\lambda d$ (nm)	$\Delta E^*$	$\Delta H$	$\Delta S$
NT	82.28	1.79	14.00	82.714	14.114	579.00	0.000	0.000	0.000
Trat.1	91.73	0.21	4.63	87.403	4.635	577.77	13.401	-4.689	-9.479
Trat.2	84.81	1.18	11.91	84.342	11.968	578.54	3.338	-1.628	-2.146
Trat.3	79.97	1.98	15.62	82.776	15.745	579.00	2.828	-0.062	1.631
Trat.4	81.44	2.23	15.06	81.577	15.224	579.33	1.422	1.137	1.110
Trat.5	79.04	1.83	17.35	83.979	17.446	578.69	4.661	-1.265	3.332
Trat.6	78.59	2.51	16.29	81.241	16.482	579.44	4.402	1.473	2.368
Trat.7	78.05	1.97	18.44	83.902	18.545	578.72	6.135	-1.188	4.431
Trat.8	78.87	2.06	17.36	83.233	17.482	578.89	4.795	-0.519	3.368
Trat.9	72.00	2.49	13.75	79.735	13.974	579.83	10.307	2.978	-0.140
Trat.10	80.18	1.47	16.23	84.825	16.296	578.44	3.080	-2.111	2.182
Trat.11	76.91	2.58	15.95	80.812	16.157	579.56	5.767	1.902	2.043



*Figura 3.12 Representación gráfica de los valores  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$  del grupo de color número 2, y de las muestras sometidas a los diferentes tratamientos.*

Las variaciones de color total ( $\Delta E^*$ ), medidas en relación a la muestra no tratada quedan reflejadas en la figura 3.13. En este sentido el cambio más importante es el motivado por el tratamiento con hidróxido de calcio; el tratamiento realizado con hidróxido de bario, por el contrario genera cambios poco importantes, aunque son de mayor magnitud que los provocados por el consolidante Wacker OH. Los tratamientos con Rhodorsil H 224, Rhodorsil RC-80, Paraloid B-72, Rhodopas B y mezclas, inducen cambios similares, exceptuando la mezcla acril-silicónica, porque provoca cambios mayores que el resto de los tratamientos. No obstante, el hecho de que esta mezcla produzca las máximas variaciones de color para este grupo de material pétreo, su incidencia en el resto de los grupos hace pensar que los valores presentes puedan estar afectados por un error en la propia heterogeneidad de la muestra empleada. Por último hay que destacar el tratamiento Dinasytan MTES no ha modificado prácticamente nada los valores originales de la probeta no tratada.

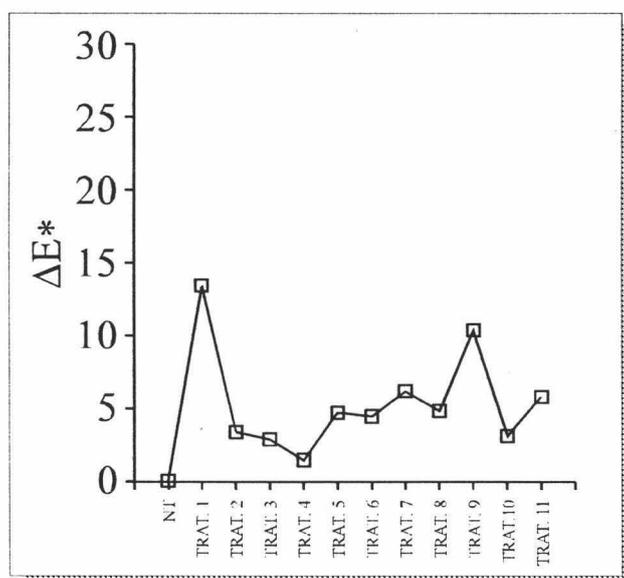


Figura 3.13 Representación gráfica de la variación de color total  $\Delta E^*$  de los diferentes tratamientos en relación a la muestra no tratada del grupo 2.

### ***Incidencias colorimétricas de los tratamientos en el Grupo número 3***

Los valores obtenidos para este grupo se recogen en la tabla número 3.9. La representación gráfica de estos valores (figura 3.14) pone nuevamente de manifiesto la significativa variación en el plano de cromaticidad (variaciones de tono y saturación). Destacan nuevamente las variaciones de saturación generadas por el tratamiento con hidróxido de calcio, concretamente se experimentan subsaturaciones del orden de diez unidades, además de un

importante aumento de luminosidad. Por el contrario este tratamiento no induce variaciones de tono importantes.

Tabla 3.9 Coordenadas cromáticas ( $L^*$ ,  $a^*$  y  $b^*$ ) para las muestras del grupo 3. Tono ( $h_{ab}$ ), saturación ( $S$ ), longitud de onda dominante ( $\lambda d$ ), variaciones de color total ( $\Delta E$ ), variaciones de tono ( $\Delta H$ ), y variaciones de saturación ( $\Delta S$ ), en relación al estándar no tratado; (Iluminante C).

Trat.	$L^*$	$a^*$	$b^*$	$h_{ab}$	$S$	$\lambda d$ (nm)	$\Delta E^*$	$\Delta H$	$\Delta S$
NT	85.95	-0.28	14.25	91.126	14.253	576.70	0.000	0.000	0.000
Trat.1	91.94	-0.02	3.75	90.306	3.750	577.08	12.091	0.820	-10.503
Trat.2	86.64	-0.04	12.76	90.180	12.760	576.97	1.659	0.946	-1.493
Trat.3	80.13	0.63	16.97	87.874	16.982	577.60	6.488	3.252	2.729
Trat.4	84.22	0.33	15.92	88.813	15.923	577.33	2.481	2.313	1.671
Trat.5	80.35	0.76	19.11	87.723	19.125	577.64	7.487	3.403	4.872
Trat.6	80.20	0.71	18.03	87.745	18.044	577.63	6.952	3.381	3.791
Trat.7	77.81	1.25	21.80	86.718	21.836	577.93	11.207	4.407	7.583
Trat.8	77.82	1.24	21.23	86.657	21.266	577.95	10.823	4.468	7.013
Trat.9	79.83	0.75	20.44	87.899	20.454	577.59	8.765	3.227	6.201
Trat.10	79.48	0.85	19.14	87.457	19.159	577.72	8.188	3.668	4.906
Trat.11	78.77	0.84	19.50	87.533	19.518	577.69	8.965	3.592	5.265

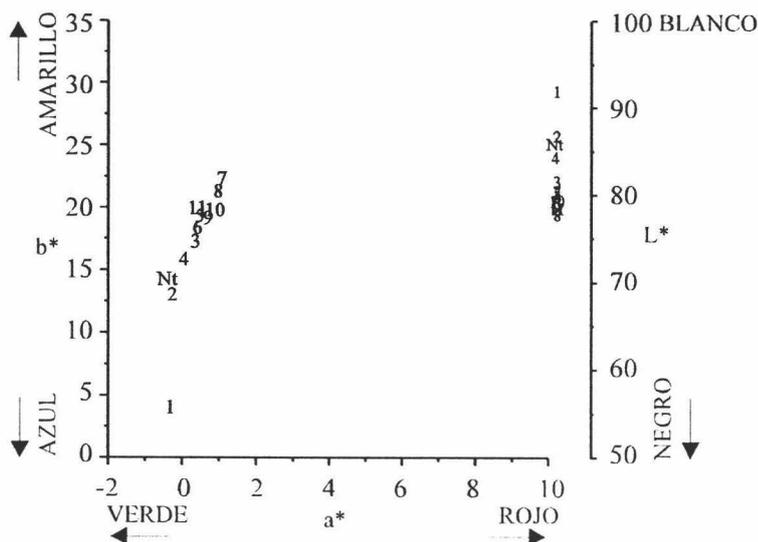


Figura 3.14 Representación gráfica de los valores  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$  del grupo de color número 3, y de las muestras sometidas a los diferentes tratamientos.

Los tratamientos restantes modifican progresivamente la cromaticidad de las muestras. En concreto se experimenta aumentos de saturación con todos los productos excepto el con el

hidróxido de bario y con Dinasytan MTES. Los cambios de tono experimentados en este grupo no son demasiado bruscos, aunque tiene un efecto más acusado con los tratamientos G y H; con signo opuesto los que menos afectan a la muestra no tratada son el B, C y D.

Las diferencias de color total ( $\Delta E^*$ ) representadas en la figura número 3.15 confirman los resultados anteriormente comentados. Se observa un importante cambio inducido por el tratamiento a base de hidróxido de calcio siendo mínima la del hidróxido de bario y la producida por Dinasytan MTES. El resto de los productos varían progresivamente de color aunque hay que destacar los valores obtenidos por los tratamientos con resinas acrílicas y vinílicas que se sitúan muy próximos a los del tratamiento número 1 (hidróxido de calcio).

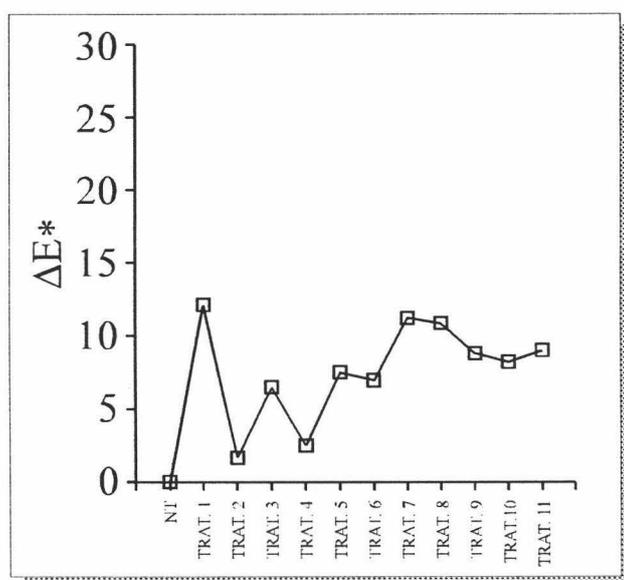


Figura 3.15 Representación gráfica de la variación de color total  $\Delta E^*$  de los diferentes tratamientos en relación a la muestra no tratada del grupo 3.

#### *Incidencias colorimétricas de los tratamientos en el Grupo número 4*

Las variaciones que en saturación, tono y color total introducen los tratamientos se recogen en la tabla 3.10. Así mismo, estos valores cromáticos representados gráficamente (figura 3.16) muestran en primer lugar la drástica incidencia del tratamiento número 1 (hidróxido de calcio. Esta variación se concreta en un fuerte desplazamiento hacia el eje horizontal del plano de cromaticidad, y por consiguiente la muestra experimenta una importante pérdida de componente amarilla y por tanto se produce una subsaturación. Seguidamente los tratamientos realizados con hidróxido de bario y monómero Siliconado (Dinasytan MTES), inciden en una proporción menor (sobre todo este último). No obstante, el tratamiento con

hidróxido de bario varía algo más los valores de cromaticidad, traduciéndose en una pérdida de saturación y un ligero cambio de tono, aunque poco apreciable.

Tabla 3.10 Coordenadas cromáticas ( $L^*$ ,  $a^*$  y  $b^*$ ) para las muestras del grupo 4. Tono ( $h_{ab}$ ), saturación ( $S$ ), longitud de onda dominante ( $\lambda d$ ), variaciones de color total ( $\Delta E$ ), variaciones de tono ( $\Delta H$ ), y variaciones de saturación ( $\Delta S$ ), en relación al estándar no tratado; (Iluminante C).

Trat.	$L^*$	$a^*$	$b^*$	$h_{ab}$	$S$	$\lambda d$ (nm)	$\Delta E^*$	$\Delta H$	$\Delta S$
NT	78.63	0.79	16.90	87.324	16.918	577.75	0.000	0.000	0.000
Trat.1	88.49	0.10	4.53	88.735	4.531	577.45	15.834	-1.412	12.387
Trat.2	81.40	0.40	13.22	88.267	13.226	577.48	4.622	-0.943	-3.692
Trat.3	74.81	1.44	18.46	85.540	18.516	578.26	4.177	1.784	1.598
Trat.4	79.34	0.68	15.38	87.468	15.395	577.70	1.681	-0.145	-1.523
Trat.5	72.82	1.75	20.79	85.188	20.864	578.38	7.058	2.135	3.945
Trat.6	72.76	1.71	21.27	85.404	21.339	578.32	7.376	1.920	4.420
Trat.7	72.76	1.92	22.98	85.224	23.060	578.39	8.526	2.100	6.142
Trat.8	72.90	1.89	22.60	85.220	22.679	578.39	8.157	2.104	5.760
Trat.9	75.01	1.43	20.48	86.006	20.530	578.14	5.131	1.318	3.611
Trat.10	73.21	1.86	21.94	85.154	22.019	578.40	7.478	2.169	5.100
Trat.11	71.74	1.73	21.37	85.372	21.440	578.33	8.267	1.952	4.521

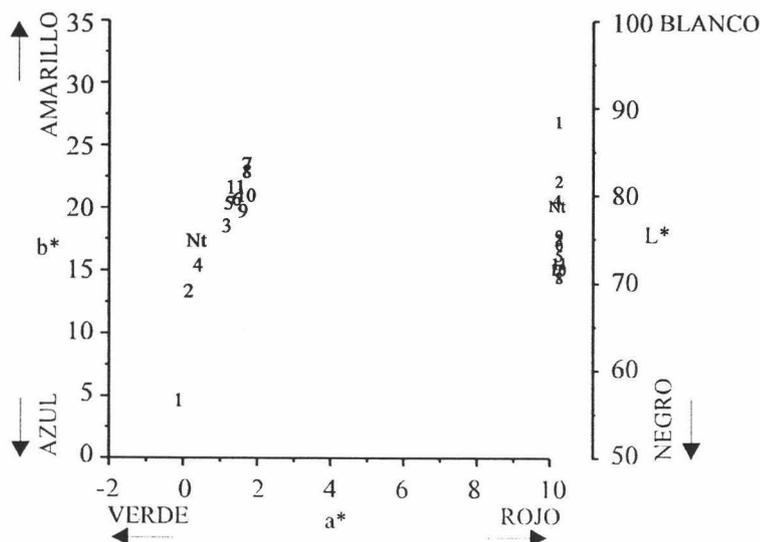


Figura 3.16 Representación gráfica de los valores  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$  del grupo de color número 4 y de las muestras sometidas a los diferentes tratamientos.

Por otra parte, los cambios provocados por el tratamiento con Dinasytan MTES, pueden ser asumidos como errores en la heterogeneidad de color del propio grupo (ver figura

3.9). Los restantes tratamientos provocan sobre este estándar cambios más o menos sustanciales en cuanto a cromaticidad se refiere, concretamente tienden a aumentar la saturación de la muestra, cambiando también ligeramente el tono.

En cuanto a la incidencia sobre los valores de  $L^*$ , hay que destacar el fuerte aumento de luminosidad que genera el tratamiento número 1 (hidróxido de calcio). Por otra parte, tanto el aumento de luminosidad provocado por el tratamiento con hidróxido de bario, como los del tratamiento con monómero siliconado (Dinasylan MTES), se pueden asumir dentro de las variaciones de homogeneidad del grupo. Por debajo de estos valores aparecen en el eje de luminosidad los restantes tratamientos, donde sólo cabría concluir que oscurecen a la muestra no tratada en mayor o menor proporción.

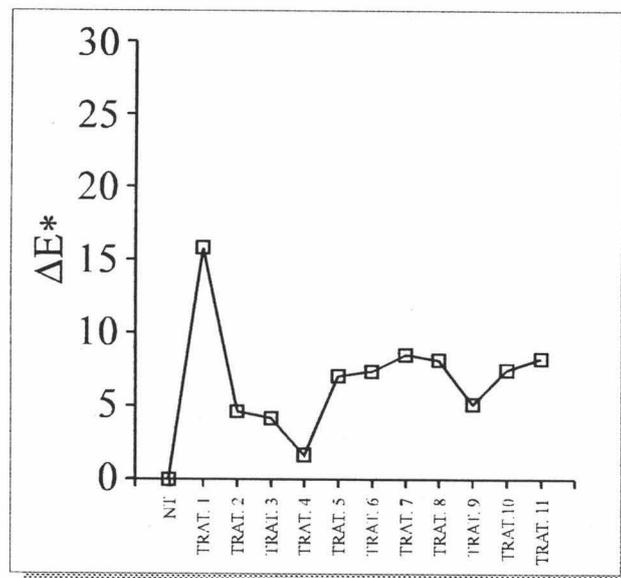


Figura 3.17 Representación gráfica de la variación de color total  $\Delta E^*$  de los diferentes tratamientos en relación a la muestra no tratada del grupo 4

Con respecto a las variaciones de color total ( $\Delta E^*$ ) experimentadas por las probetas (figura 3.17), conviene destacar además del tratamiento número 1 (hidróxido de calcio), las provocadas por los tratamientos con las resinas acrílica y polivinílica (Paraloid B-72 y Rhodopas B), y las mezclas acril-silicónica, vinil-silicónica y acril-vinil-silicónica. Por último hay una pequeña incidencia con los tratamientos realizados con hidróxido de bario, Wacker OH y Dinasilan MTES.

*Incidencias colorimétricas de los tratamientos en el Grupo número 5*

Los cambios registrados para este grupo se recogen en la tabla número 3.11. Las variaciones de cromaticidad quedan reflejadas en la figura 3.18, donde observamos el importantísimo cambio registrado por la muestra con el tratamiento a base de hidróxido de calcio.

*Tabla 3.11 Coordenadas cromáticas (L\*, a\* y b\*) para las muestras del grupo 5. Tono (h<sub>ab</sub>), saturación (S), longitud de onda dominante (λd), variaciones de color total (ΔE), variaciones de tono (ΔH), y variaciones de saturación (ΔS), en relación al estándar no tratado; (Iluminante C).*

Trat.	L*	a*	b*	h <sub>ab</sub>	S	λd (nm)	ΔE*	ΔH	ΔS
NT	80.38	2.76	24.66	83.614	24.814	578.86	0.000	0.000	0.000
Trat.1	92.29	0.49	4.55	83.853	4.576	578.70	23.482	-0.239	-20.238
Trat.2	83.41	1.70	19.29	84.964	19.365	578.41	6.256	-1.350	-5.449
Trat.3	66.47	3.60	28.80	82.875	29.024	579.14	14.537	0.739	4.210
Trat.4	79.55	3.28	25.76	82.744	25.968	579.13	1.473	0.870	1.154
Trat.5	74.93	3.74	29.23	82.709	29.468	579.21	7.180	0.905	4.654
Trat.6	76.49	2.74	29.07	84.615	29.199	578.62	5.881	-1.002	4.385
Trat.7	76.13	3.38	28.24	83.175	28.442	579.05	5.591	0.439	3.628
Trat.8	73.31	4.09	30.55	82.375	30.823	579.34	9.298	1.239	6.009
Trat.9	74.41	4.20	29.92	82.009	30.213	579.43	8.086	1.605	5.399
Trat.10	73.52	4.55	32.26	81.972	32.579	579.49	10.393	1.642	7.765
Trat.11	74.48	3.58	29.04	82.972	29.260	579.12	7.394	0.642	4.440

Este acusado cambio en las coordenadas cromáticas L\*, a\*, b\*, se traduce en una fuerte subsaturación (disminución de hasta 20 unidades) del cromatismo original y por tanto en sustanciales cambios en el color total de la muestra tratada respecto de la no tratada.

El tratamiento con hidróxido de bario genera importantes pérdidas de saturación, aunque nulas en cuanto a luminosidad. Los restantes tratamientos, especialmente las resinas y mezclas, provocan progresivos cambios de cromaticidad junto a un aumento de la saturación del color y pérdidas de luminosidad.

Así mismo, hay que destacar la casi inapreciable incidencia del tratamiento a base de monómero siliconado (Dinasytan MTES), cuya posición queda dentro de los límites de heterogeneidad establecidos para este grupo (ver figura 3.9). Por ello, la incidencia de este tratamiento puede considerarse dentro de los límites de variabilidad de color para este tipo de roca, este hecho es observable también con los valores de luminosidad (c/e L\*).

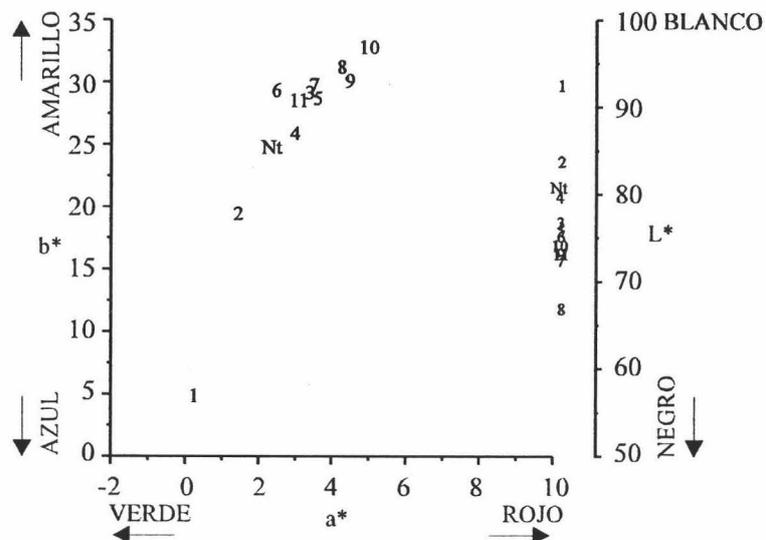


Figura 3.18 Representación gráfica de los valores  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$  del grupo de color número 5, y de las muestras sometidas a los diferentes tratamientos.

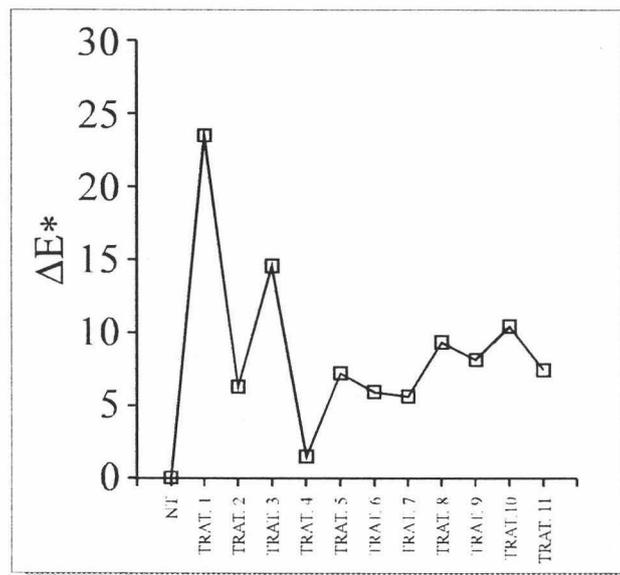


Figura 3.19 Representación gráfica de la variación de color total  $\Delta E^*$  de los diferentes tratamientos en relación a la muestra no tratada del grupo 5.

*Incidencias colorimétricas de los tratamientos en el Grupo número 6*

Los coordenadas cromáticas para este grupo ( $L^*$ ,  $a^*$  y  $b^*$ ), así como los distintos incrementos de saturación, tono y color total se recogen en la tabla número 3.12, y se representan en la figura 3.20.

*Tabla 3.12 Coordenadas cromáticas ( $L^*$ ,  $a^*$  y  $b^*$ ) para las muestras del grupo 6. Tono ( $h_{ab}$ ), saturación ( $S$ ), longitud de onda dominante ( $\lambda d$ ), variaciones de color total ( $\Delta E^*$ ), variaciones de tono ( $\Delta H$ ), y variaciones de saturación ( $\Delta S$ ), en relación al estándar no tratado; (Iluminante C).*

Trat.	$L^*$	$a^*$	$b^*$	$h_{ab}$	$S$	$\lambda d$ (nm)	$\Delta E^*$	$\Delta H$	$\Delta S$
NT	72.78	2.36	20.82	83.533	20.953	578.86	0.000	0.000	0.000
Trat.1	88.27	0.42	4.51	84.680	4.530	578.50	22.577	-1.147	-16.424
Trat.2	77.28	1.83	14.97	83.030	15.081	578.93	7.400	0.502	-5.872
Trat.3	68.14	3.09	23.88	82.627	24.079	579.18	5.606	0.906	3.126
Trat.4	70.62	2.91	24.01	83.089	24.186	579.04	3.892	0.443	3.232
Trat.5	61.65	4.55	26.48	80.250	26.868	580.00	12.677	3.283	5.915
Trat.6	64.49	4.13	26.13	81.018	26.454	579.73	10.003	2.515	5.501
Trat.7	64.62	4.17	25.94	80.868	26.273	579.77	9.802	2.665	5.320
Trat.8	60.00	4.44	26.69	80.555	27.057	579.93	14.217	2.978	6.103
Trat.9	65.76	3.72	25.88	81.820	26.146	579.47	8.760	1.713	5.193
Trat.10	64.73	3.62	25.64	81.964	25.894	579.43	9.467	1.569	4.941
Trat.11	62.62	4.21	24.71	80.331	25.066	579.93	11.035	3.202	4.113

Observamos como el tratamiento número 1 (hidróxido de calcio), provoca de nuevo grandes cambios que se manifiestan, tanto en un descenso de la saturación, como en un aumento de luminosidad. El tratamiento con hidróxido de bario, ocasiona en este grupo variaciones análogas al anterior, pero menos acentuadas que este. Estos dos tratamientos actúan como filtros blancos que provocan subsaturación y aumento de luminosidad. Otros tratamientos como Dinasytan MTES y Wacker OH, generan cambios en un sentido opuesto al analizado para los tratamientos inorgánicos, es decir las modificaciones observadas son prácticamente inapreciables. El resto de los productos provocan aumentos de saturación, variaciones en el tono y oscurecimiento generalizado: destaca el tratamiento con resina vinílica (Rhodopas B), debido al importante descenso del valor  $L^*$  (oscurecimiento), análogo en valor (aunque de signo contrario) a los aumentos de  $L^*$  que ocasiona el tratamiento A.

Por último, los cambios de color total ( $\Delta E^*$ ) experimentados por este grupo quedan reflejados en la figura 3.21, donde destaca el tratamiento nuevamente el tratamiento con hidróxido de calcio, como gran inductor de variaciones de color, seguido de la resina vinílica (Rhodopas B) y del tratamiento Rhodorsil H 224. Los efectos de los tratamientos a base de resinas y mezclas son semejantes, con incidencias algo menores que los anteriores.

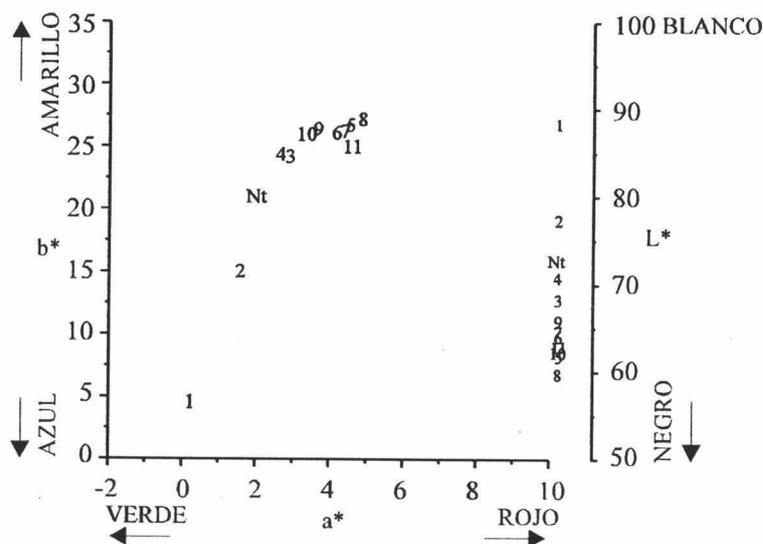


Figura 3.20 Representación gráfica de los valores  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$  del grupo de color número 6, y de las muestras sometidas a los diferentes tratamientos.

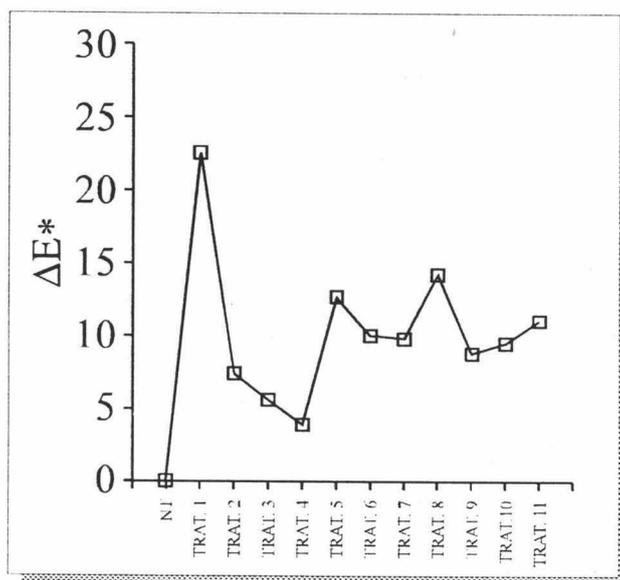


Figura 3.21 Representación gráfica de la variación de color total  $\Delta E^*$  de los diferentes tratamientos en relación a la muestra no tratada del grupo 6.

*Incidencias colorimétricas de los tratamientos en el Grupo número 7*

En la tabla número 3.13 se presentan los valores  $a^*$ ,  $b^*$  y  $L^*$  del grupo de color número 7 y sus variaciones con cada tratamiento. En la representación gráfica de la figura número 3.22, queda de manifiesto la brusca variación de cromaticidad ocasionada por el tratamiento con hidróxido de calcio, consistente en una importante pérdida de saturación mientras que las variaciones de tono son menores. Es notable igualmente el aumento de luminosidad.

*Tabla 3.13 Coordenadas cromáticas ( $L^*$ ,  $a^*$  y  $b^*$ ) para las muestras del grupo 7. Tono ( $h_{ab}$ ), saturación ( $S$ ), longitud de onda dominante ( $\lambda d$ ), variaciones de color total ( $\Delta E$ ), variaciones de tono ( $\Delta H$ ), y variaciones de saturación ( $\Delta S$ ), en relación al estándar no tratado; (Iluminante C).*

Trat.	$L^*$	$a^*$	$b^*$	$h_{ab}$	$S$	$\lambda d$ (nm)	$\Delta E^*$	$\Delta H$	$\Delta S$
NT	67.20	4.64	25.06	79.510	25.486	580.15	0.000	0.000	0.000
Trat.1	86.95	0.92	4.09	77.323	4.192	580.41	29.046	2.187	-21.294
Trat.2	72.92	4.11	13.74	73.347	14.342	581.65	12.694	6.163	-11.144
Trat.3	60.12	6.27	26.73	76.799	27.456	581.12	7.455	2.711	1.970
Trat.4	67.26	4.88	26.73	79.654	27.172	580.15	1.688	-0.144	1.686
Trat.5	55.69	7.43	29.72	75.964	30.635	581.58	12.727	3.546	5.149
Trat.6	57.61	7.17	28.40	75.831	29.291	581.54	10.465	3.679	3.805
Trat.7	58.95	6.54	29.20	77.376	29.923	581.04	9.424	2.135	4.437
Trat.8	55.06	7.76	28.71	74.875	29.740	581.92	13.055	4.635	4.254
Trat.9	58.51	6.50	28.90	77.324	29.622	581.05	9.681	2.186	4.136
Trat.10	58.55	6.56	27.45	76.560	28.223	581.25	9.177	2.951	2.737
Trat.11	56.66	6.80	28.07	76.382	28.882	581.36	11.172	3.128	3.396

El tratamiento aplicado con hidróxido de bario, induce también modificaciones sustanciales que se manifiestan en un importante descenso en la saturación del color, y en un fuerte desplazamiento del mismo hacia tonos rojos. Los cambios de luminosidad sin embargo, no son tan acusados. Este producto actúa en este caso, como un filtro inhibidor de la componente amarilla sin afectar apenas a la roja.

Un grupo de tratamientos que ocasiona valores similares en el plano de cromaticidad es el de los productos Rhodorsil H-224, Rhodorsil RC-80, Paraloid B-72, Rhodopas B y mezclas. Todos ellos modifican la cromaticidad de las muestras hipersaturándolas y alterando el tono en mayor o menor proporción. Así mismo, todos provocan oscurecimientos como queda de manifiesto en la figura 3.22, (eje  $L^*$ ). Finalmente hay que comentar la mínima incidencia del producto Dinasytan MTES, dado que las modificaciones de cromaticidad y tono son insignificantes, y su posición en el eje  $L^*$  es idéntica a la muestra no tratada.

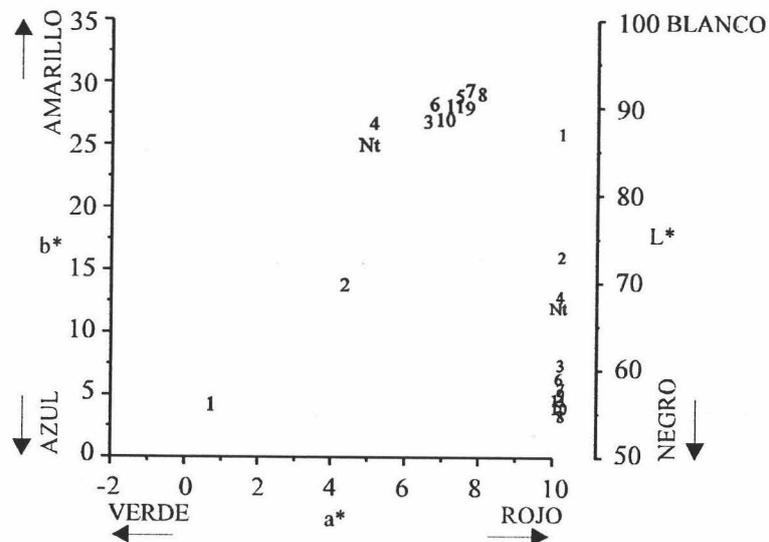


Figura 3.22 Representación gráfica de los valores  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$  del grupo de color número 7, y de las muestras sometidas a los diferentes tratamientos.

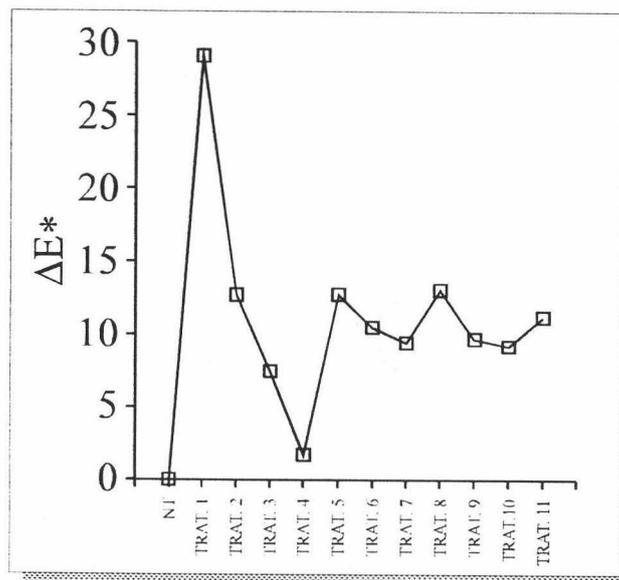


Figura 3.23 Representación gráfica de la variación de color total  $\Delta E^*$  de los diferentes tratamientos en relación a la muestra no tratada del grupo 7.

La visión general de las modificaciones de color total se recogen en la figura 3.23, observándose los importantes cambios que induce el tratamiento con hidróxido de calcio; a

continuación le siguen los tratamientos a base de hidróxido de bario, Rhodorsil H-224 y resina vinílica (Rhodopas B). Tienen una menor incidencia los tratamientos Rhodorsil RC-80, Paraloid B-72 y mezclas.

### 3.4. DISCUSION Y CONCLUSIONES

Como hemos podido observar, todos los tratamientos, en mayor o menor medida provocan modificaciones de color sobre el material original, en valor y forma que suele depender también del color inicial de éste.

A fin de evaluar globalmente los cambios de luminosidad, en la figura 3.24 se representan los valores de luminosidad (eje  $L^*$ ) para cada tratamiento (símbolos cuadrados), y los de las muestras sin tratar (símbolos triangulares). Se observa en primer lugar por una parte un desarrollo paralelo de los valores de los tratamientos frente a las muestras sin tratar. Por otra parte, mientras que los tratamientos con hidróxido de calcio (sobre todo) y con hidróxido de bario ocasionan un aumento de luminosidad, los restantes por el contrario ocasionan oscurecimiento, con valores mínimos para el tratamiento Dinasytan MTES, y con valores de mayores y parecida entidad para el resto de los tratamientos (algo menores al resto en el caso del tratamiento consolidante Wacker OH). Puede apreciarse igualmente cómo, en líneas generales, la entidad del oscurecimiento o aumento de luminosidad es tanto mayor cuanto menor es la luminosidad inicial de la muestra (las muestras más luminosas se oscurecen o se "iluminan menos").

En las figuras 3.25 y 3.26 se representan de manera análoga las incidencias de los tratamientos sobre los valores de  $a^*$  y  $b^*$  respectivamente. Volvemos a encontrar una cierta regularidad en el efecto de los diversos productos. Así, mientras que el hidróxido de calcio y de bario provocan disminución de las componentes roja y amarilla (mucho mayor en el primer caso), los restantes tratamientos implican aumento de dichas componentes (aumento de saturación del color). La regularidad en el comportamiento de los productos sobre los parámetros  $a^*$  y  $b^*$  es menor en el caso de  $L^*$  pero, como puede observarse, en general es mayor la incidencia sobre los grupos de mayor saturación (o más coloreados). Destacar así mismo la escasa incidencia de los tratamientos con hidróxido de bario y con el monómero siliconado (Dinasytan MTES), y algo mayor la del producto Wacker OH sobre el parámetro  $a^*$  y  $b^*$ .

Respecto a las variaciones globales de color ( $\Delta E^*$ ), en la figura 3.27 se representan las ocasionadas por los diversos tratamientos sobre cada grupo o estándar de calcarenita. Vuelve a observarse un incremento de la incidencia conforme aumenta la gradación de color del grupo (mayores valores de  $L^*$ ,  $a^*$  y  $b^*$ ), y cómo mientras el producto a partir de hidróxido de calcio es el que finalmente genera mayores variaciones globales de color, los productos como el consolidante Wacker OH y con especial relevancia el del Dinasytan MTES, son los que menos afectan colorimétricamente.

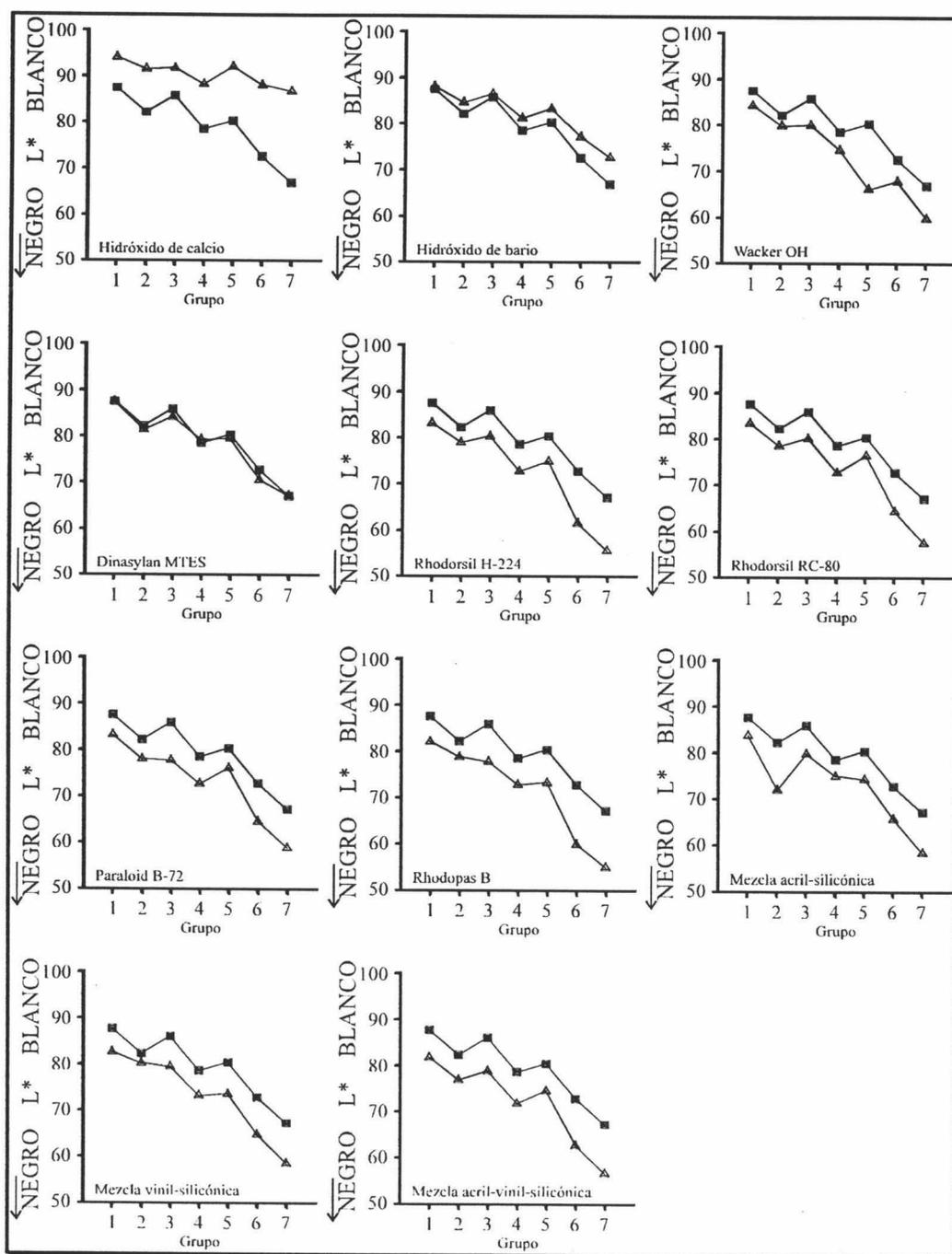
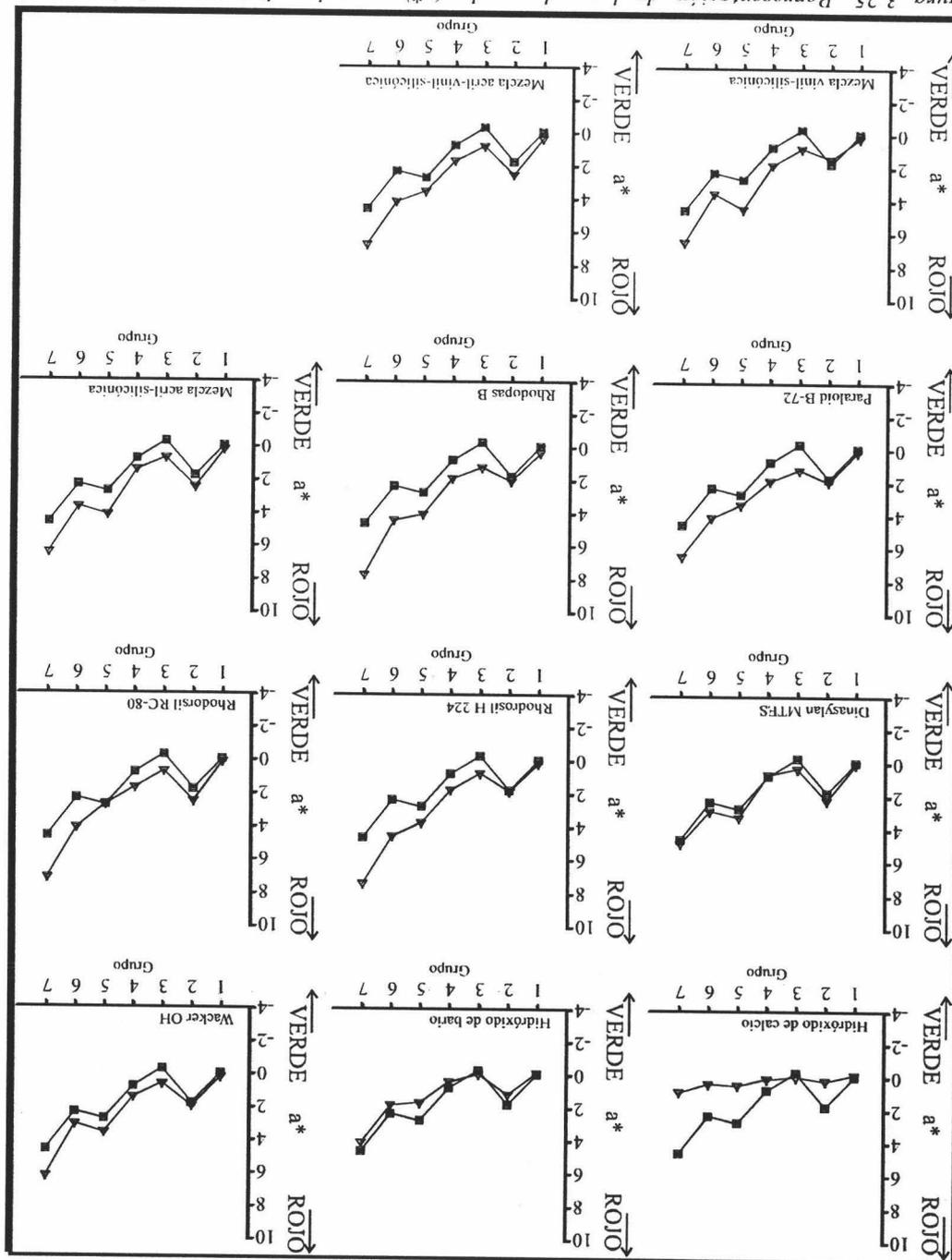


Figura 3.24. Representación de los valores de luminosidad ( $L^*$ ) para los distintos estándares y las variaciones ocasionadas por los tratamientos (triángulos: material no tratado; cuadrados: material tratado).

Figura 3.25. Representación de los valores de (a\*) para los distintos estándares y las variaciones ocasionadas por los tratamientos (triángulos: material no tratado; cuadrados: material tratado).



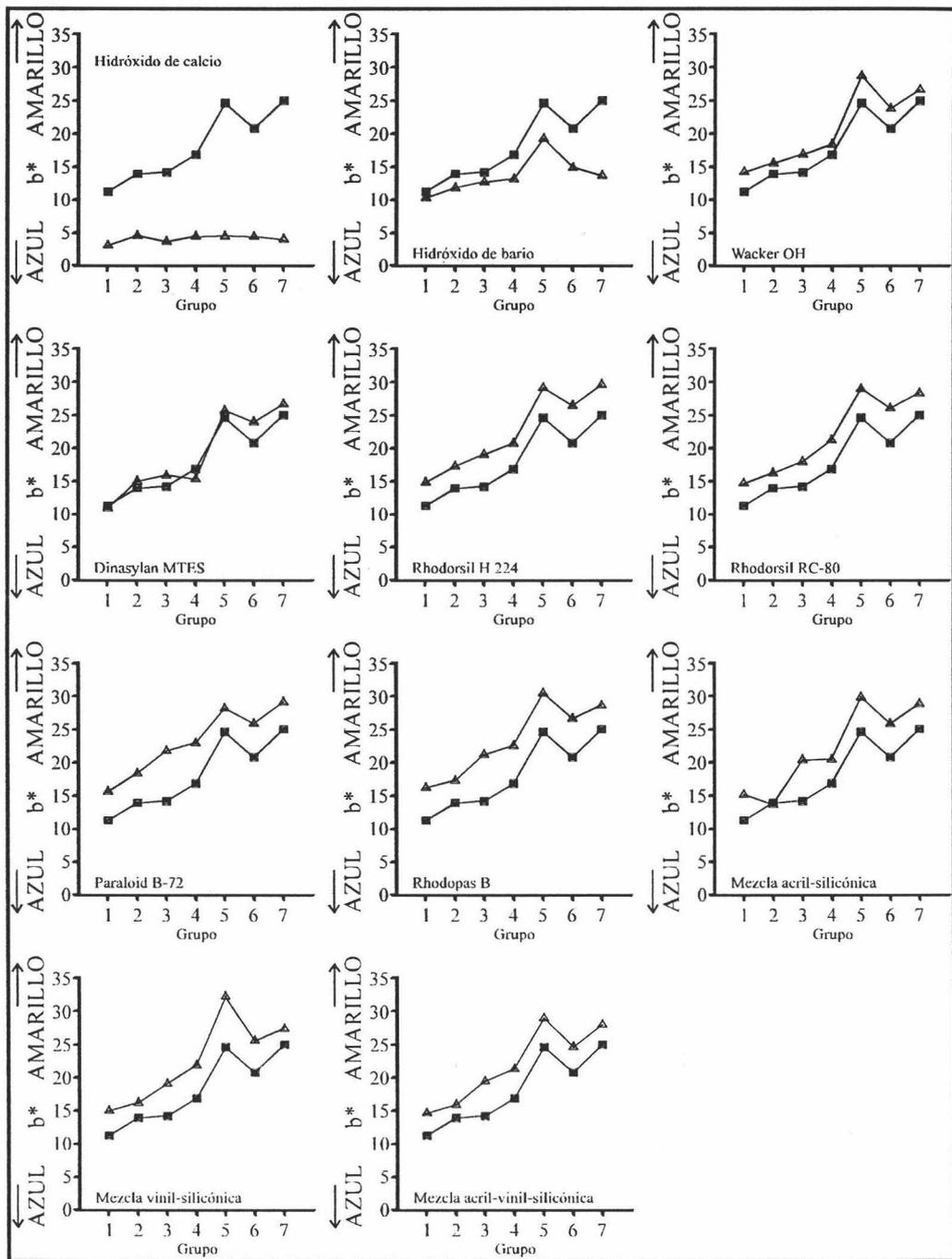


Figura 3.26. Representación de los valores de ( $b^*$ ) para los distintos estándares y las variaciones ocasionadas por los tratamientos (triángulos: material no tratado; cuadrados: material tratado).

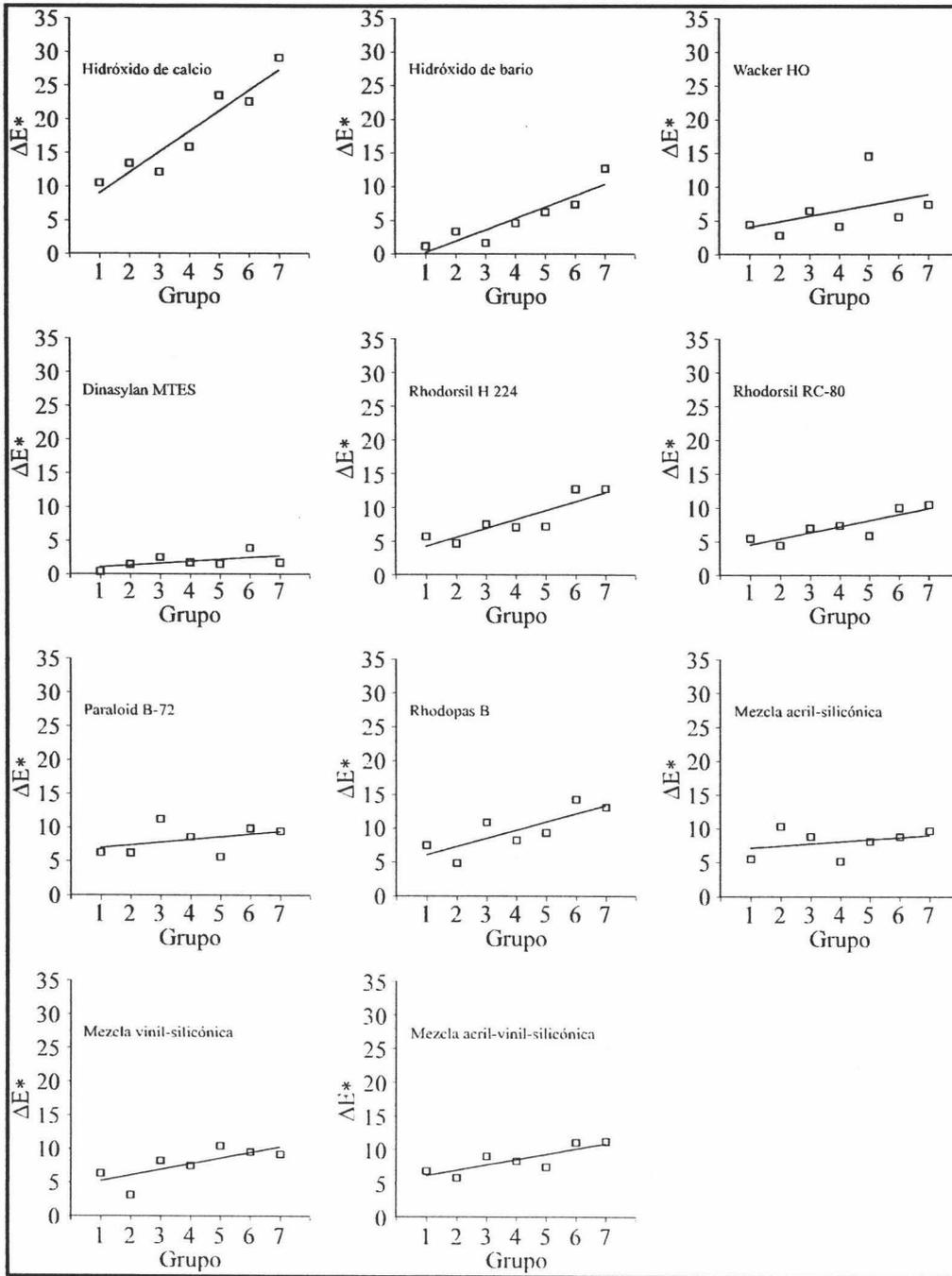
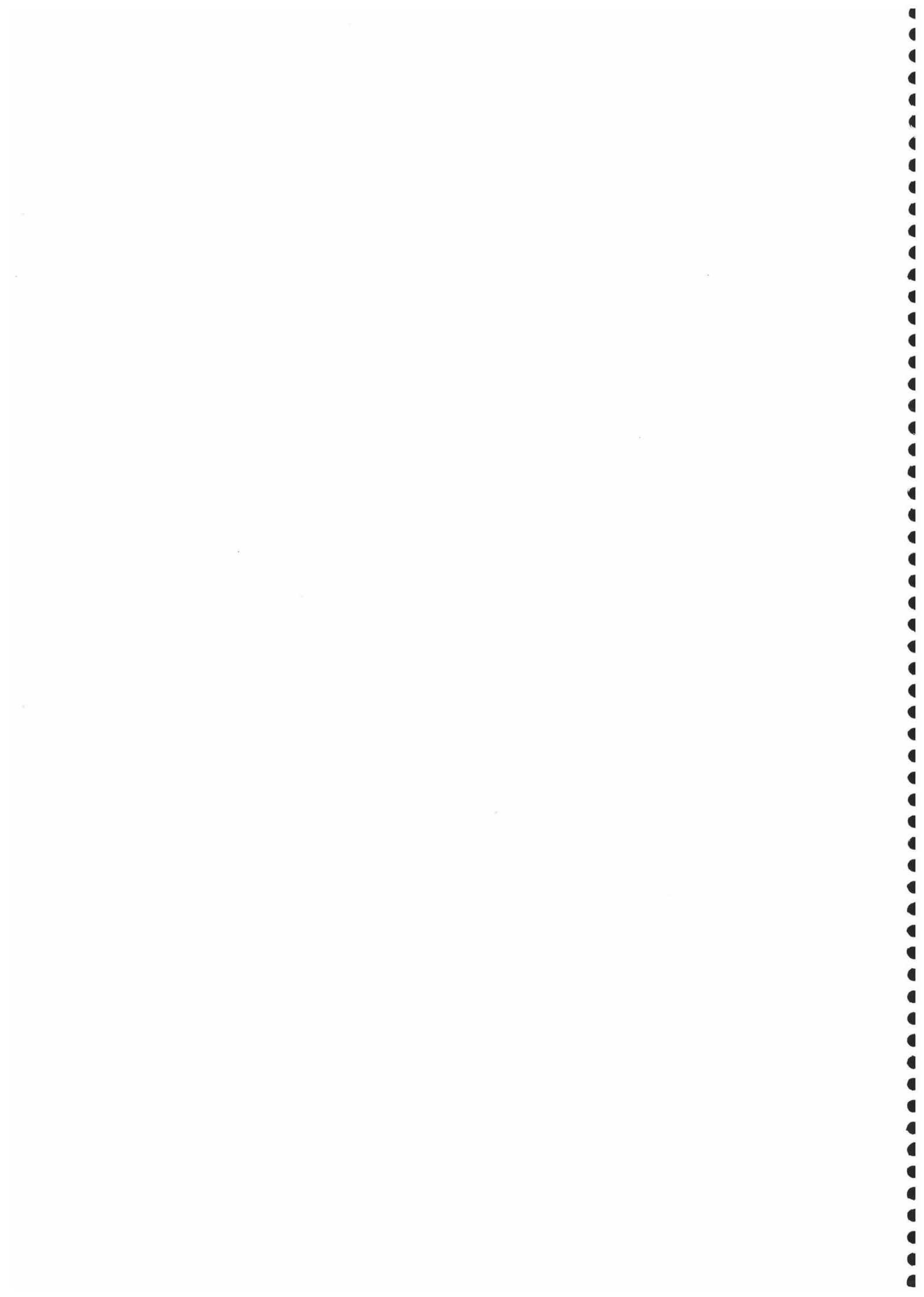


Figura 28. Representación de las variaciones de color total ( $\Delta E^*$ ), para los diferentes tratamientos empleados, con cada uno de los grupos de material calcarenítico empleados.

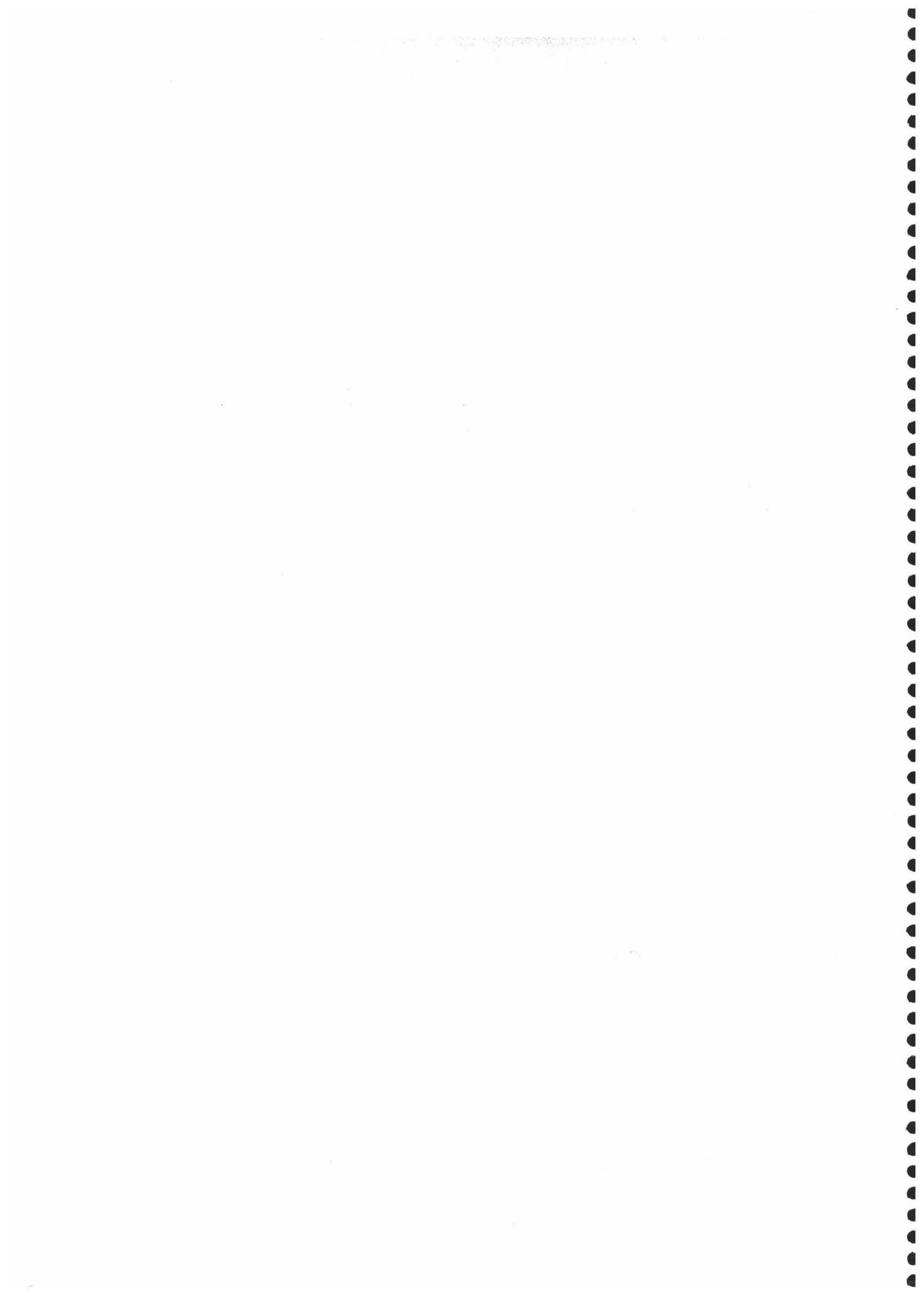
Finalmente, en términos conservacionales y por lo que respecta al color, parece claro que los hidróxidos de calcio y bario no son idóneos (especialmente el primero) debido a las modificaciones de color que generan (blanqueamiento fundamentalmente). Por el contrario, el consolidante Wacker OH y el protectivo Dinasytan MTES son productos idóneos desde el punto de vista colorimétrico para su uso como consolidantes y protectivos (en el caso de este último, las variaciones que introduce quedan fuera de la percepción visual).

El resto de los tratamientos podrían ser empleados dado que su incidencia no es alarmante (sobre todo para algunos grupos de color), aunque teniendo en cuenta siempre el aumento de saturación (aumento en la "viveza" de color) que sobre el material original van a ocasionar.





## **4 MICROSCOPIA ELECTRONICA**



# 4 MICROSCOPIA ELECTRONICA

## 4.1. INTRODUCCION

En el presente apartado se desarrollan los métodos y se presentan los resultados obtenidos mediante la aplicación de la microscopía electrónica, tanto a muestras no tratadas y productos sin interferir con la roca, como a muestras tratadas.

No es objeto de esta memoria desarrollar los fundamentos y equipamientos de la microscopía electrónica. Tampoco volver a incidir en la importancia que en el campo de la investigación sobre tareas de conservación-restauración de obras artísticas mueble e inmuebles juega esta técnica. Algunos de los ejemplos siguientes ponen de manifiesto la vastísima aplicación de esta herramienta fundamental. Conviene destacar la utilidad de esta técnica para el estudio de materiales arqueológicos como por ejemplo estudios de arqueometría (Veniale, 1990; De la Torre et al., 1992; Alessandrini, 1992; Martín Calleja et al., 1992; Blanco Varela et al., 1992; Gimeno Adelantado et al., 1992; Núñez et al., 1992; Baird et al., 1992; Castro et

al., 1992). Estudios sobre metales arqueológicos (Freestone et al., 1987; Tate, 1986), o bien, estudios sobre maderas aparecidas en yacimientos arqueológicos (Palet et al., 1990).

Igualmente otras aplicaciones muy directamente relacionadas con el presente trabajo son los estudios realizados sobre material pétreo para caracterizar materiales constructivos (Van Grieken et al., 1990; de la Torre et al., 1992; Cereceda et al., 1992; Alessandrini et al., 1993). Alteraciones en material pétreo (Alonso Pascual et al., 1992; Domenech Carbó et al., 1992; Durán-Suárez et al., 1993; Rodríguez-Navarro et al., 1992; Delgado Rodrigues et al., 1992; Gennaro et al., 1993). Identificación de sustancias contaminantes aplicadas a edificios de interés histórico-artístico (Sabbioni, 1992), estudios e identificación de pátinas (del Monte 1990) caracterización de pigmentos y capas pictóricas adheridas a soportes pétreos (Rossi-Manaressi, 1992; Menéndez-Méndez et al., 1992; Peris-Martínez et al., 1992; Palet et al., 1990), caracterización de policromías adheridas a soportes ligneos (Rodríguez-Gordillo et al., 1992; Domenech Carbó, et al., 1992; Martínez Carrau, 1992) y a soportes textiles (Palet Casas, 1992). Otras aplicaciones serían la verificación de la agresividad de determinados tratamientos de limpieza sobre materiales pétreos (Kouzeli, 1992) y la caracterización de especies vegetales presentes en monumentos (Urzi et al., 1994; Diakumaku et al., 1994; Soukharjevski et al., 1994; Laborda et al., 1994).

En publicaciones, libros, Tesis, etc, recientes (y no tanto) se desarrollan de forma amplia y satisfactoria tanto los aspectos teóricos e instrumentales aludidos, como un glosario de aportaciones en el campo conservador restaurados, buena cuenta de ellos he citado anteriormente. En cualquier caso me parece oportuno reseñar algunos trabajos que versan sobre el estudio de consolidantes y protectivos aplicados a los materiales pétreos. De la gran cantidad de trabajos existentes y consultados, además de las referencias que aparecerán seguidamente, citaré por su importancia y proximidad los de Charola et al, 1984; de Witte et al., 1988; Sneathlage et al., 1990; Cereceda, 1990; Klingspor et al., 1992; Kozłowski et al., 1992. y Zanardi et al., 1992

No obstante, y por lo que respecta a algunos aspectos de mi trabajo, considero de interés resaltar algunas cuestiones relativas a la utilidad y uso de los datos que la técnica proporciona.

Los resultados que se obtienen mediante la aplicación de la microscopía electrónica en sus diversas posibilidades (visualización, microanálisis, etc) permiten o ayudan a resolver diversas cuestiones: la primera de ellas consistiría en el control del material pétreo sin ningún tipo de tratamiento, concretamente los aspectos relacionados con el volumen de huecos, esto es, con la porosidad de la calcarenita.

Una vez caracterizado el material pétreo la siguiente fase consiste en la confección de tipologías morfológicas de cada uno de los productos aplicados para una mejor identificación de los mismos, como se comentó anteriormente. La realización de esta tipología, no sólo interesa por el propio interés de aportar mayor cantidad de datos al conocimiento de los consolidantes y protectivos objeto de esta memoria de investigación; sino que, pueden ser de

gran utilidad a la hora de conocer qué tratamientos (consolidantes y protectivos) se han aplicado en una determinada actuación restauradora pasada (Luxán et al., 1994)

El tercer objetivo comprendería una exhaustiva descripción de la interacción de los consolidantes con el sustrato pétreo. En este apartado se incluirán aspectos relativos a los consolidantes como por ejemplo capacidad de adherir granos, formas de adhesión intergranular, morfologías de polimerización dentro del material pétreo, nivel de oclusión de poros, accesibilidad a determinados diámetros de poros, etc. Mientras que en el apartado de hidrofugantes específicos, permite evaluar la accesibilidad de estos a través del sistema poroso, cómo se produce el recubrimiento de los distintos constituyentes de la roca y el recubrimiento o tapizado de las paredes porosas. Este último aspecto, es de capital importancia para poder comprender con mayor fiabilidad otros fenómenos relacionados con el movimiento de soluciones acuosas en la red capilar de la biocalcarenita. Igualmente, se pueden evaluar más acertadamente las modificaciones en el volumen de poros y distribución de rangos de los mismos, inducidas por la aplicación de los productos.

Por último, con la realización de los mapeos mediante microanálisis se podrá evaluar en gran parte de los tratamientos la penetrabilidad de los mismos, y la distribución de la materia activa una vez evaporado el disolvente. En consecuencia con estos resultados se puede concluir parcialmente si un tratamiento ha sido eficaz o no (Fassina et al., 1994; Chiavarini et al., 1994) Paralelamente estos resultados pueden ser comparados con otras técnicas que determinen la profundidad de penetración de los productos.

## 4.2. MATERIALES Y METODOS

Para el estudio de estas muestras, se han empleado un total de 12 muestras de unas dimensiones aproximadas de 1x1x0.5 cm. Todas se han obtenido de probetas tratadas con los diferentes productos, preparadas para la posterior obtención de trozos mas pequeños (en concreto, los fragmentos empleados parten de las probetas ya rotas procedentes del ensayo de compresión uniaxial).

El procedimiento de obtención de muestras (figura 4.1) ha consistido en cortar secciones transversales a los fragmentos de las probetas cilíndricas (fase B), asegurándose que las mismas pertenecieran a la parte central de las probetas. A partir de los discos obtenidos, se han cortado piezas de aproximadamente 1 cm en sentido diametral (fase C), y posteriormente se ha obtenido la tercera parte de estos trozos (fase D), empleándose directamente como muestra lista para ser metalizada. Como es lógico en este tipo de ensayos, la muestra debe ser lavada perfectamente con agua desionizada, secándose a continuación en una estufa a una temperatura que no exceda de 65°C (para evitar alteraciones en las sustancias consolidantes y/o protectivas), hasta pesada constante de las muestras. Dado que estas muestras parten de las probetas empleadas en el ensayo de compresión uniaxial, el sistema de aplicación, secado y curado de los productos ha sido, el empleado para la realización de dicho ensayo.

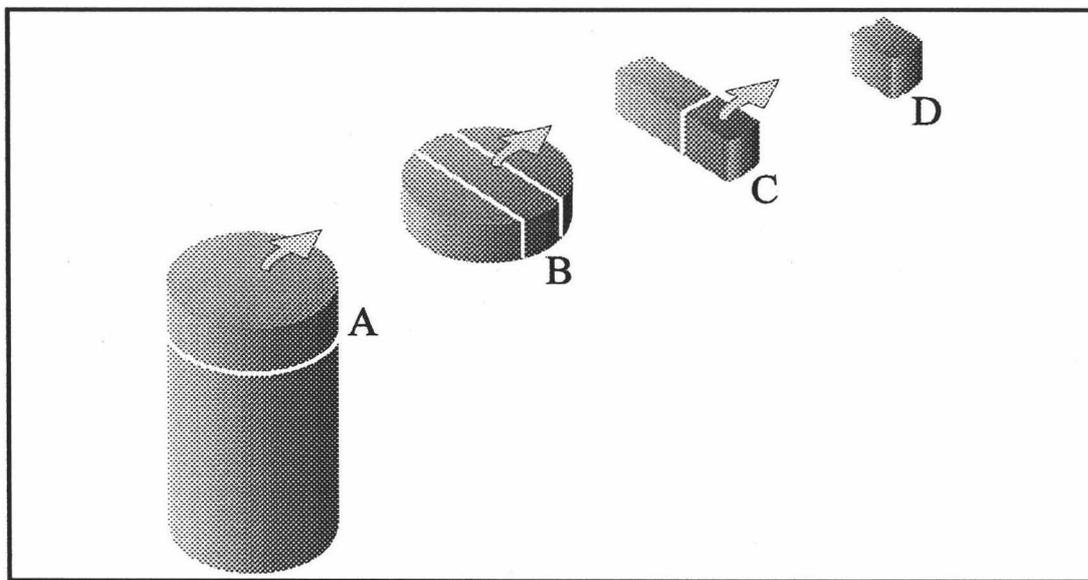


Figura 4.1 Esquema representativo de la obtención de muestras para la visualización mediante microscopía electrónica de barrido. A, fragmento de probeta procedente del ensayo de compresión uniaxial; B, sección obtenido de dicho fragmento; C, sección diametral de la fase B, y D, trozo preparado para ser estudiado.

Paralelamente al estudio de estas muestras (fragmentos de roca biocalcarenita tratados), se han estudiado las morfologías de los diferentes productos objeto de esta tesis doctoral, sin enterferir con el soporte pétreo. Para ello se han depositado gotas de un volumen muy pequeño (aproximadamente  $4\mu\text{l}$ ) sobre la superficie de un portaobjetos. Con esto se pretende analizar las forma típica de cada producto (sin estar incluidos en la roca) para conseguir una mejor identificación de los mismos en el "laberinto" de poros, fisuras y grietas constitutivo de la roca biocalcarenita.

Una vez depositadas las microgotas con los diferentes materiales, se ha procedido a espolvorear una mínima cantidad de polvo de roca (biocalcarenita), con la finalidad de apreciar mas claramente la interacción entre granos y producto. El estudio de los diferentes productos mediante esta última técnica, ha sido precedido de un control exhaustivo de las variables termohigrométricas, para asegurar una correcta polimerización de los diferentes materiales. En todo caso la visualización de los productos se ha realizado como mínimo tres meses después de ser depositados en la superficie del portamuestras.

El aparato utilizado para la visualización y toma de fotografías pertenece al centro de instrumentación científica de la Universidad de Granada (CIC) y ha sido un microscopio

electrónico de barrido marca Zeiss DMS 950, equipado con sistema microanalítico por dispersión de energía marca Link Qx 10000.

## 4.3. RESULTADOS

### 4.3.1 Análisis morfológico textural del material pétreo

Por lo que respecta a las formas observadas en el material pétreo no tratado, nos encontramos con una roca altamente porosa débilmente cementada. La porosidad que se ha constatado, supera en la mayoría de los casos el 20%, existiendo rangos de poros muy variables que oscilan desde 1 a más de 50  $\mu\text{m}$ . En determinados casos se han observado huecos cubiertos por cemento microesparítico; igualmente, se aprecian poros intragranulares localizados en el interior de los bioclastos formando cámaras (Rodríguez Navarro, 1994). En cualquier caso esta porosidad primaria es básicamente intergranular, esto es, entre partículas o fragmentos, y en menor proporción intragranular, localizándose en las cámaras de los bioclastos.

Los bioclastos de esta roca son de carbonato cálcico, conformando el 50 ó 60% de la roca (Sebastián et al., 1990). El tamaño oscila entre 0.3 y 1 mm, observándose en algunos casos tamaños mayores de 5 mm. Como se comentó en el capítulo introductorio, la mayoría de estos pertenecen a distintos tipos de organismos como: algas rojas, foraminíferos, briozoos, equinodermos y lamelibranquios. Los clastos silicatados constituyen no más del 5% del total de la roca, correspondiendo a granos de cuarzo redondeados con tamaños entre 0.1-0.3 mm. Todos están sustentados por una matriz calcítica de tipo micrítico escasa; el cemento es de contacto, apareciendo como una película que tapiza parcialmente la superficie de los clastos.

*Figura 4.3A x B*

### 4.3.2 Tipologías de los productos

Como se comentó en el apartado de metodología uno de los aspectos a desarrollar consistiría en la realización de unas tipologías para cada uno de los productos ensayados. Su finalidad está orientada hacia una fácil identificación de los productos en el contexto de interacción con la piedra, lo que permite entre otros aspectos la detección de este tipo de materiales en actuaciones de restauración pasadas.

La metodología empleada para el control y seguimiento de las morfologías obtenidas con los diferentes tratamientos, queda expuesta en el apartado de metodología de este capítulo.

## Tratamiento 1 (Hidróxido de calcio)

Por lo que respecta a las formas que se han observado para este producto, hay que comentar que en general se generan unos precipitados compactos de espesores variables (figura 4.2A). Estos precipitados están constituidos por pequeños grumos de material consolidante con tamaños del orden de 0.5 a 3  $\mu\text{m}$ ., constituidos a su vez por pequeños cristales de un tamaño de 0.1 a 0.2  $\mu\text{m}$ . El aspecto que presentan estos precipitados es rugoso con gran cantidad de entrantes y salientes; este hecho favorece la aparición de porosidad muy diversa en cuanto a radios. Los huecos que se observan oscilan desde 0.1 a 30  $\mu\text{m}$ . Igualmente, cabe destacar la aparición de pequeñas fisuras y grietas generadas posiblemente por fenómenos de retracción. Por último esta "costra" de material consolidante se presenta con un aspecto débil y poco cohesiva. (Figura 4.3. B D)

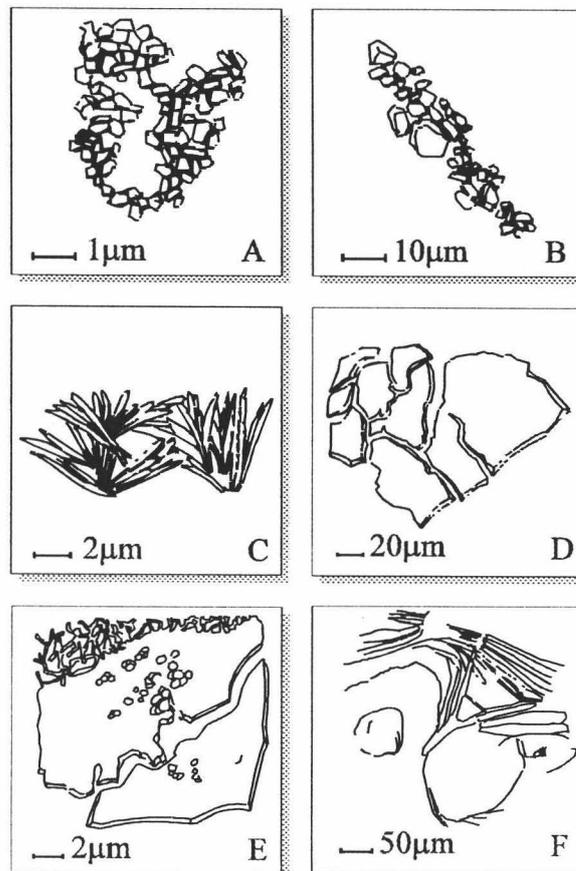
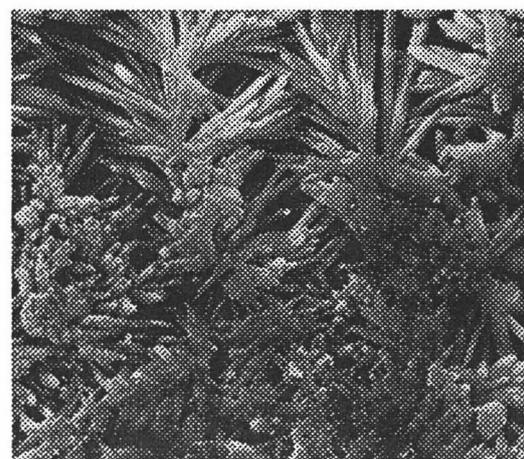
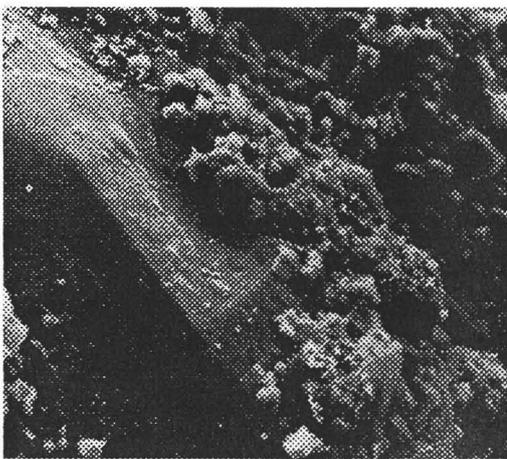
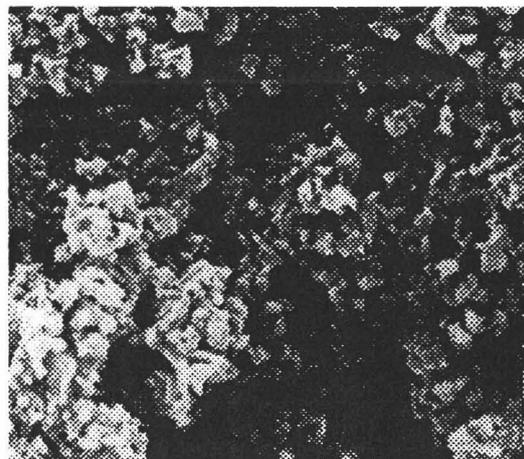
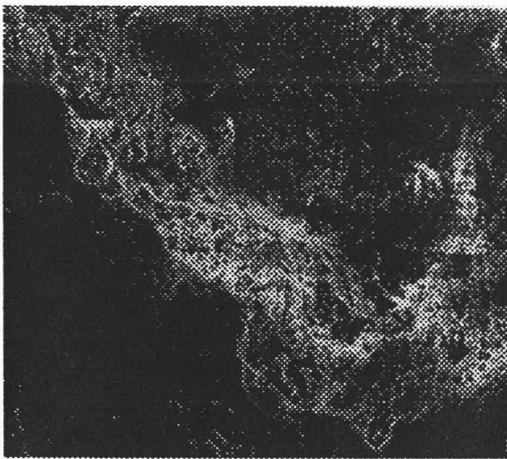
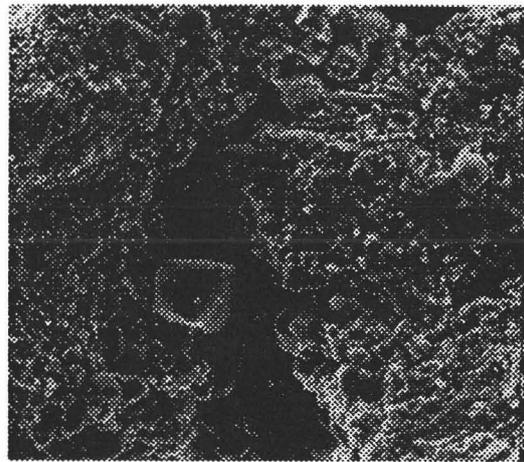
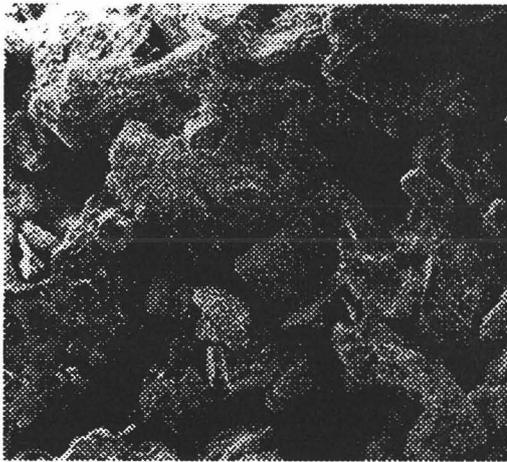
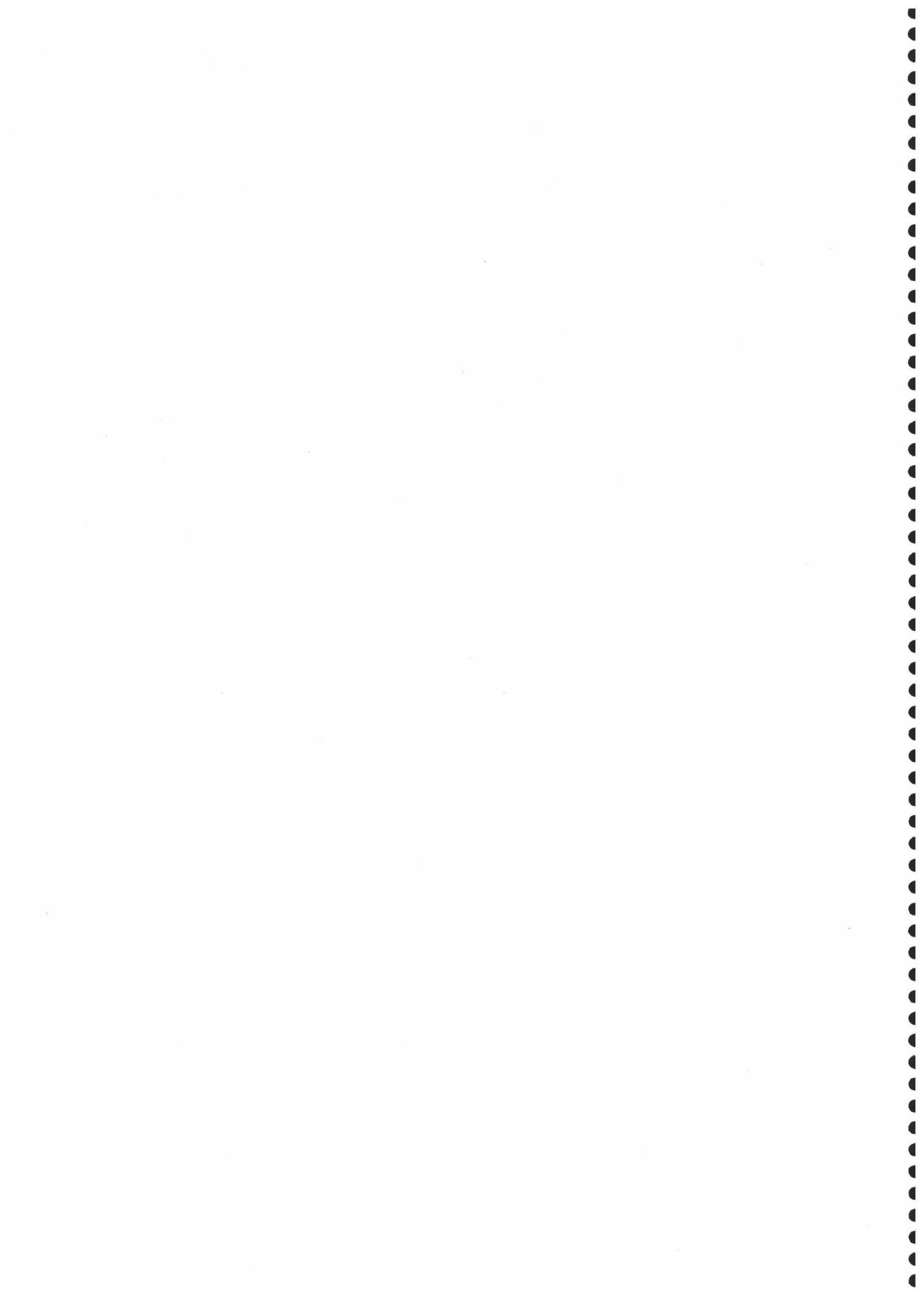


Figura. 4.2 Tipologías más habituales de precipitación y polimerización de los diversos productos ensayados en esta memoria. A-B, hidróxido de calcio; C, hidróxido de bario; D, Wacker OH; E, Dinasytan MTES; F, Rhodorsil H 224.



Jorge Alberto Durán Suárez



## Tratamiento 2. (Hidróxido de bario)

Las formas que se han observado con este tratamiento presentan dos vertientes: por un lado, los depósitos de consolidante a base de hidróxido de bario precipitan como un tapizado de cristales granulares equidimensionales de tamaño muy fino (figura 4.2 B), conformando un paquete medianamente compacto. Este empaquetamiento genera por tanto pocos huecos (al contrario que el caso del hidróxido de calcio.)

La segunda forma observada (figura 4.2 C), está constituida también por un empaquetamiento aparentemente compacto formado por cristales aciculares del material precipitado. Estos cristales se entrecruzan a modo de hojas de palmera, formando incluso una especie de "racimos", y como consecuencia de este precipitado se generan a su vez una serie de huecos muy importantes. Estos poros oscilan en tamaño desde 0.5 hasta 2  $\mu\text{m}$ . (Figura 4.3 D-E)

## Tratamiento 3 (Wacker OH)

Las características morfológicas que presenta este producto una vez precipitado y polimerizado se caracterizan por la presencia de empaquetamientos de espesores variables, formados por placas poligonales de tamaños que oscilan entre 20 a 100  $\mu\text{m}$ . Estas placas sin duda están ocasionadas por fenómenos de retracción (figura 4.2 D) convirtiéndose en bastantes casos en cazoletas. Consecuencia de la retracción se observan grandes fisuras curvilíneas de anchuras diversas (1 a 20  $\mu\text{m}$ ); estas fisuras consiguen el efecto añadido de crear porosidad. Finalmente, comentar que el aspecto que presenta este producto precipitado es de una sustancia amorfa solidificada. 4.4 A-B-C.

## Tratamiento 4 (Dinasytan MTES)

Este producto tiene varias formas de polimerizar, en función de las condiciones de temperatura y humedad relativa. Por ello, cuando se aplicó el producto sobre el portaobjetos, se depositó también una pequeña gota de agua sobre la superficie del producto con la finalidad de observar en que medida modificaba este hecho la forma final. Esto condicionó sin duda la forma de polimerización y, consiguientemente, las formas resultantes.

Hay que destacar en este sentido (figura 4.2 E), que el material que se forma tiene dos aspectos: uno altamente poroso (coincidente con la zona donde se ha depositado agua), generando un retículo a base de pequeños fragmentos en forma de hilos conectados todos entre sí. En la zona próxima a donde se ha producido este tipo de polimerización por efecto del agua, se aprecia una formación de pequeños discos con diámetros aproximados de 0.5  $\mu\text{m}$  sobre la matriz de producto, todos ellos muy próximos, tocándose tangencialmente unos contra otros. Esta morfología se va disipando a medida que hay un alejamiento de la zona de la gota de agua, apareciendo pequeñas fracturas con tamaños de 0.5 a 1  $\mu\text{m}$ . Desde la zona de fracturas en adelante, el producto se presenta compacto, aunque con un espesor fino.

La morfología de este protectivo se podría sintetizar en tres vertientes: un retículo muy poroso con rangos que oscilan desde 0.1 hasta casi 1  $\mu\text{m}$ . Este retículo se observa fuertemente entrelazado cuando hay una presencia importantísima de humedad. (este fenómeno puede ser consecuencia de la rápida o excesiva velocidad de polimerización que induce el agua). Así mismo, y a consecuencia de la hidrorrepelencia del monómero siliconado se forman esos huecos por los que ha penetrado el agua. *Figura E4*

La segunda forma está condicionada por una menor presencia de agua y la polimerización da lugar a pequeños discos de polímero (como si quisieran emerger de una matriz mas compacta). La morfología se manifiesta con una aparición moderada de humedad, tratándose de una capa fina pero muy cubriente

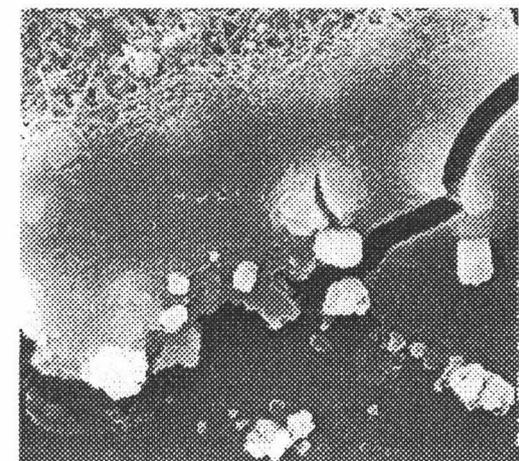
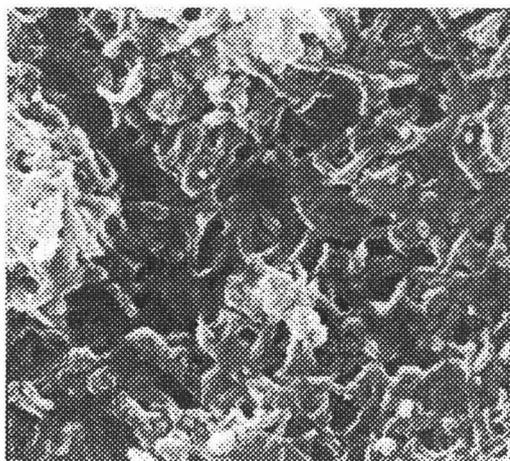
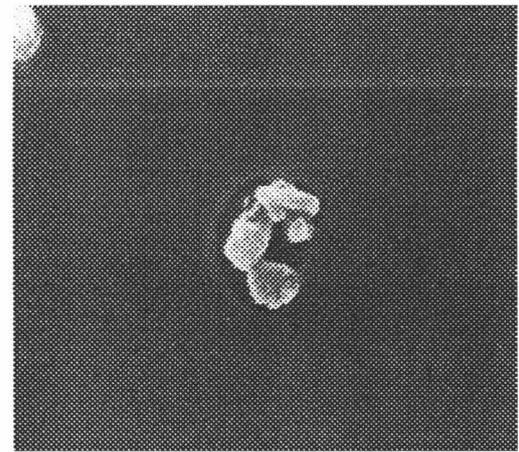
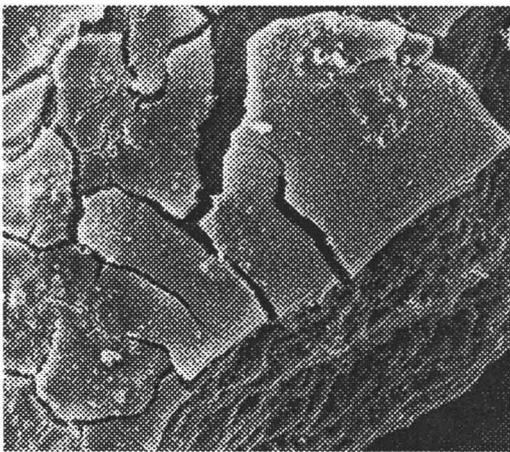
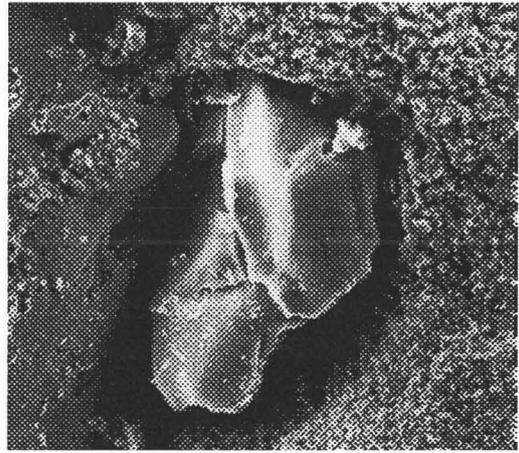
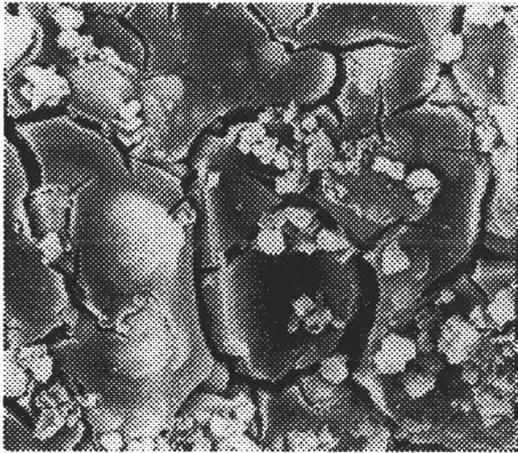
La alta sensibilidad de este producto al agua queda constatada además en la figura número ~~4.4~~ *4.4* donde se observan sobre la película de polímero varios granitos de roca molida (tamaños del orden de 1  $\mu\text{m}$ ). Estos granitos al ser depositados sobre el portaobjetos han incorporado humedad, formándose a continuación una elipse en torno a ellos. Paralelamente se han encontrado en las rocas tratadas morfologías que indican la polimerización del producto con mayor aporte de humedad (*figura ???????*), concretamente, en esta fotografía se pueden apreciar dos granos minerales constitutivos de la calcarenita bioclástica, que están entrelazados por una cantidad apreciable de polímero. La polimerización del producto presenta formas de hilillos, pero sobre todo, aparecen pequeños discos de diámetros variables (dominan los diámetros de 0.5  $\mu\text{m}$ , aunque aparecen ocasionalmente algunos de 4  $\mu\text{m}$ ), los unos sobre los otros formando una estructura porosa. El poder de cubrición de este producto es muy bueno, ya que recubre finamente a los granitos molidos de roca depositados en la superficie del portaobjetos. *Figura 4.4 E-F - 4.5 A-B-C*

### Tratamiento 5 (Rhodorsil H 224)

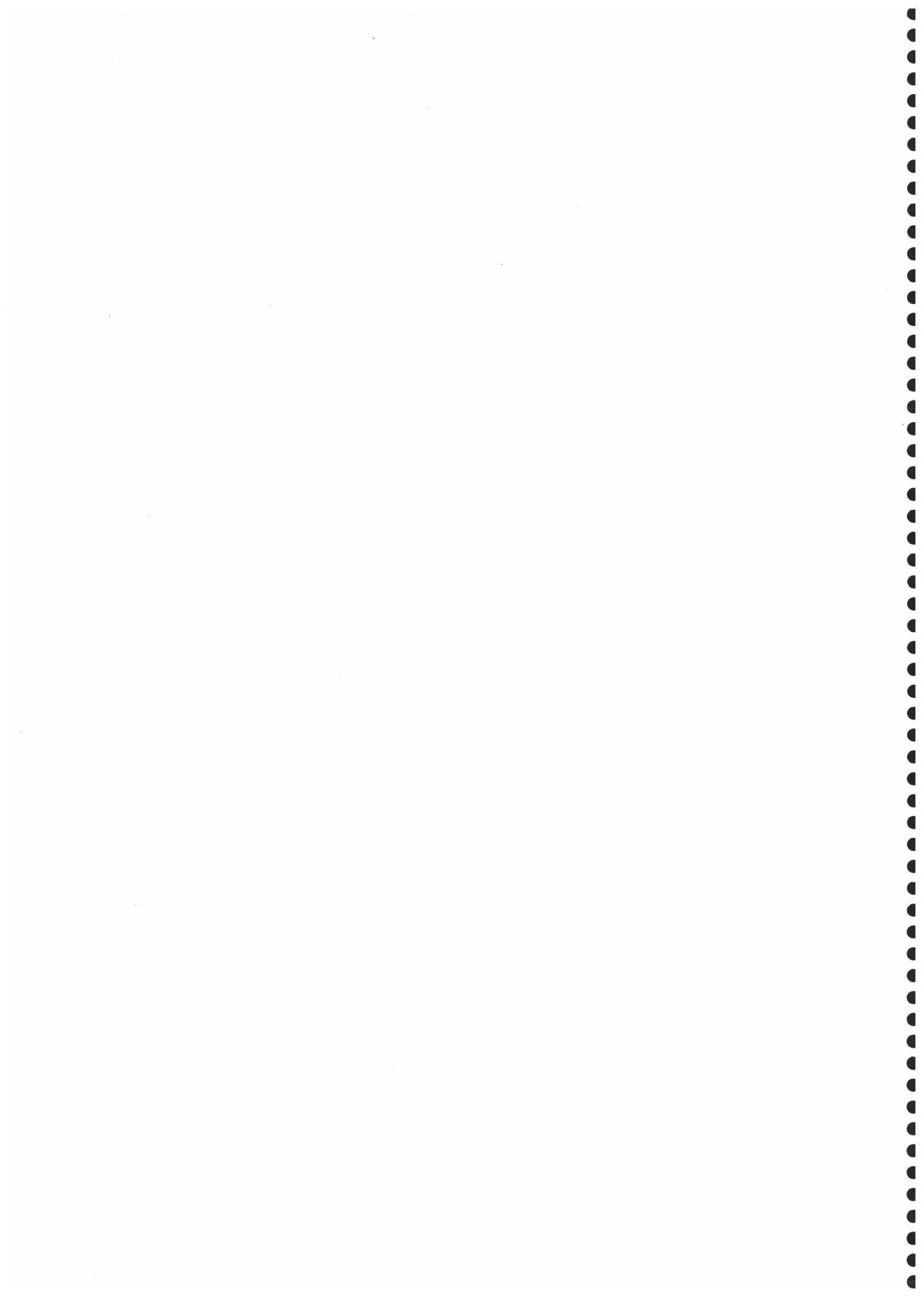
El aspecto que ofrece este producto (figura 4.2 F) consiste en una capa continua y homogénea con un aspecto resinoso. Parece poseer gran flexibilidad dado que existen pliegues y no fracturas en las zonas anexas a los granos de roca. Cuando aparecen las escasas fracturas, éstas tienen las caras de fractura perfectas, como si se hubiera realizado con un objeto cortante (estas fracturas se asemejan a las que se podrían realizar cortando un trozo de gelatina). Por lo que respecta al poder cubriente de este producto, cubre de una forma muy homogénea, formando una película con un espesor considerable, aunque naturalmente esto es consecuencia de la elevada concentración utilizada (25%).

### Tratamiento 6 (Rhodorsil RC-80)

Morfologicamente este producto tiene un gran parecido con el consolidante Wacker OH, aunque naturalmente la presencia del polisiloxano condiciona que tenga connotaciones diferentes en función de la cantidad de agua con la que polimeriza.



Jorge Alberto Durán Suárez



Parte del producto (figura 4.3 G) está constituida por una serie de grandes placas que permiten la aparición de fracturas con tamaños del orden de 10 a 20  $\mu\text{m}$ . Estas placas sin duda son consecuencia del consolidante (silicato de etilo) que incorpora este compuesto. Es en las zonas adyacentes a la aparición de las placas, donde se puede observar un determinado aspecto resinoso (consecuencia del oligómero) en una zona más homogénea.

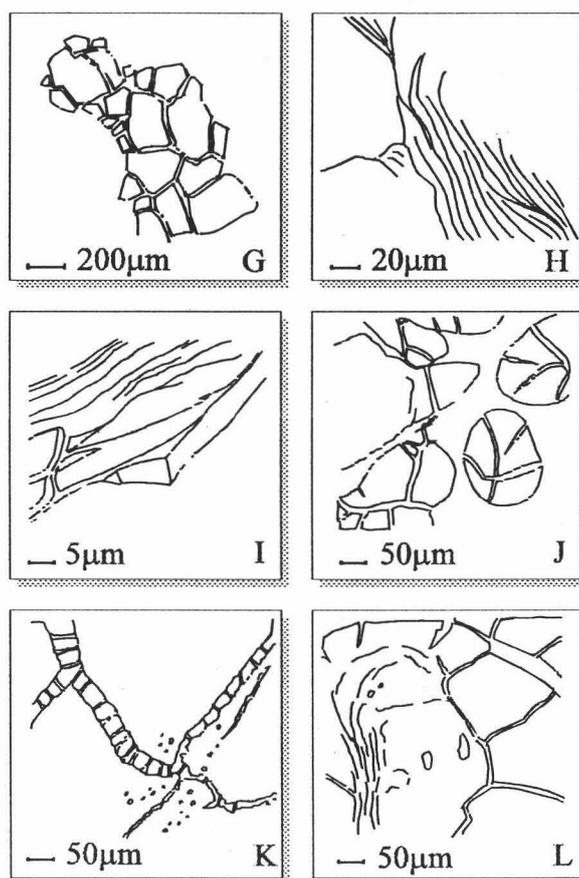


Figura. 4.3 Tipologías más habituales de precipitación y polimerización de los diversos productos ensayados en esta memoria. G, Rhodorsil RC-80; H, Paraloid B-72; Y, Rhodopas B; J, Mezcla acril-silicónica; K, Mezcla vinyl-silicónica; L, Mezcla acril-vinil-silicónica.

Se han constatado otras variantes cuyas morfologías oscilan en función de la presencia de humedad a la hora de polimerizar. Por consiguiente para humedades relativas normales (40%), el producto solidifica de forma compacta, creando unas pequeñas hoquedades elipsoidales ciegas, con tamaños aproximados de 40  $\mu\text{m}$ . Paralelamente se forman algunos huecos tapizados en su interior que si generan por lo constatado porosidad interconectada. Estos poros tienen tamaños de 45 ó 50  $\mu\text{m}$ .

Contrariamente a estos casos, cuando hay una presencia desmesurada de humedad (100%), el producto se vuelve altamente poroso en algunas zonas, mientras que por lo general domina la formación de micro esferas con diámetros en torno a 10  $\mu\text{m}$ . Este fenómeno, es consecuencia de los radicales hidrófugos del polisiloxano.

El poder cubriente de este compuesto es bastante aceptable, dejando una capa fina de protectorio sobre los granos de la roca.

### **Tratamiento 7 (Paraloid B-72)**

La forma constatada de este producto es muy clara (figura 4.3 H), las películas que se forman con el Paraloid B-72, presentan un aspecto de porosidad muy escasa. Paralelamente, el polímero una vez solidificado permite ver una estructura flexible, que se amolda perfectamente a la superficie de los granos minerales que recubre, llegando a unir fisuras intergranulares de más de 100  $\mu\text{m}$ . El depósito de polímero en estas fisuras, aparece en bastantes casos con la presencia de estrías, que recorren de forma paralela el sentido de la fisura, consecuencia de las tensiones sufridas durante el proceso de evaporación del disolvente y de secado.

El poder cubriente de este producto es muy fuerte, sin penetrar demasiado a través de poros de pequeño diámetro.

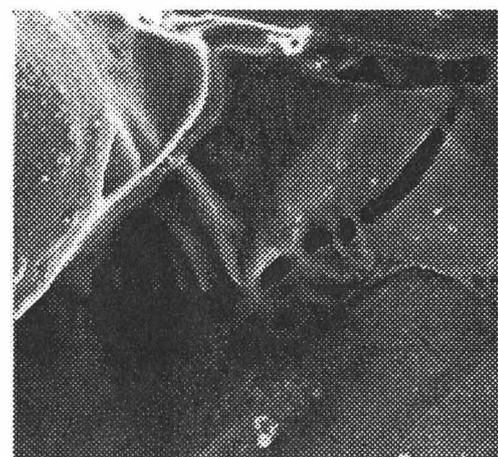
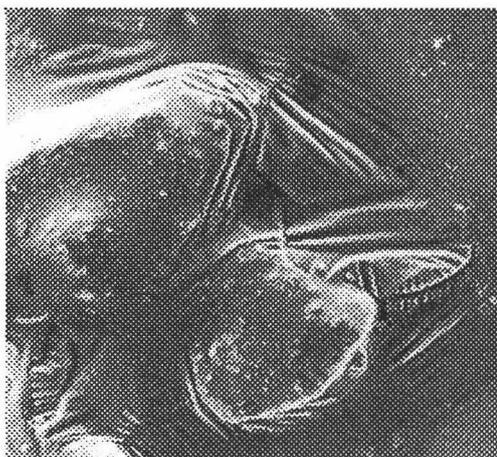
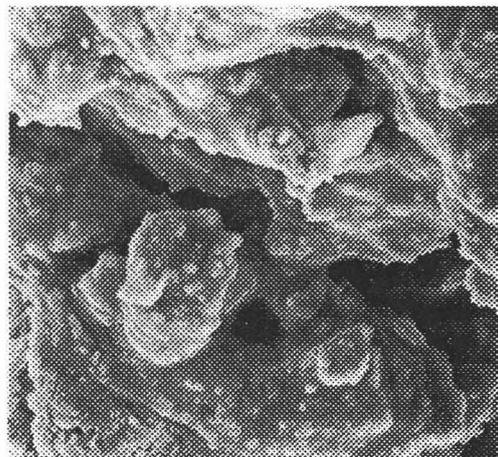
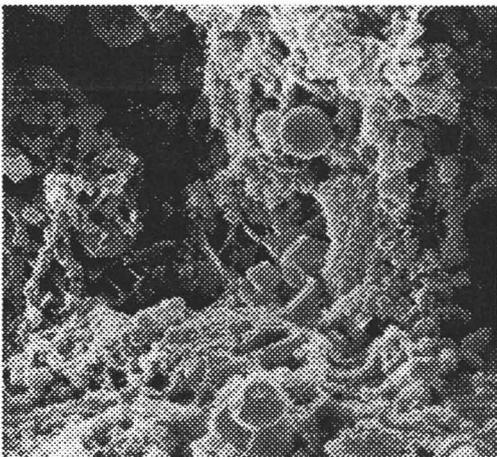
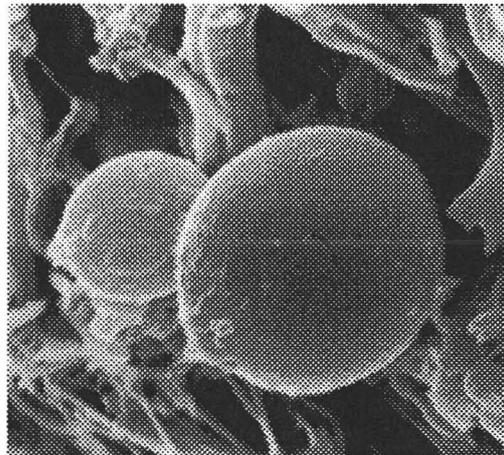
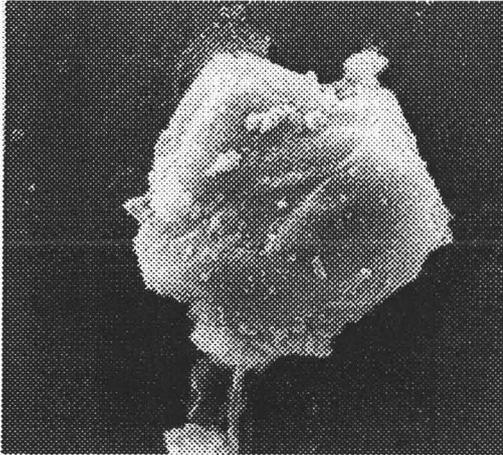
### **Tratamiento 8 (Rhodopas B)**

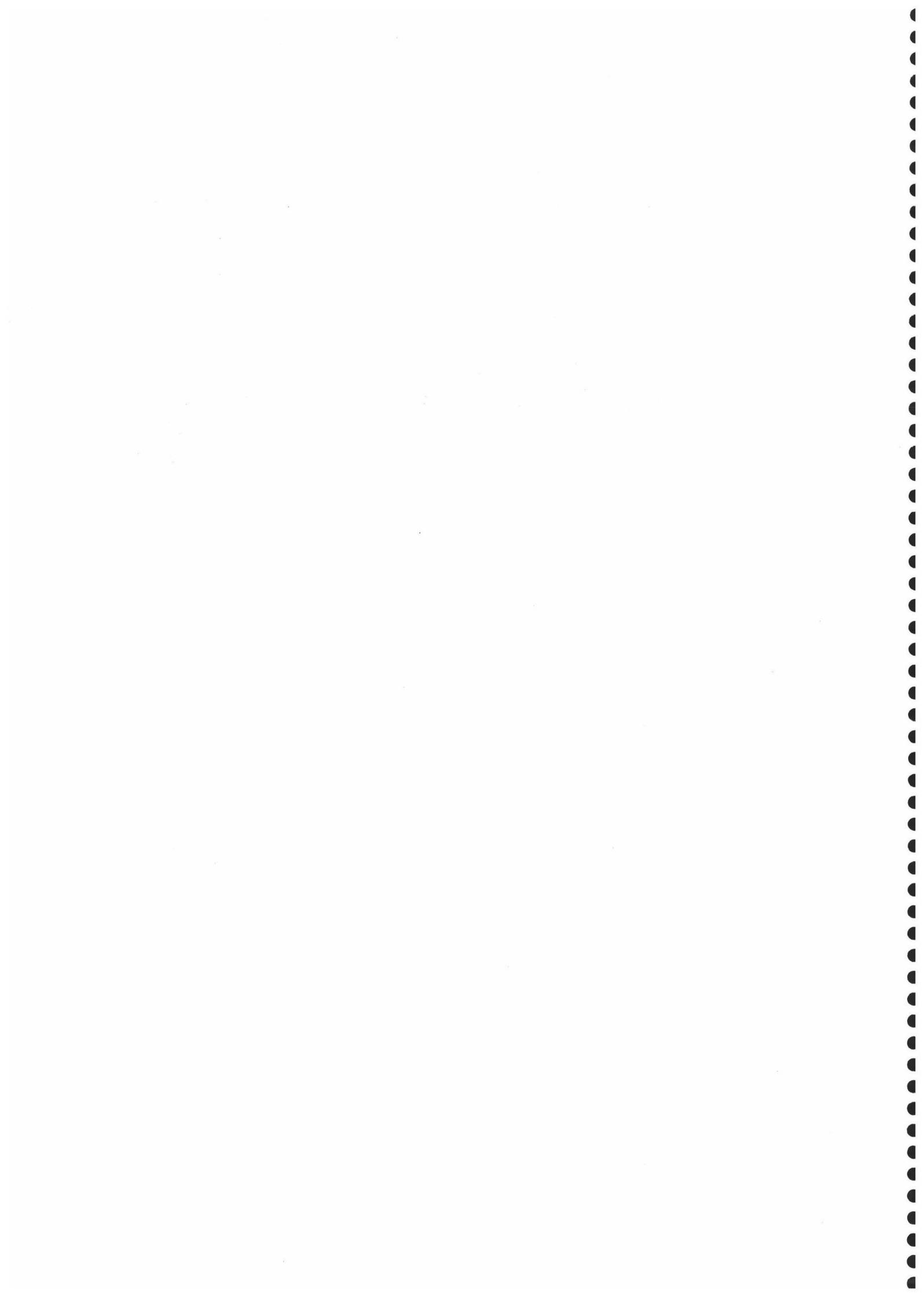
Tipológicamente la forma que presenta el acetato de polivinilo Rhodopas B, posee un elevado paralelismo con la de la resina acrílica (figura 4.3 I). En concentraciones como las empleadas en esta memoria de investigación (20%) la película que se forma posee un espesor análogo al de producto Paraloid B-72; concretamente tiene un espesor de aproximadamente 5  $\mu\text{m}$ . El aspecto de esta película es menos elástica que en el caso anterior, observándose una rigidez importante, con cierta tendencia a fracturarse en algunos casos. Comparando esta resina y la acrílica, mientras que aquella se caracteriza ópticamente por la elasticidad, esta por el contrario se presenta como más "vitrea".

Por lo que respecta a la interacción del producto con los minerales, cabría decir que recubre muy bien a estos sin llegar a penetrar prácticamente nada; la resina se adapta a las formas generales del grano, sin llegar a introducirse por huecos excesivamente tortuosos.

### **Tratamiento 9 (Rhodorsil RC 80 y Paraloid B-72)**

La forma característica de esta mezcla es la siguiente: una película medianamente homogénea de fondo y una serie de grumos a modo de isletas elipsoidales con tamaños variables, pero con espesores o dimensiones del orden de 200 a 300  $\mu\text{m}$  (figura 4.3 J). En estas





isletas que sobresalen de la película general de producto, aparecen además fracturas (posiblemente de retracción) perfectamente definidas, con anchuras casi siempre de 5 a 10  $\mu\text{m}$ . Hay que destacar que las fracturas localizadas en estos puntos se atenúan a medida que se aproximan al borde de los grumos, llegando a desaparecer en bastantes casos a medida que profundizan en la "matriz". Conviene resaltar los pliegues existentes entre grumo y grumo, que no llegan a provocar fractura; estos pliegues guardan un gran paralelismo con los observados en el caso de la resina acrílica Paraloid B-72.

Parece que este producto no llega a mezclarse íntimamente, apareciendo microzonas caracterizadas por tener comportamientos muy similares a los observados cuando los productos actúan independientemente. En cualquier caso, aunque se observen estas peculiaridades, hay una morfología propia de la mezcla acrílica-silicónica, destacando una mayor elasticidad que el caso exclusivo de la resina silicónica, (por el aporte de la acrílica) y naturalmente, una importante mejoría en cuanto a hidrofobicidad se refiere, (por la presencia del oligómero siloxano).

En relación a la cobertura que ejerce este producto con los diferentes granos de la roca, comentar que se observa un gran poder de consolidación de los mismos.

### **Tratamiento 10 (Rhodorsil RC-80 y Rhodopas B)**

Contrariamente a lo ocurrido con el producto anterior, la morfología de este (figura 4.3 K) no presenta grumos a modo de isletas. En esta mezcla aparece una masa de producto bastante continua, aunque con una gran cantidad de poros. Es la propia matriz del producto la que aparece craquelada, con porciones de polímero bastante considerables (200  $\mu\text{m}$  aproximadamente). Cabe destacar en esta matriz dos aspectos importantes: el primero corresponde a la gran cantidad de poros que se observan, con tamaños que oscilan desde 0.1 a 20  $\mu\text{m}$ , el segundo es que todos los craquelados se sustentan entre sí mediante un sistema de pequeños hilos de polímero que adhieren una placa a la otra.

El aspecto general de esta segunda mezcla es el de una mayor rigidez que en el caso anterior. El poder de cobertura de esta mezcla es similar a la anterior.

### **Tratamiento 11 (Rhodorsil RC-80, Paraloid B-72 y Rhodopas B)**

El último producto lo constituye esta mezcla, cuya morfología típica (figura 4.3 L) es la de una matriz de polímero más o menos craquelada, con tamaño de fracturas de aproximadamente 10 a 20  $\mu\text{m}$ . Hay que destacar que se observa también la aparición de porosidad sobre el producto, y la aparición de hilos de polímero que unen los craquelados.

Por lo general, parece poseer una mayor flexibilidad que el tratamiento anterior, aunque sin llegar a la flexibilidad de la mezcla acríl-silicónica. El poder de cubrición de este compuesto es algo más suave que en el caso de la mezcla anterior, observándose por el contrario una gran solidez en cuanto a la adhesión intergranular.

### 4.3.3 Interacción de los tratamientos con la roca

Los tratamientos inorgánicos (hidróxido de calcio y de bario) poseen una escasa o nula penetrabilidad, los rangos constatados pueden ser del orden de 200 a 300  $\mu\text{m}$ . Los residuos que se obtienen están faltos de consistencia, y no se ha observado que el poder de adhesión sea importante. Las capas depositadas, presentan una gran porosidad lo que debe de facilitar inequívocamente una buena permeabilidad al vapor de agua.

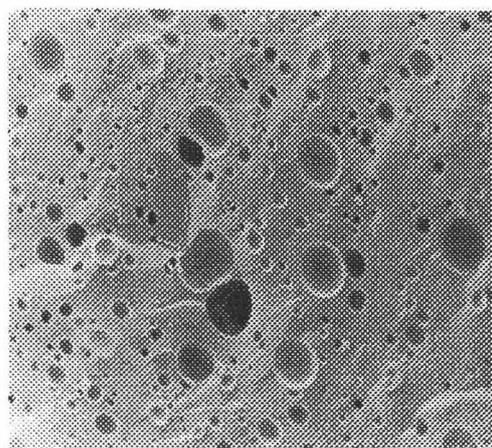
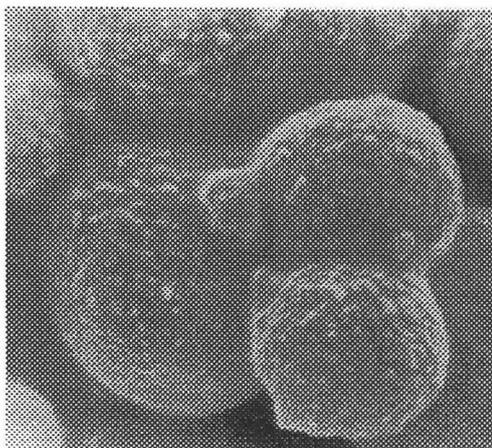
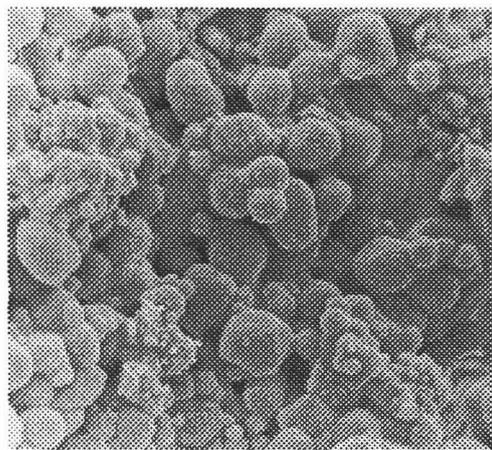
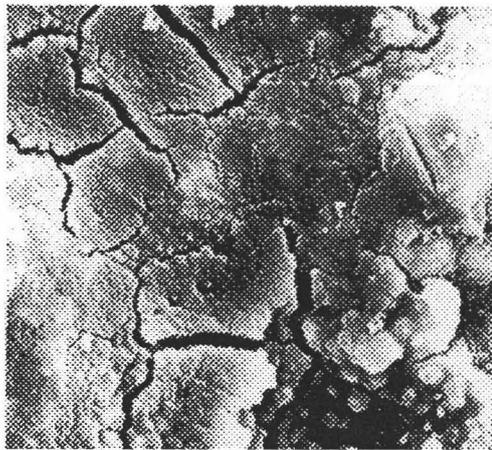
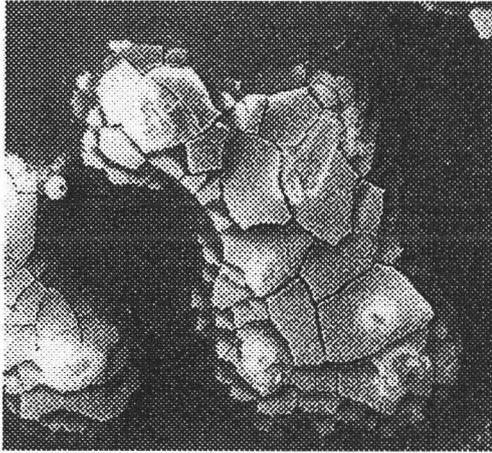
La penetrabilidad del silicato de etilo (Wacker OH) es generalizada en toda la muestra observada (10 ó 12 mm), aunque, se ha podido constatar una disminución porcentual desde la superficie hacia el interior de la probeta. La acción que ejerce este producto sobre la roca por lo que respecta al sistema poroso es bastante adecuada (Alcalde et al, 1990), dado que rellena poros comprendidos entre 3 y 100  $\mu\text{m}$ . El precipitado de consolidante presenta además una gran cantidad de fisuras y pequeñas grietas que deben de permitir una transferencia del vapor de agua aceptable. El aspecto de la roca tratada bajo el microscopio electrónico es compacto, pero poroso.

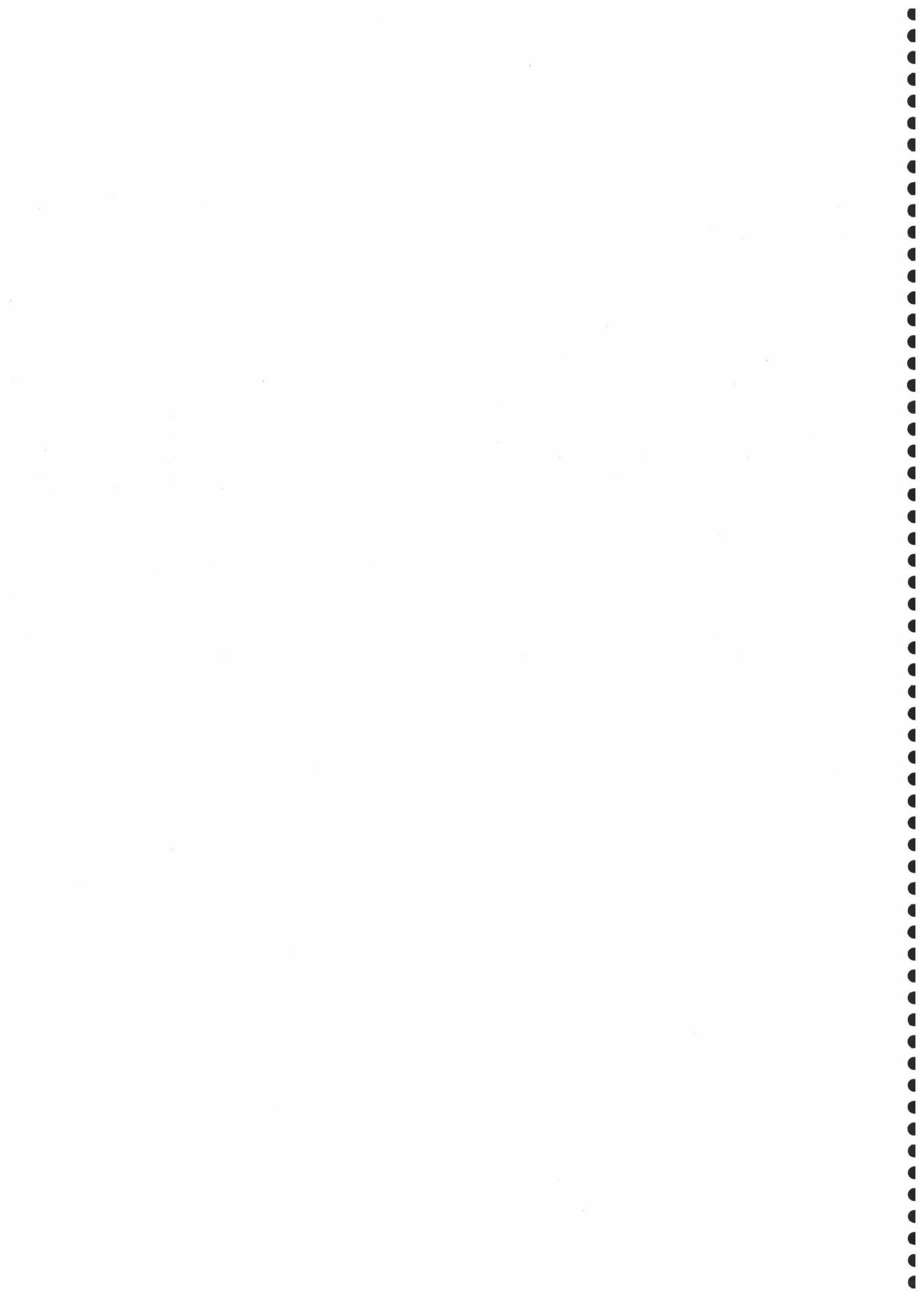
En relación al monómero siliconado Dinasytan MTES, conviene destacar que posee una profundidad de penetración muy buena (toda la muestra analizada). Su localización en el interior de la piedra es dificultosa, dado que aparece depositado como una película muy fina (0.3  $\mu\text{m}$  aproximadamente) sobre la mayoría de los clastos y cemento. Su actuación no es como el resto de los productos observados, sino que lo que hace en vez de rellenar poros, es recubrirlos de la capa protectora anteriormente mencionada. El producto se ha constatado en poros con diámetros menores a 1  $\mu\text{m}$ .

El tratamiento efectuado con el oligómero siliconado Rhodorsil H 224, penetra en toda la muestra estudiada, sin que se observe disminución de materia a medida que se profundiza en la probeta. Hay un relleno de poros que oscila desde diámetros de 1  $\mu\text{m}$ ; igualmente, hay una cubrición muy homogénea de todos los granos y clastos de la roca.

La resina silicónica Rhodorsil RC-80, aparece depositada a lo largo de toda la probeta sin que haya anotado alguna disminución en cuanto a la cantidad de materia activa precipitada. Hay restos de material consolidante-protector en poros desde 3  $\mu\text{m}$ ; éstos poseen gran cantidad de grietas y microfracturas. En general se observa una cantidad apreciable de producto depositado (Hammecker et al, 1992).

La resina acrílica Paraloid B-72, posee una escasa penetrabilidad (Tabaso y Santamaría, 1985), por lo que se ha podido constatar no se han registrado casos que excedan





profundidades de 5 ó 6 mm. El depósito de polímero solidificado queda por lo general en superficie, consolidando fuertemente una pequeña zona de la roca. Se ha observado el importante relleno de poros mayores a  $150\ \mu\text{m}$  que se produce con este producto; el aspecto que presentan una vez consolidados es como de un "plastificado" exento de porosidad, ocluyendo totalmente a estos capilares.. Igualmente no se han constatado poros, grietas o fisuras con tamaños menores a  $20\ \mu\text{m}$ , en las que haya entrado el consolidante.

La transición desde la zona consolidada hacia la no consolidada se produce de forma brusca, es decir llegado un momento desaparecen todos los restos de producto, aunque, si podría existir una disminución ligeramente gradual dentro de la zona tratada. Hay que hacer notar que independientemente de la oclusión que se observa, existen zonas de adhesión intergranular con gran flexibilidad, es decir el residuo no se observa como una resina frágil y rígida. Por último, en zonas próximas a la superficie se ha detectado una fina película de producto que recubre gran parte de los clastos.

La resina vinílica Rhodopas B, presenta una penetrabilidad inferior a la acrílica Paraloid B 72, siendo de 2 a 3 mm. Este hecho, constatado en el contexto de esta memoria de investigación no parece un obstáculo para encontrar ejemplos aceptables de consolidación en determinadas condiciones de temperatura y humedad relativa controladas (Bilinski y Penkala, 1978). El relleno de poros que se produce en superficie es total, sobre todo en aquellos con tamaños superiores a  $100\ \mu\text{m}$ . Hay una capa que recubre los clastos de la roca con un aspecto enormemente rígido, este recubrimiento es casi "selectivo", dado que se deposita en zonas amplias, y sin embargo, no consolida la matriz calcítica. Los cambios de la zona tratada a la no tratada son igualmente muy bruscos.

El siguiente producto, sería la mezcla acril-silicónica. La penetrabilidad en la muestra estudiada es total, observándose sin embargo una disminución gradual de la cantidad de producto desde el exterior de la muestra hacia el interior. El relleno de los poros se manifiesta de dos formas, la primera consistiría en un relleno compacto de poros con tamaños desde 25 hasta  $500\ \mu\text{m}$ , este tapizado se localiza próximo a la superficie de la muestra, presentando un aspecto ciertamente rígido. A medida que se penetra hacia el interior de la probeta el producto se deposita también en poros de 3 hasta  $20\ \mu\text{m}$ , presentándose asociado a una capa muy fina, un "film" posiblemente de producto hidrófobo que cubre gran parte de los clastos.

La mezcla vinil-silicónica, posee una profundidad alta, toda la muestra estudiada, sin embargo, la transición gradual de pérdida de materia activa desde la superficie hacia el interior de la piedra se produce a mi juicio de una forma más brusca. El relleno de la porosidad comprende poros con diámetros desde  $10\ \mu\text{m}$ , hasta  $100\ \mu\text{m}$ . En la zona interna de la muestra analizada aparece una capa de aproximadamente  $1\ \mu\text{m}$ , que cubre los granos y clastos adaptándose perfectamente a la superficie de los mismos y con un aspecto fuertemente rígido, sin llegar a penetrar a través de capilares menores a  $10\ \mu\text{m}$ . Igualmente se ha constatado que en el relleno de los poros y en la adhesión de fragmentos sueltos, el residuo consolidante siempre forma pequeñas grietas y fracturas que permiten que la roca no quede totalmente sellada.

El último producto (mezcla acril-vinil-silicónica) que constituye este grupo, posee una penetrabilidad bajo mi punto de vista mayor que el caso anterior y similar a la mezcla acril-silicónica, es decir rellena totalmente la muestra estudiada. Paralelamente, he podido constatar una transición gradual de materia activa desde la superficie hacia el interior de la probeta, no tan acusada como el caso de la mezcla vinil-silicónica. Así mismo el aspecto de esta mezcla es más flexible que la anterior. Hay una precipitación de producto en poros con diámetros desde 5 hasta 100  $\mu\text{m}$ , y una buena adhesión intergranular. Paralelamente al aspecto menos rígido que se observa con este producto, existe también la formación de cantidad de pequeños poros y microfracturas.

## 4.4. DISCUSION Y CONCLUSIONES

Una de las conclusiones parciales que pueden obtenerse de los datos expuestos en este capítulo es que los distintos tratamientos pueden agruparse en tres grandes apartados en función de su interacción con la roca y fundamentalmente, de su grado de penetrabilidad:

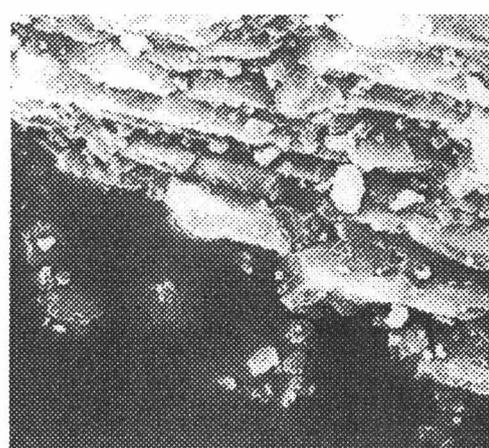
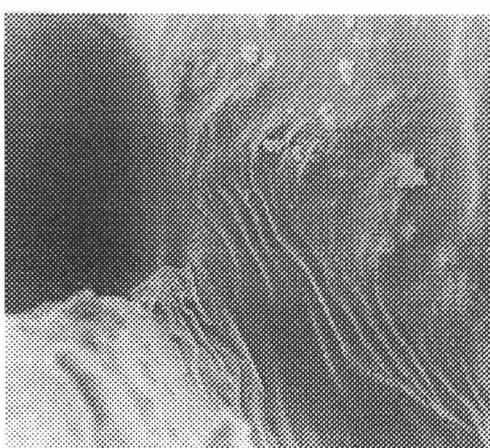
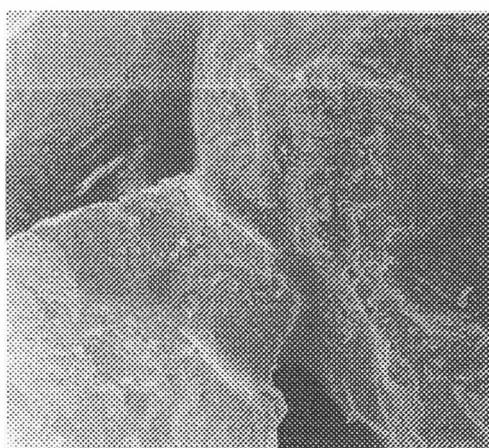
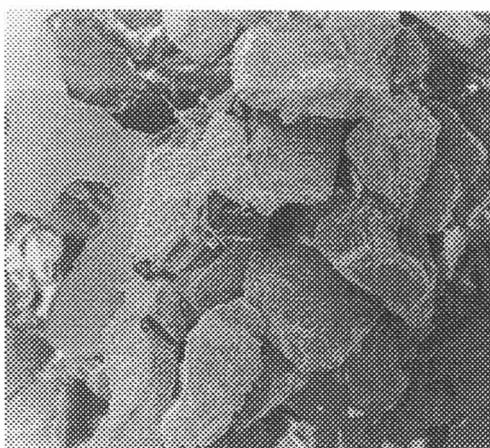
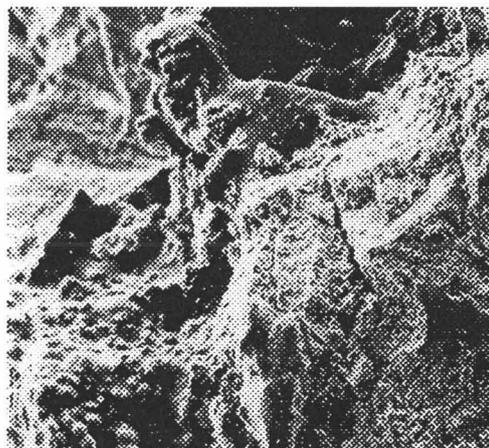
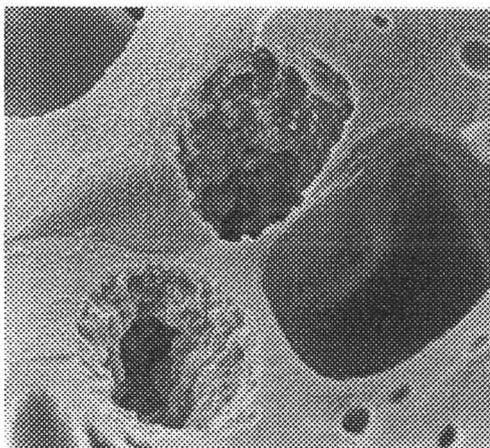
1- Mala o nula penetrabilidad, cuando no se observa producto hacia el interior de la muestra de roca.

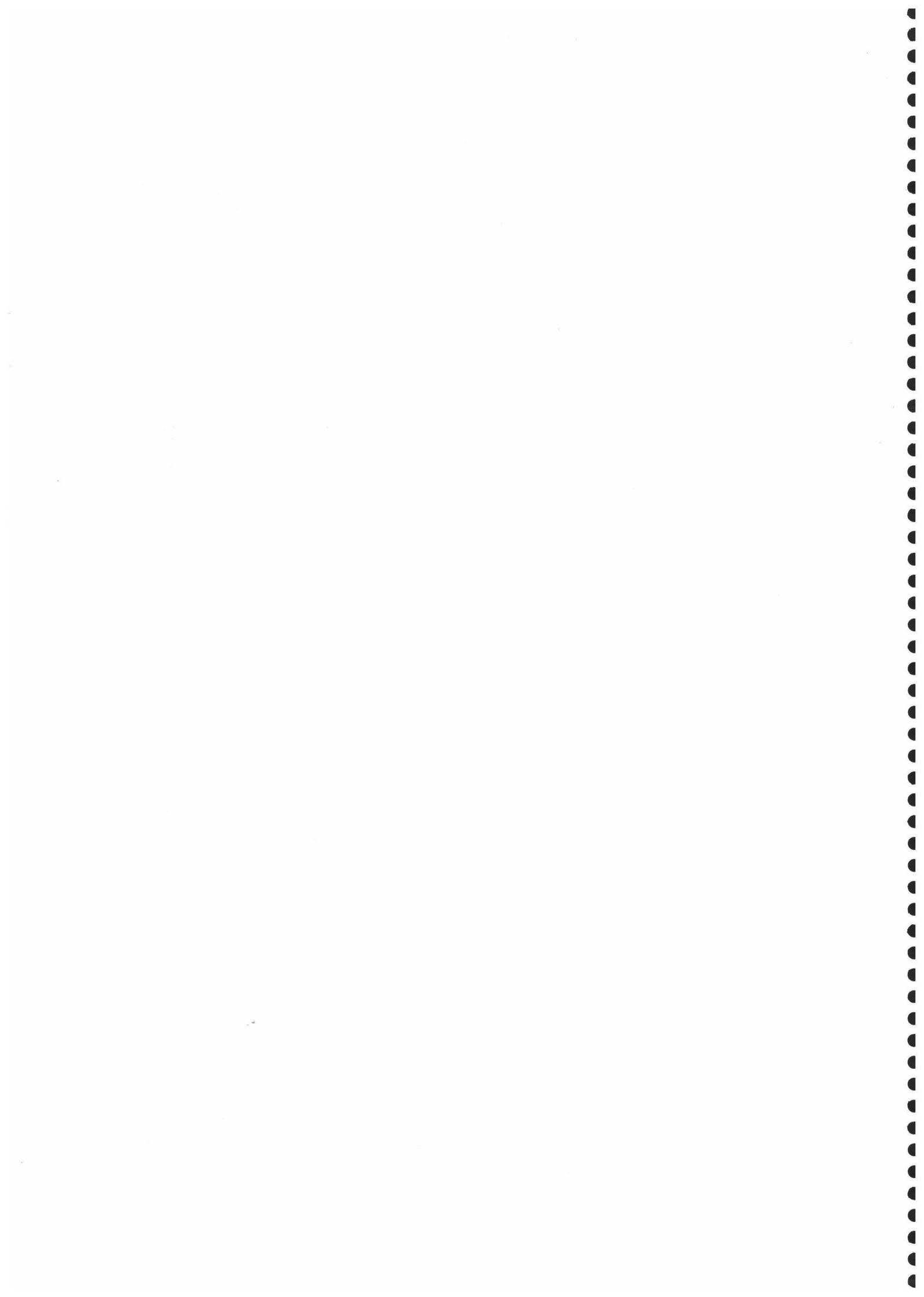
2- Penetrabilidad moderada.

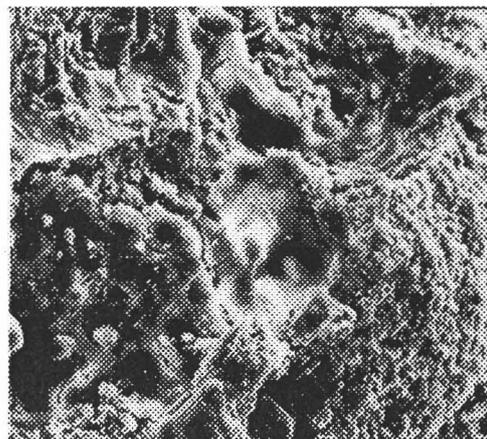
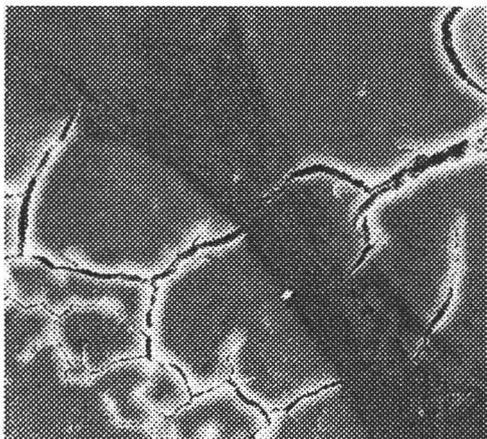
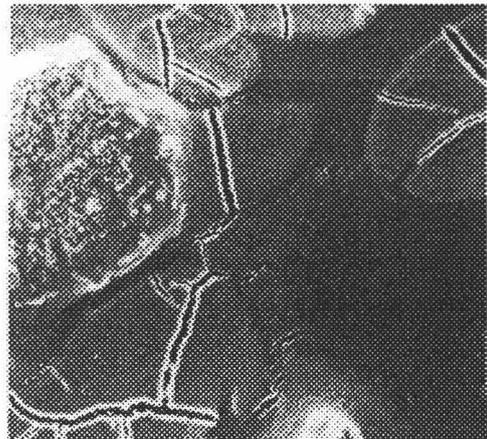
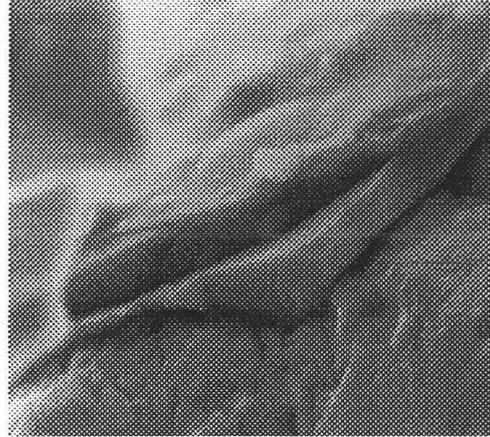
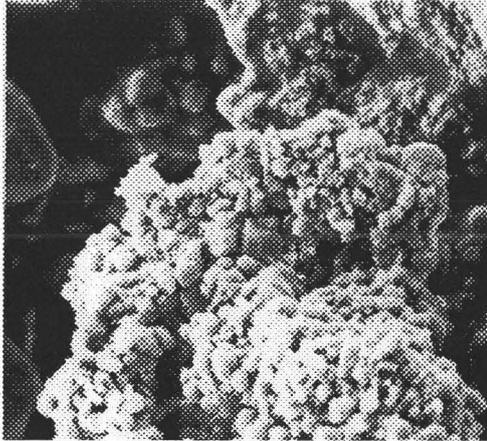
3- Buena penetrabilidad, para productos cuya difusión hacia el interior ha sido completa en la probeta analizada.

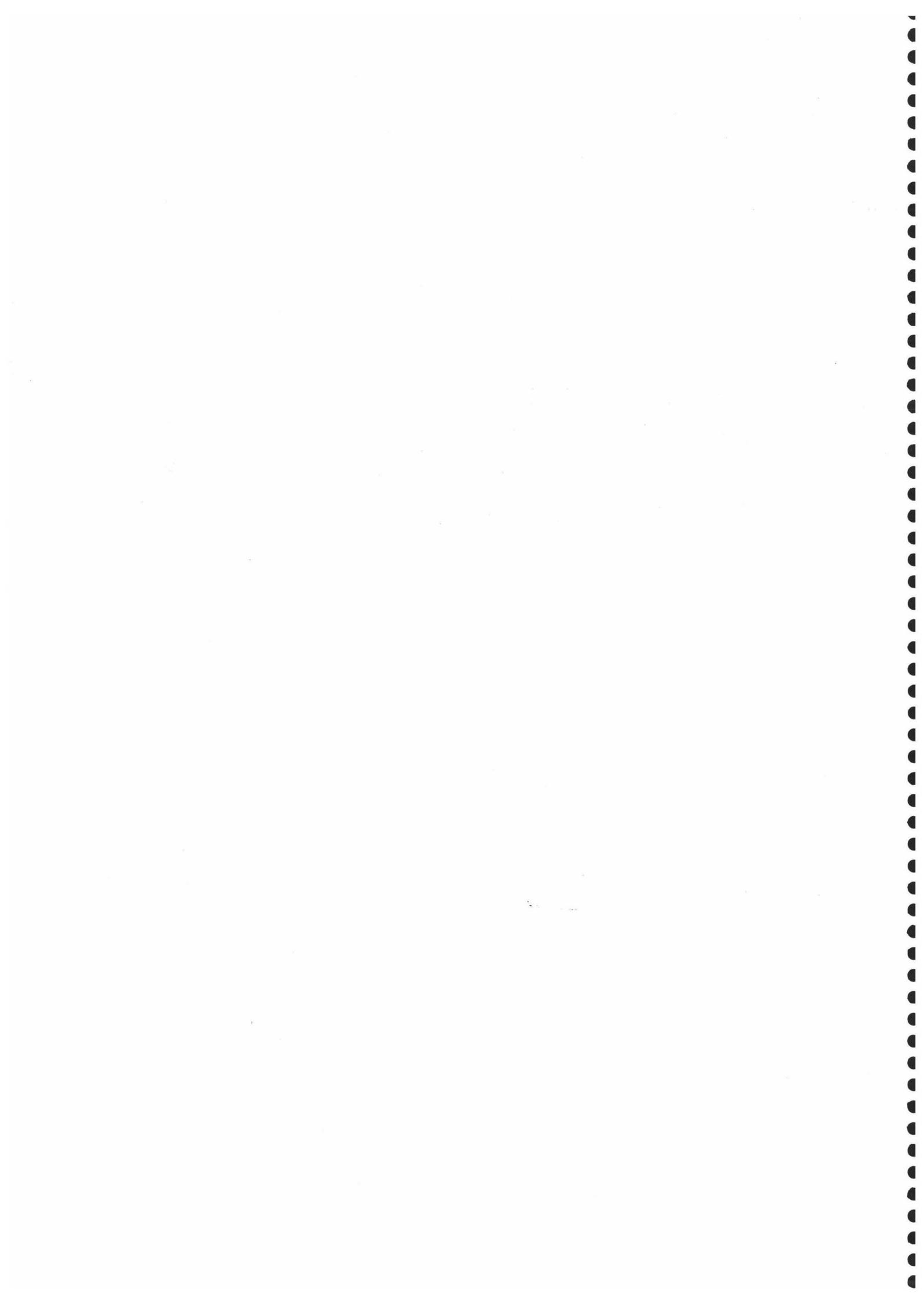
En cualquier caso, este método de evaluación de la profundidad de penetración de los productos tiene errores como cualquier otro, y por tanto, conviene comparar estos resultados con los obtenidos por ejemplo con el ensayo realizado mediante la medición del ángulo de contacto a una sección transversal de las probetas tratadas.

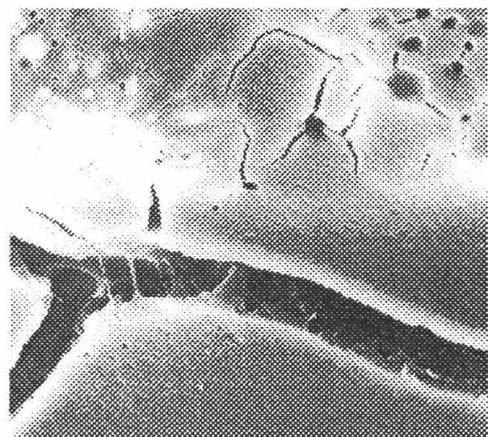
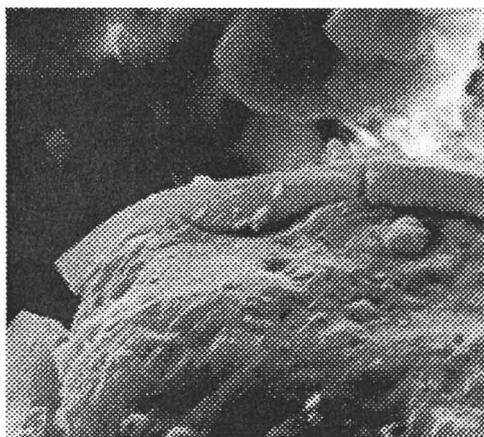
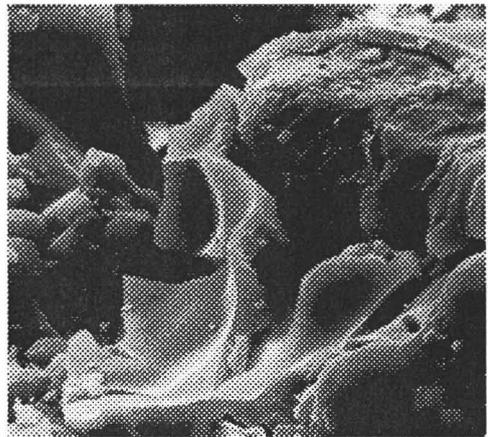
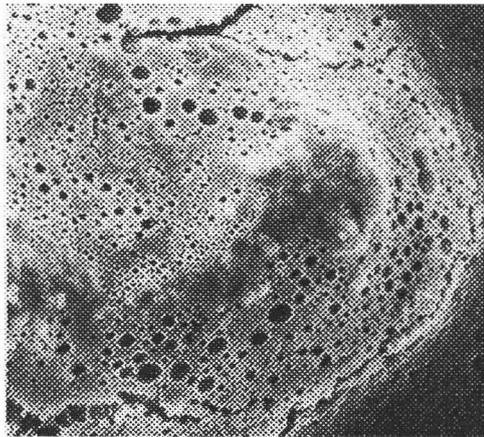
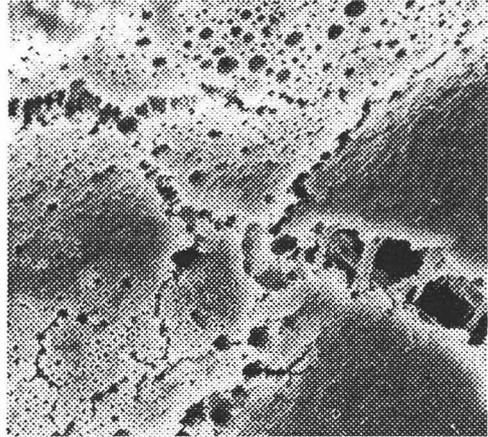
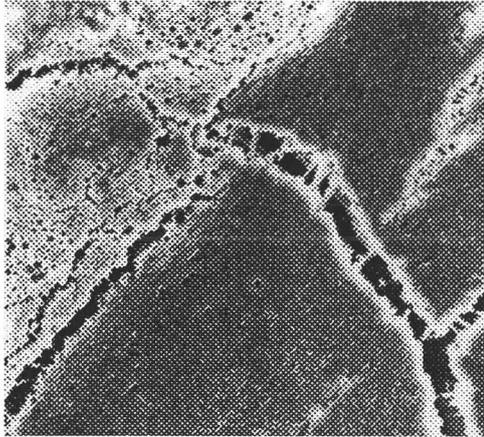
El primero de estos grupos estaría constituido por los tratamientos inorgánicos (Hidróxido de calcio y bario), y por los consolidantes orgánicos (resina acrílica y resina vinílica). En este sentido, los dos primeros quedan en todos los casos depositados sobre la superficie de la roca, formando una costra de espesor variable, pero que en ninguna circunstancia cumplen los requisitos mínimos exigibles a un consolidante. Bien es cierto que la costra refleja una cantidad elevadísima de poros, y por consiguiente no debieran de presentarse problemas relacionados con la permeabilidad al vapor de agua (Clifton, 1980), aunque esto no es razón para usarlos como consolidantes teniendo en cuenta este criterio (Ferroni y Dini, 1981). Dada su nula penetrabilidad, los comentarios al respecto de la interferencia con la roca no tienen sentido.

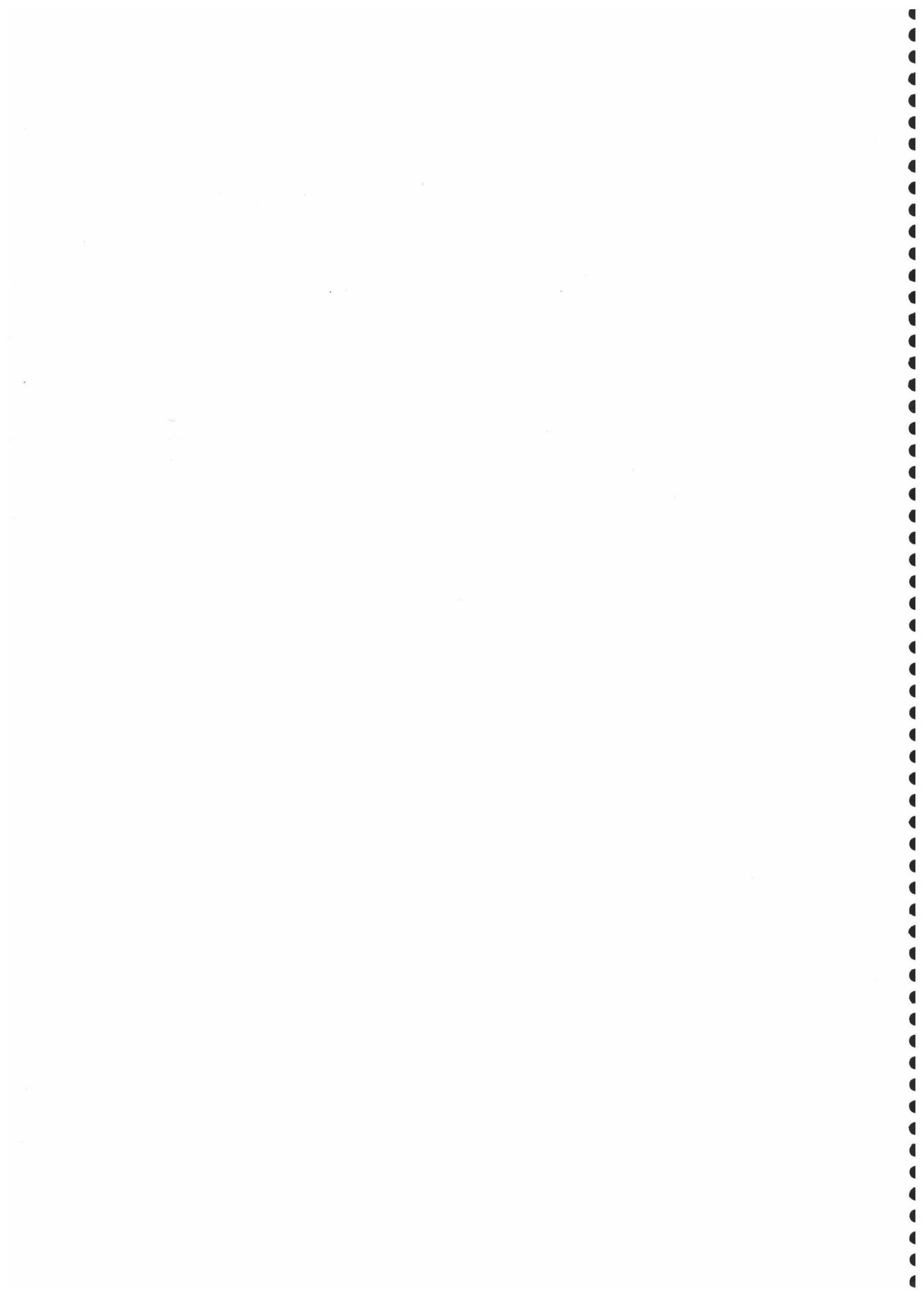










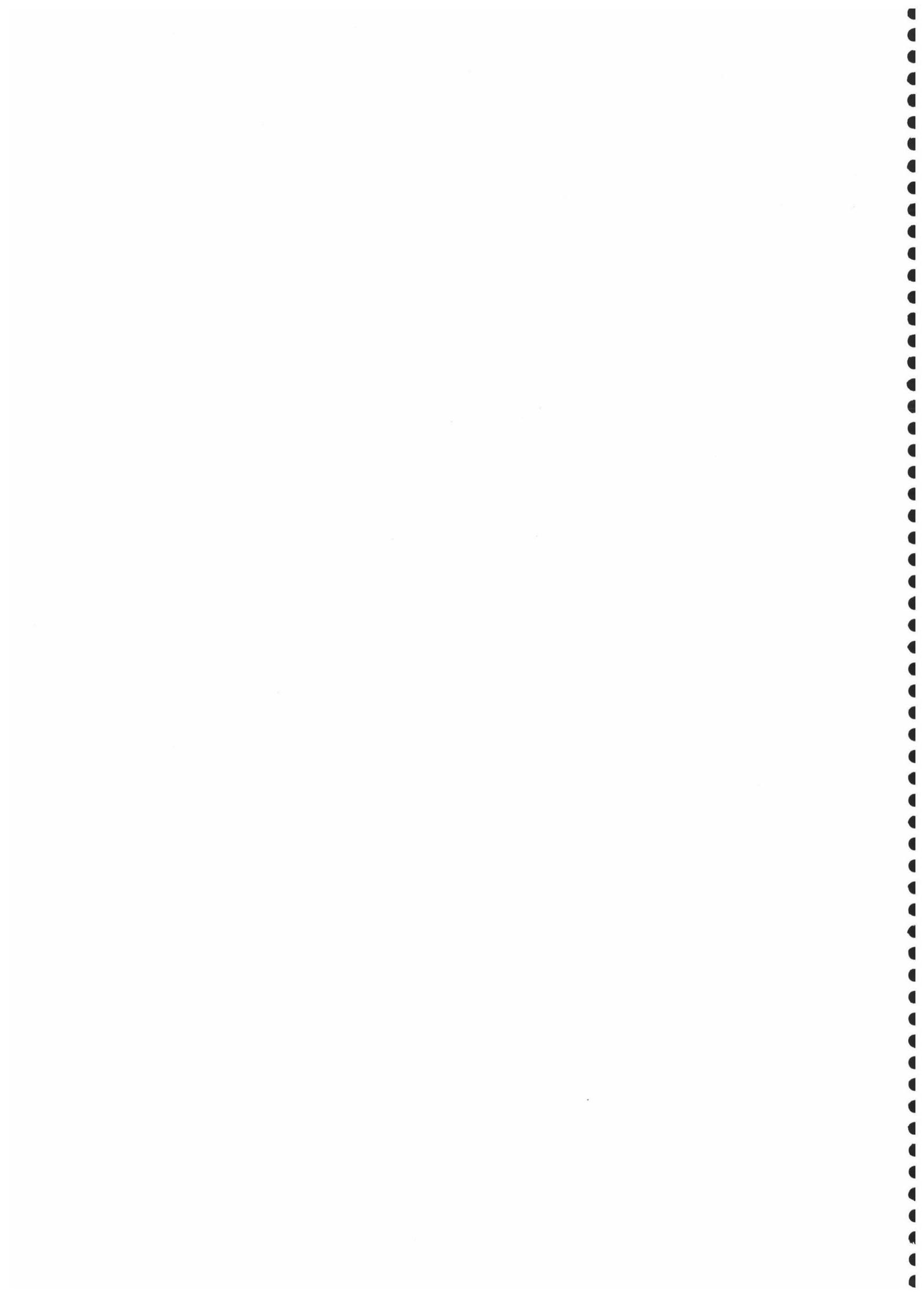


Los productos orgánicos (Paraloid B-72 y Rhodopas B), están incluidos dentro de este grupo aunque presentan algunas mejoras en cuanto a penetrabilidad y por consiguiente si que interfieren con el sustrato pétreo, modificando determinadas características porométricas.

El grupo formado por los productos: Wacker OH, Mezcla acril-silicónica (Rhodorsil RC-80 y Paraloid B 72), Mezcla vinil-silicónica (Rhodorsil RC-80 y Rhodopas B), y Mezcla acril-vinil-silicónica (Rhodorsil RC-80, Paraloid B 72 y Rhodopas B) constituiría el grupo de moderada penetrabilidad.

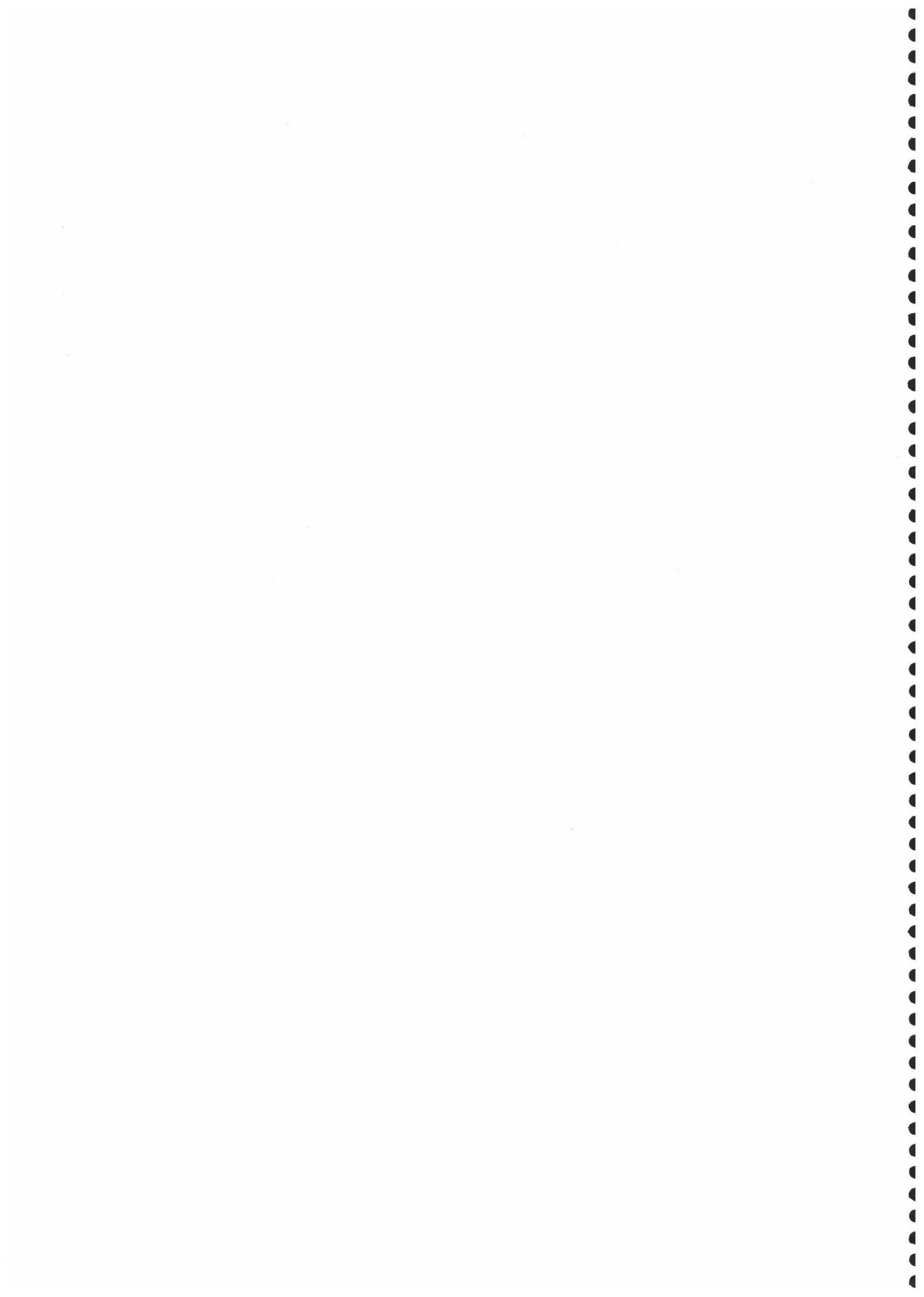
Mientras que los tratamientos a base de monómero siliconado (Dinasytan MTES), oligómero siliconado (Rhodorsil H 224), y resina silicónica (Rhodorsil RC-80), constituyen el grupo de buena penetrabilidad; consecuentemente su uso sería adecuado en el contexto de esta roca.

Como consideración final, teniendo en cuenta la penetrabilidad de los diferentes productos y la mínima interferencia con el sistema poroso de la roca el orden de "calidad" sería el siguiente: monómero siliconado Dinasytan MTES, resina silicónica Rhodorsil RC-80, éster del ácido silícico Wacker OH, oligómero siliconado Rhodorsil H 224, mezclas acril, vinil y acril-vinil silicónicas, consolidantes orgánicos Paraloid B 72 y Rhodopas B, y por último los consolidantes inorgánicos a base de hidróxido de calcio e hidróxido de bario.





## **5 POROSIMETRIA DE INYECCION DE MERCURIO**



# 5. POROSIMETRIA DE INYECCION DE MERCURIO

## 5.1. INTRODUCCION

La práctica totalidad de las alteraciones producidas en materiales pétreos, <sup>son</sup> consecuencia del volumen de huecos y de las características del sistema poroso de los mismos; por consiguiente, el control de la porosidad de una roca, la distribución porcentual de los rangos de poros, y las variaciones que puedan inducir los tratamientos de conservación en ambos casos, es de obligada consideración en todo trabajo de investigación de índole conservadora. Este planteamiento parece lógico si pensamos que los huecos o poros que presentan los materiales rocosos empleados en edificios histórico- artísticos, actúan como canales de comunicación entre el exterior y el interior de la roca; son el medio de transporte de gran cantidad de sustancias degradantes, y lógicamente, determinan las características físicas de la misma (Rodríguez-Navarro, 1994).

El ensayo que se desarrollará en este capítulo, consiste en medir la cantidad de huecos o poros de la roca biocalcarenita de las canteras de Escúzar, y la distribución de los rangos de poros presentes en dicho volumen. De forma paralela, se miden las variaciones inducidas por

los diferentes tratamientos aplicados; tanto el volumen total de huecos, como los posibles cambios en la distribución de rangos de poros.

Estos resultados permiten, controlar la calidad de determinados materiales pétreos, previendo en cierta forma su durabilidad, y por supuesto, permiten definir la calidad de los tratamientos de consolidación e hidrofugación, a partir de la mayor variabilidad que puedan generar en el sistema poroso de una roca.

En términos de calidad, un tratamiento de conservación, debería de cerrar el máximo de huecos posibles, sin ocluir por ello totalmente el sistema poroso de la piedra. Teniendo en cuenta que cualquier producto aplicado sobre una roca, siempre genera modificaciones, lo ideal sería que éstas, no alteraran la distribución de los rangos de poros que constituyen la totalidad del volumen de huecos de la misma.

Los fundamentos de este ensayo se basan en introducir mercurio a determinadas presiones en el seno poroso de una roca. Dado que este líquido no moja gran cantidad de sustancias naturales, al ponerlo en contacto con un material poroso y someterlo a presión creciente, este penetrará cada vez por poros de menor diámetro. Con este planteamiento, es posible obtener en primer lugar la porosidad total de una roca, determinada por diferencias de pesada (picnometría de mercurio), y la distribución de rangos de poros accesibles al mercurio, determinado por las presiones ejercidas para conseguir que penetre en la roca dicho líquido. En cualquier caso, el desarrollo científico que esta técnica ha tenido (Ritter y Drake, 1945) y la gran cantidad de trabajos recientes que profundizan de manera muy amplia, tanto en la utilidad de los resultados, como las propias limitaciones teóricas e instrumentales (Rodríguez-Navarro, 1994), parece poco adecuado incidir en aspectos sobradamente estudiados.

Independientemente de una mayor o menor profundización teórica, lo que si está claro es el exhaustivo empleo de esta técnica por parte de numerosos investigadores, para caracterizar materiales pétreos empleados en edificaciones arquitectónicas de carácter histórico-artístico; para evaluar el grado de alteración sufrido, y la determinación de la idoneidad de productos consolidantes y protectivos antes de su puesta en obra: Alessandrini et al. (1982 y 1984); Rossi-Manaresi y Tucci (1985); Valle et al. (1985); Bocci et al. (1991); Ihalainen, E. P. (1994); Atzeny et al. (1994); Begonha et al (1994); García de Miguel et al. (1994); Vannucci et al. (1994); Santamaría et al. (1994) y Terreros et al. (1994).

## 5.2. MATERIALES Y METODOS

La metodología seguida en este experimento, se basa en gran parte en la recomendación propuesta por el Documento NORMAL 4/80; en cualquier caso, tanto el número de muestras empleadas, como la forma, se han adaptado a las necesidades del aparato disponible que se ha empleado en la realización de este ensayo.

Por lo que respecta al número de muestras empleadas, éstas han sido de 22 muestras, con unas dimensiones aproximadas de 1x0.5x0.5 cm; la forma de las mismas no ha sido siempre igual, aunque por lo general han sido prismáticas. La rutina seguida para obtener las muestras ha sido la siguiente: a partir de probetas cilíndricas se han obtenido 11 muestras de 4 cm de diámetro y espesor 0.5 cm. Una vez cortadas se han lavado y secado según el método general descrito en el capítulo 2. Seguidamente todas las probetas cilíndricas se han cortado por la mitad, reservando una parte perfectamente siglada. A continuación se han aplicado sobre las mitades restantes, mediante impregnación a pincel (hasta saturar las muestras) los distintos productos empleados en esta memoria de investigación, siendo las condiciones de secado y polimerización de los tratamientos, iguales a las expuestas en el capítulo 2.

Una vez finalizado el proceso de secado y/o polimerización de los tratamientos (durante al menos 3 meses), se han cortado fragmentos de aproximadamente 1x0.5x0.5 cm, tanto del fragmento no tratado como del tratado, y que ha sido introducidos en el porosímetro. Este procedimiento se ha empleado, para minimizar los errores debido a la fuerte heterogeneidad que presenta este tipo de roca, y sobre todo para minimizar los errores derivados del pequeño número de muestras empleadas en este control porosimétrico.

Por lo que respecta al equipo empleado para las determinaciones porosimétricas, este ha sido un Quantachrome Autoscan-2000, provisto de cámara para baja presión; igualmente, el parato está conectado a un computador, el cual dispone de programa informático preciso para el tratamiento numérico y gráfico de los datos obtenidos.

Una vez que las muestras están preparadas, éstas son pesadas e introducidas en la célula portamuestras del porosímetro; la intrusión forzada del mercurio se hace en dos fases: a baja presión (2 atmósferas), y a alta presión (4000 atmósferas). Finalizado el proceso de intrusión y extrusión del mercurio, con los datos recopilados se pueden obtener los siguientes resultados: porosidad total de la muestras analizada, curvas acumulativas de volumen de mercurio intruido con respecto al radio de poro (% de volumen acumulado), y curvas no acumuladas de distribución de tamaños de poro (% de volumen relativo).

Los errores que se obtienen con esta técnica pueden deberse a varias causas: el primer caso estaría condicionado por el número de muestras, es decir, que los resultados obtenidos no aporten una visión lo suficientemente representativa. Este hecho se podría solventar, muestreando y midiendo un número importante de muestras. En este ensayo, el número de muestras empleadas ha sido ciertamente limitado, pero en cualquier caso era necesario cuantificar porosimetricamente al material no tratado, para evaluar posteriormente las variaciones generadas por los diferentes tratamientos

Otro error sería debido al modelo que utiliza esta técnica, el cual se basa en la consideración que los poros son cilindros perfectos; esta modelización difícilmente corresponde a la realidad, dado que en la gran mayoría de los sólidos porosos, la morfología de los poros casi nunca responde a este esquema (Punuru et al. 1990).

Igualmente, si la muestra no está lo suficientemente seca, se pueden obtener errores en el cálculo de la porosidad total y en la distribución de rangos de poros.

### 5.3. RESULTADOS

Los resultados que se han obtenido en este ensayo, se presentan en forma de representación gráfica (figuras 5.1 y 5.2), y tabulados (5.1). En los gráficos se han proyectado los valores de mercurio intruido (% volumen acumulado), y los respectivos valores del volumen relativo de mercurio intruido (%), pudiéndose observar de esta forma la distribución porcentual de rangos de poro. Igualmente, en cada gráfico aparece la porosidad total (%) que se ha calculado para cada muestra.

Por otra parte, los valores que aparecen en la tabla indican la porosidad total de la muestra (%), y los valores porcentuales de distribución de rangos de poro, si bien, para simplificar las posibles diferencias entre material no tratado y tratamientos, los rangos de poro establecidos han sido 5: comprendidos entre 100 y 10  $\mu\text{m}$ ; entre 10 y 1  $\mu\text{m}$ ; entre 1 y 0.1  $\mu\text{m}$ ; entre 0.1 y 0.01  $\mu\text{m}$ , y entre 0.01 y 0.001  $\mu\text{m}$ .

En ambos casos (gráficos y tabla), los valores y la proyección de los mismos, correspondientes al material no tratado, representan la media de las 11 muestras medidas de probetas exentas de tratamiento alguno.

Dentro del análisis y estudio de la distribución de rangos de poros, se ha establecido el límite entre macroporosidad y microporosidad definido por Rusell (1927); límite determinado por el valor 2.5  $\mu\text{m}$ , para definir estos conceptos. Esta clasificación además de haber sido exhaustivamente desarrollada de manera científica, ha sido revisada posteriormente por otros autores: Zehnder (1982), y Veniale y Zezza (1988). Paralelamente, parece ser que es la que más se adecua a este tipo de roca, cuyo estudio ha sido anteriormente realizado por Rodríguez-Navarro (1994).

#### Material no tratado

Los valores del material no tratado en cuanto a porosidad total, indican claramente que se trata de una roca altamente porosa, con una cantidad de huecos de aproximadamente un 25%. Este valor (figura 5.1 y tabla 5.1), presenta una oscilación de  $\pm 2.3\%$ . Por lo que respecta a sus características en cuanto a rangos de poros, en la figura correspondiente podemos observar cómo existen claramente tres valores máximos, localizados en radios de 10, 1, y 0.1  $\mu\text{m}$ , lo que indica inicialmente que la gran mayoría de los poros constitutivos de esta roca son macroporos, aunque la microporosidad representa un volumen considerable. Esta consideración queda corroborada en la tabla 5.1; en la misma, los valores porcentuales más elevados coinciden con los máximos anteriormente señalados.

## Tratamiento 1 (Hidróxido de calcio)

Las características porosimétricas de este tratamiento, son en gran medida coincidentes con las observadas para el material no tratado. En principio, la porosidad total medida a esta muestra es numéricamente superior (25.8%) al valor medio de la roca no tratada, si bien, entra dentro de la dispersión de valores establecida. Por lo que respecta a las posibles variaciones en el sistema poroso, parece ser que estas han sido pequeñas, dado que en el espectro porosimétrico vuelven a aparecer tres máximos claramente diferenciados. A partir de los datos de la tabla número 5.1, se puede constatar la disminución de un 5% aproximadamente (con respecto al material no tratado), en el intervalo de radios comprendido entre 1 y 0.1  $\mu\text{m}$ , aunque esta disminución puede ser debida a la propia heterogeneidad de la roca. De igual forma que el caso anterior, esta muestra está caracterizada por un elevado porcentaje de macroporos.

En conclusión, con la aplicación de este tratamiento no se ha experimentado disminución de la porosidad total de la roca, ni ha habido modificaciones en el entramado poroso, teniendo en cuenta los valores porcentuales y la distribución de rangos de poros del material no tratado.

## Tratamiento 2 (Hidróxido de bario)

Prácticamente igual que los casos anteriores, son los resultados obtenidos tras la aplicación de este tratamiento. La porosidad total que se ha obtenido es similar a la del material no tratado, y al tratamiento a base de hidróxido de calcio; siendo el valor de 26.6%. En relación a la distribución de los rangos de poros (figura 5.1), las modificaciones son igualmente poco importantes, aunque existe una discreta disminución de la microporosidad, con respecto a las características de la roca no tratada de aproximadamente un 5% (tabla número 5.1), con lo cual se incrementa los valores de macroporosidad comprendidos en el intervalo de radios de 100 y 10  $\mu\text{m}$ .

Las modificaciones observadas con la aplicación de este producto no son importantes, debiéndose fundamentalmente a la propia heterogeneidad que presenta este tipo de roca.

## Tratamiento 3 (Wacker OH)

Con la aplicación de este tratamiento consolidante hay una disminución bastante importante de la porosidad total de la roca, que se sitúa en aproximadamente un 30% con respecto al volumen de huecos del material no tratado. El volumen total de huecos que se ha calculado en este caso es de 17.3% (tabla número 5.1). Por el contrario las variaciones en cuanto a distribución de rangos de poros, no parece que sea excesivamente alarmante. Si observamos la figura número 5.1, podemos comprobar que los máximos registrados en el material no tratado vuelven a aparecer en esta figura.

## ESTUDIO DE CONSOLIDANTES Y PROTECTIVOS PARA RESTAURACION DE MATERIAL PETREO

De una forma más global (tabla número 5.1), ha habido una disminución de la macro y microporosidad, especialmente en los intervalos de 10-1 y 1-0.1  $\mu\text{m}$ ; este hecho ha condicionado que aumente la macroporosidad de los intervalos 100-1  $\mu\text{m}$ , e igualmente un ligero aumento porcentual (3% aproximadamente) de la microporosidad del intervalo 0.1-0.01  $\mu\text{m}$ .

La variación observada parece corresponder claramente a la oclusión de poros que se ha realizado tras la aplicación y polimerización del consolidante; apareciendo posteriormente un aumento de la fracción microporosa a consecuencia de la propia porosidad que posee el material cementante depositado, aunque también podría deberse a una dificultad de acceso del consolidante hacia capilares de tamaño reducido.

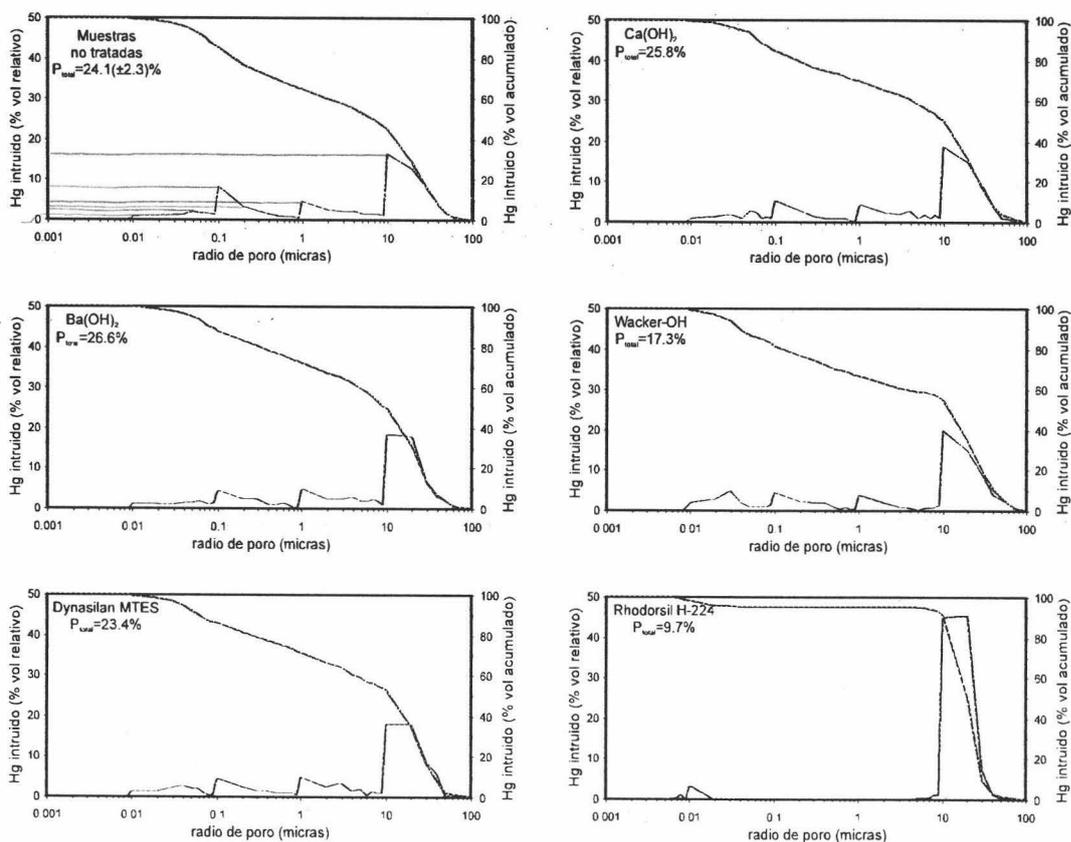


Figura 5.1 Curvas de distribución porosimétrica (% en volumen de Hg, intruido frente a radio de poro), para probetas no tratadas y tratadas con diversos productos. En la parte superior izquierda de cada gráfica, aparece la sigla correspondiente al tratamiento efectuado junto con la porosidad total y desviación estándar (%) de cada muestra.

## Tratamiento 4 (Dinasytan MTES)

Los resultados obtenidos con este producto (figura número 5.1) y tabla número 5.1, muestran en primer lugar que no ha habido una reducción de la porosidad total de la roca, si bien, el valor que se ha calculado con este tratamiento es de 23.4%. Este volumen porcentual de huecos, entra dentro de los límites establecidos para el material no tratado. Por lo que respecta a las modificaciones observadas en la distribución de rangos de poros, éstas muestran cómo se mantienen los tres máximos constatados en el material no tratado, aunque hay un ligero ensanchamiento del área macroporosa, en detrimento de la zona microporosa.

A partir de los datos porcentuales de distribución de rangos de poro (tabla número 5.1), queda de manifiesto que hay un aumento en el intervalo de 100-10  $\mu\text{m}$  de aproximadamente un 8%, y una disminución de un 6% en el correspondiente a 1-0.1  $\mu\text{m}$ . Paralelamente hay ligeros aumentos en la microporosidad de la muestra, por compensación porcentual de la zona que ha ocupado más fácilmente el protectivo.

Tabla 5.1 Porosidad total y distribución porcentual de rangos de poros del material tratado y no tratado. (Nt, material no tratado; Trat. 1, hidróxido de calcio; Trat. 2, hidróxido de bario...etc).

Nº de muestras por grupo: 11 (material no tratado); 1 (para cada tratamiento)

Forma: Paralelepípedos Dimensiones: 1x0.5x0.5 cm

Tratamiento	Pt(%)	Distribución porcentual de rangos de poro ( $\mu\text{m}$ )				
		100-10	10-1	1-0.1	0.1-0.01	0.01-0.001
Nt	24.1	45.3	19.7	20.2	14.3	0.5
Trat. 1	25.8	51	19	15	14.5	0.5
Trat. 2	26.6	50	22.5	15	12.5	0
Trat. 3	17.3	55	12	14.5	17.5	1
Trat. 4	23.4	53	18.5	14.5	17.5	1
Trat. 5	9.7	91.5	3.5	0	3.25	1.75
Trat. 6	13.2	42	25.5	16.5	12.5	3.5
Trat. 7	17.1	66	14	14.5	5.5	0
Trat. 8	13.5	76	14	6.5	3.5	0
Trat. 9	11.8	74	11	7	5	3
Trat. 10	13.2	73	14.5	6.75	4	1.75
Trat. 11	14.0	68	19	5	5.5	2.5

## Tratamiento 5 (Rhodorsil H-224)

Con la aplicación de este producto se han registrado los siguientes resultados: en primer lugar hay una reducción importantísima del volumen total de huecos, respecto de la roca no tratada. El valor obtenido a partir del cálculo de la porosidad total es de 9.7% (tabla número 5.1), lo que representa una disminución porcentual de un 60% aproximadamente. Esta disminución de porosidad total es consecuencia inmediata de la buena penetrabilidad de este producto. En segundo lugar, los cambios observados en cuanto a distribución de rangos de

poros, son también muy espectaculares. El espectro característico que se ha venido observando hasta ahora ha desaparecido, dando lugar a una curva donde destaca un área muy amplia porcentualmente, que comprende el intervalo de 100-10  $\mu\text{m}$  (figura 5.1), y una muy pequeña localizada en el intervalo de 0.1-0.01  $\mu\text{m}$ .

Observando los rangos propuestos en la tabla número 5.1 la disminución de microporosidad es importantísima, obviando el ligero aumento de aproximadamente un 1% en el intervalo de 0.01-0.001  $\mu\text{m}$ ; esta reducción condiciona por contra una gran aumento de la macroporosidad, cuyos valores porcentuales constituyen un 95% aproximadamente.

### **Tratamiento 6 (Rhodorsil RC-80)**

Con este tratamiento se han registrado variaciones en cuanto al volumen total de poros de un 50% aproximadamente, con respecto a los valores obtenidos para el material no tratado. El valor que se ha calculado para este tratamiento es de 13.2%. Por otra parte las modificaciones registradas en la distribución de rangos de poros (figura 5.2), atañen esencialmente a una ligera disminución de los rangos comprendidos entre 100 y 10  $\mu\text{m}$  y un pequeño aumento del intervalo comprendido entre 0.01 y 0.001  $\mu\text{m}$ .

En cualquier caso, a partir de los datos globales presentados en la tabla número 5.1 se pone de manifiesto la pequeña reducción de macroporosidad, con una disminución de aproximadamente un 3%, un aumento de aproximadamente un 5% en el intervalo de 10-1  $\mu\text{m}$ , y una notoria reducción de los rangos de microporosidad, concretamente de alrededor de un 4% en los intervalos 1-0.1 y 0.1-0.01  $\mu\text{m}$ .

### **Tratamiento 7 (Paraloid B-72)**

Los resultados obtenidos con la aplicación del producto acrílico Paraloid B-72, ponen de manifiesto varios aspectos: primeramente se ha constatado una disminución importante de la porosidad total registrada en el material no tratado. Este valor es de 17.1%, lo que implica una reducción de un 30% aproximado. Los cambios observados en la geometría del sistema poroso (figura 5.2 y tabla número 5.1), comprenden fundamentalmente a la microporosidad, dado que hay una reducción de todos los rangos comprendidos entre 10 y 0.001  $\mu\text{m}$ . Esta reducción comporta lógicamente que haya un aumento de la macroporosidad, de tal forma que en el intervalo que va desde 100 a 10  $\mu\text{m}$ , los incrementos porcentuales han sido de un 15% aproximadamente.

### **Tratamiento 8 (Rhodopas B)**

Los resultados que se han obtenido tras la aplicación del consolidante vinílico, son en gran medida coincidentes a los observados con el tratamiento anterior. En principio, el valor

que se ha calculado en cuanto a porosidad total es de 13.5%, este dato comporta una reducción porcentual de aproximadamente un 45%. Por lo que respecta a las modificaciones en la distribución de rangos de poros, éstas también son muy similares a las que ha generado el tratamiento anterior (figura número 5.2), destacando una reducción sustancial de todos los rangos menores de 10  $\mu\text{m}$ , y un engrosamiento lógico de la macroporosidad (aproximadamente un 20%).

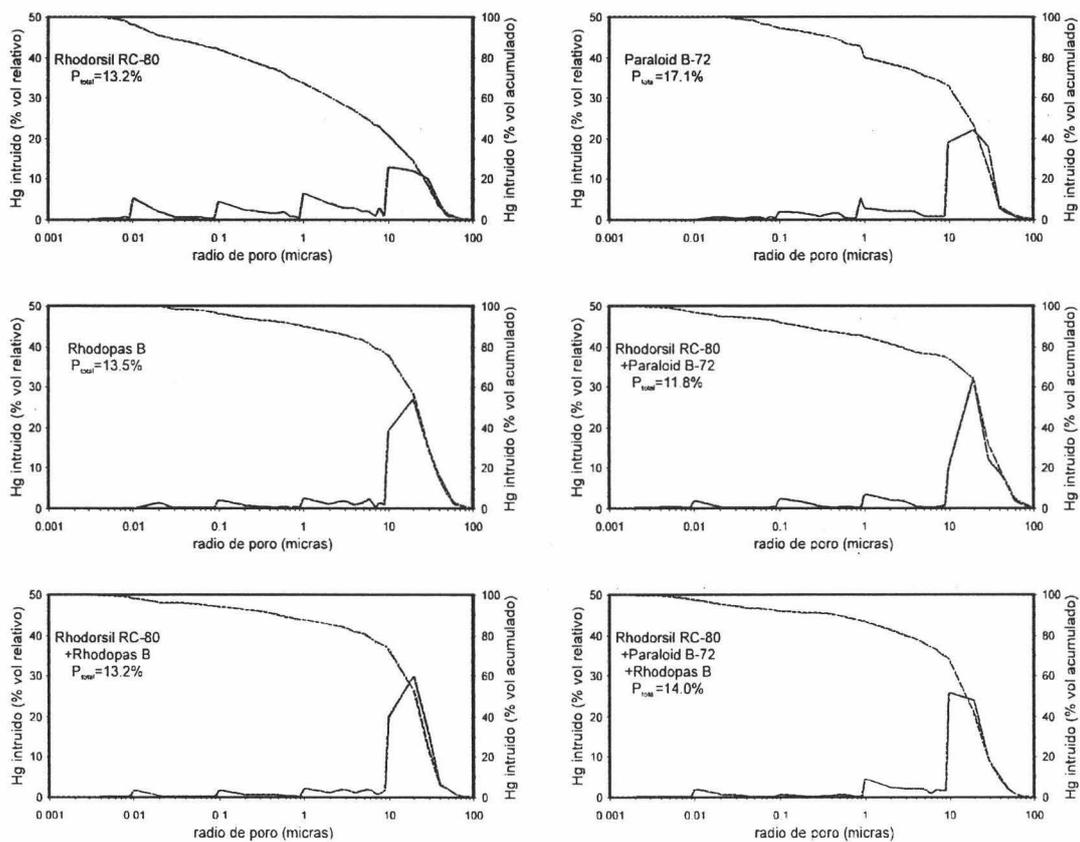


Figura 5.2 Curvas de distribución porosimétricas (% en volumen de Hg, intruido frente a radio de poro), para probetas no tratadas y tratadas con diversos productos. En la parte superior izquierda de cada gráfica, aparece la sigla correspondiente al tratamiento efectuado junto con la porosidad total y desviación estándar (%) de cada muestra.

### Tratamiento 9 (Rhodorsil RC-80 y Paraloid B-72)

Los resultados obtenidos con esta mezcla presentan cierta similitud a los registrados con el tratamiento anterior (Rhodopas B). En principio la disminución de la porosidad total de la muestra tratada, con respecto a la probeta no tratada es porcentualmente hablando de un 50%, y

cuyo valor calculado es de 11.8%. A partir de la representación gráfica (figura 5.2), se puede constatar que los cambios generados en la distribución de rangos de poros, se caracterizan por la reducción de todos los intervalos menores a 10  $\mu\text{m}$ , exceptuando el intervalo comprendido entre 0.01 y 0.001  $\mu\text{m}$ , en donde se han registrado pequeños incrementos de aproximadamente un 3% (tabla número 5.1). Lógicamente al haber una reducción generalizada de la microporosidad, aumentan los valores de macroporosidad, cuyo incremento es de aproximadamente un 15% en el intervalo de 100-10  $\mu\text{m}$ .

### **Tratamiento 10 (Rhodorsil RC-80 y Rhodopas B)**

Al igual que el caso anterior, las modificaciones observadas tras la aplicación de la mezcla vinil-silicónica radican básicamente en la reducción de la microporosidad, con un ligero aumento en el intervalo de 0.01 y 0.001  $\mu\text{m}$ ; incremento, este algo menor que en el caso anterior (figura número 5.2).

En relación a la disminución de porosidad total, el valor que se ha calculado a este tratamiento es de 13.2%, esta reducción equivale a un 45% con respecto al volumen de huecos presentes en la roca no tratada.

### **Tratamiento 11 (Rhodorsil RC-80, Paraloid B-72 y Rhodopas B)**

Finalmente, las variaciones registradas con este tratamiento (mezcla acril-vinil-silicónica) presentan unas características muy similares a las anteriores mezclas. El valor de la porosidad total en esta muestra ha sido de 14%, lo que equivale a una reducción aproximada del 45%.

En relación a las modificaciones habidas en la distribución de los rangos de poros (figura 5.2), éstas son especialmente significativas en los intervalos comprendidos entre 1 y 0.01  $\mu\text{m}$ , puesto que en el caso del intervalo que oscila de 10 a 1  $\mu\text{m}$ , los valores porcentuales son idénticos a los del material no tratado (tabla número 5.1). Destacar finalmente, el ligero aumento porcentual del intervalo 0.01-0.001  $\mu\text{m}$ , de un 2% aproximadamente, y el aumento en la macroporosidad de un 20% aproximadamente, en relación al material no tratado.

## **5.4. DISCUSION Y CONCLUSIONES**

Para evaluar el comportamiento de los diferentes tratamientos habría que tener en cuenta varias consideraciones: se debe de asumir que la calidad de un producto es mayor cuanto mayor es la cantidad de huecos que puede cerrar o consolidar, y cuando las modificaciones que produce en el sistema poroso de una roca no son importantes. En concreto, las posibles

modificaciones del sistema poroso deberían de estar encaminadas a cerrar fundamentalmente microporosidad, independientemente de que los poros de diámetros mayores queden también consolidados. La razón principal de intentar que un producto no genere una mayor cantidad de microporos, radica esencialmente en que es en este tipo de huecos donde los fenómenos de alteración, actúan con mayor agresividad (hielo-deshielo, cristalización de sales, etc). Igualmente, a través de estos microcanales el progreso de la humedad es especialmente relevante.

Este planteamiento es en gran cantidad de casos difícilmente conseguible, puesto que un producto puede penetrar en el interior de la roca hasta unos determinados rangos de poro, y aunque la penetrabilidad sea muy óptima, lo más probable es que el propio producto genere una porosidad propia al precipitar o adherirse sobre la roca. En cualquier caso, la proliferación de humedad a través de pequeños capilares es fácilmente evitable, si éstos están impregnados con una sustancia hidrófuga.

Antes de iniciar una clasificación de los diferentes tratamientos en función de su mayor o menor calidad, convendría analizar detenidamente las características del material no tratado. En este sentido, y teniendo en cuenta los resultados obtenidos, el material pétreo procedente de las canteras de Escúzar es altamente poroso, estando caracterizado en su distribución de rangos de poros por tres máximos coincidentes con los valores de 10, 1, y 0.1  $\mu\text{m}$ . El litotipo aquí empleado, corresponde con el estudiado por Rodríguez-Navarro (1994) como el subtipo denominado "PAR", cuyos valores de porosidad total y distribución porcentual de rangos de poros, son totalmente coincidentes con los desarrollados en esta memoria de investigación.

Un segundo aspecto consiste en la clasificación de los distintos tratamientos a partir de los resultados del análisis porosimétrico. Este trabajo resulta un tanto difuso, dado que un gran número de los tratamientos estudiados presentan características en cuanto a reducción de la porosidad total, y modificación de los diferentes rangos de poro, muy similares. Por ello, se ha optado por comenzar a discutir las características de aquellos tratamientos cuya modificación en un sentido u otro ha sido nula. En este sentido, destacan inicialmente los tratamientos a base de hidróxido de calcio y de bario: productos cuya modificación no ha sido ni positiva ni negativa, es decir, no han generado ninguna variación en relación a las características porométricas del material no tratado. Como se ha podido comprobar en el apartado precedente, no sólo no ha habido reducción de la porosidad total de la roca, sino que incluso se ha comprobado un ligero aumento de la misma, probablemente a consecuencia de la propia heterogeneidad de la roca-soporte.

En definitiva, si no existen cambios es porque la penetrabilidad de estos compuestos es prácticamente nula, y por tanto no hay opción alguna a cementar poros o fisuras. Este hecho se puede constatar en otros apartados, como microscopía electrónica, y penetrabilidad por ángulo de contacto (ver capítulos 4 y 14). En otros trabajos de investigación (Lombardi y Meucci, 1994), han constatado que tras la aplicación de aguas de cal sobre rocas muy porosas (calizas), con un volumen de huecos de un 35%, no se experimentan cambios algunos con respecto a la

porosidad del material no tratado, lo que indudablemente, confirma la baja o nula penetrabilidad de este tipo de compuestos.

También se podría incluir en este grupo el producto Dinasytan MTES, cuya modificación ha sido igualmente inapreciable; en cualquier caso, existen ciertas puntualizaciones que merece la pena analizar. Con este producto se ha experimentado una reducción de la porosidad total de la roca, aunque este valor queda incluido dentro del rango de variabilidad del material no tratado. Obviamente, se ha debido de producir una reducción de la porosidad total, puesto que la penetrabilidad de este producto es muy buena, pero debido a la poca cantidad de materia activa que se deposita en el interior de la roca, estas modificaciones son extremadamente pequeñas. Un detalle muy significativo corresponde al análisis de la distribución de rangos de poros, en el mismo podemos observar cómo en el intervalo de poros comprendidos entre 1 y 0.1  $\mu\text{m}$ , hay una reducción porcentual de un 6% aproximadamente, en relación al material no tratado. El hecho de que la disminución porcentual de rangos de poros esté localizada en este intervalo y no en otros, indicaría claramente la zona de actuación preferencial de este producto, con lo cual, si la aplicación del alquil-alcoxisilano Dinasytan MTES se realizara sobre una roca cuya porosidad dominante estuviera en los rangos comprendidos entre 1 y 0.1  $\mu\text{m}$ , sería posible obtener resultados de consolidación muy aceptables.

Imaginemos que pretendemos rellenar un capilar de forma cónica, con una determinada cantidad de producto cuya viscosidad es extremadamente baja, y cuya cantidad de materia activa, una vez evaporado el disolvente es igualmente baja. Si dejamos que la cantidad de producto fluya por las paredes del capilar, la zona cementada será tanto mayor, cuanto menor sea el diámetro que debe de rellenar; por tanto, el resultado final consistiría en un débil recubrimiento de las paredes del capilar cónico en su parte más ancha, y un depósito sólido en la zona de menor diámetro. Este supuesto ejemplifica, porque no ha habido una reducción apreciable de porosidad en este tipo de roca, constituida esencialmente por macroporos.

Con la intención de simplificar, podría destacarse un segundo grupo compuesto por tratamientos que generan cambios o reducciones importantes. Estos productos son los silicorogánicos Wacker OH, Rhodorsil H-224, Rhodorsil RC-80 y las mezcla acril-silicónica, vinil-silicónica, y acril-vinil-silicónica.

En primer lugar, la actuación del consolidante Wacker OH es suficiente, es decir, genera una reducción porcentual de la porosidad total de la roca de un 30% aproximadamente, esto indica que la penetrabilidad de este producto es aceptable, observándose rangos similares en trabajos de investigación de Tabasso y Santamaría (1985). Observando los rangos de poros cuya reducción ha sido más importante, podemos concluir que estos intervalos (10-0.1  $\mu\text{m}$ ), son los diámetros preferenciales de depósito de este tratamiento.

Un caso similar al producto Wacker OH, es el observado con el consolidante y protector Rhodorsil RC-80. En primer lugar la reducción de porosidad es algo mayor que el caso anterior (aproximadamente un 50% en relación al material no tratado), siendo la

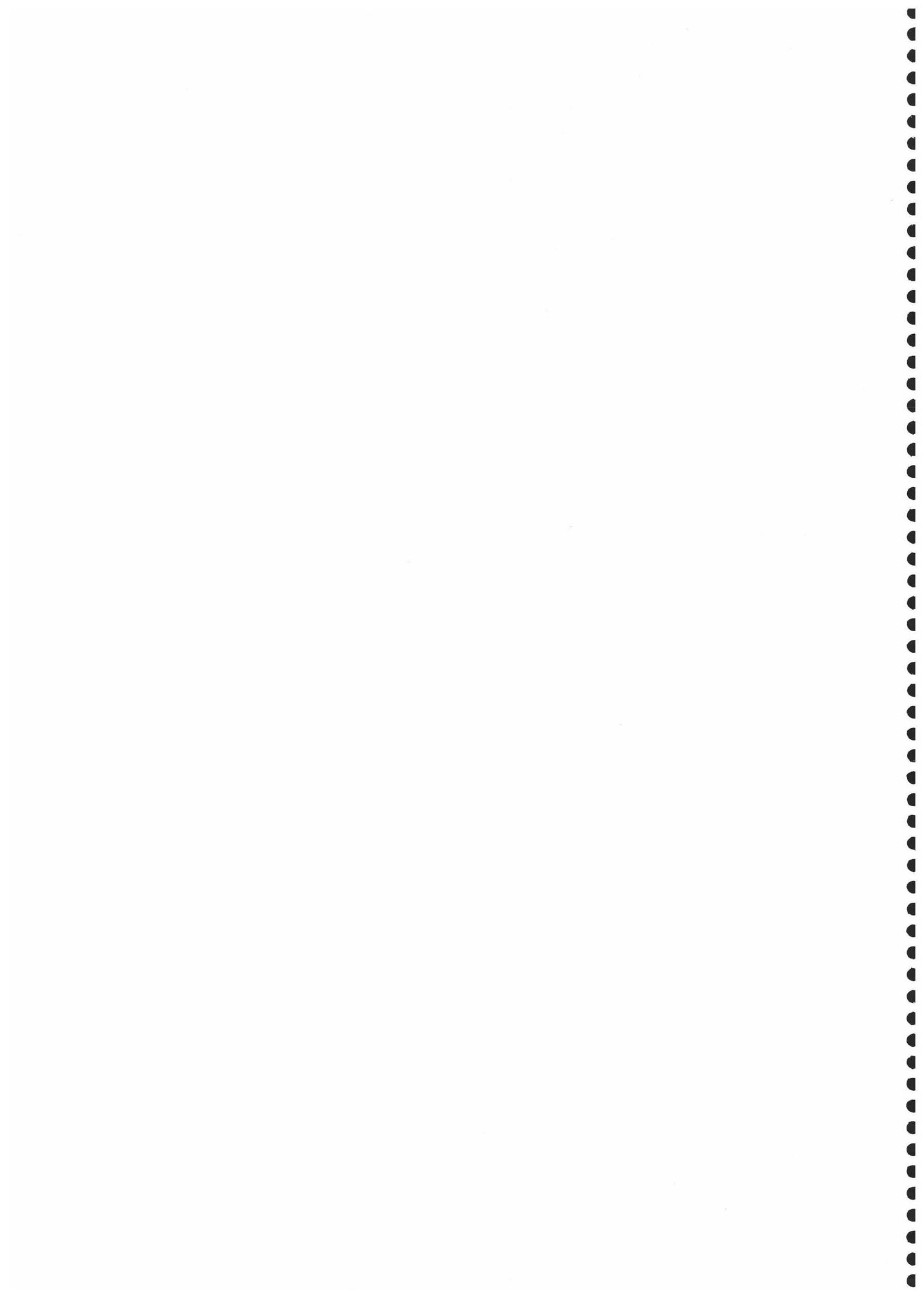
penetrabilidad de este producto mayor, puesto que la reducción de microporos es extensible a un intervalo con diámetros menores (1-0.01  $\mu\text{m}$ ).

En relación al oligómero Rhodorsil H-224, la reducción de porosidad que se ha constatado es importantísima (casi un 70% con respecto a la porosidad total), por otra parte la penetrabilidad de este tratamiento es muy buena, sobre todo por que el nivel de oclusión de rangos de poros es muy amplio (desde 10 a 0.01  $\mu\text{m}$ ), y especialmente porque la reducción porcentual con respecto al material no tratado es igualmente elevadísima. Con este tratamiento se ha observado un ligero aumento del rango de poros comprendido entre 0.01 y 0.001  $\mu\text{m}$ , motivado probablemente por la formación de microporos del consolidante y protectivo depositado. Este hecho no debe de ser preocupante, puesto que la elevada hidropelencia del producto impediría que el agua ascienda a través de los finos capilares.

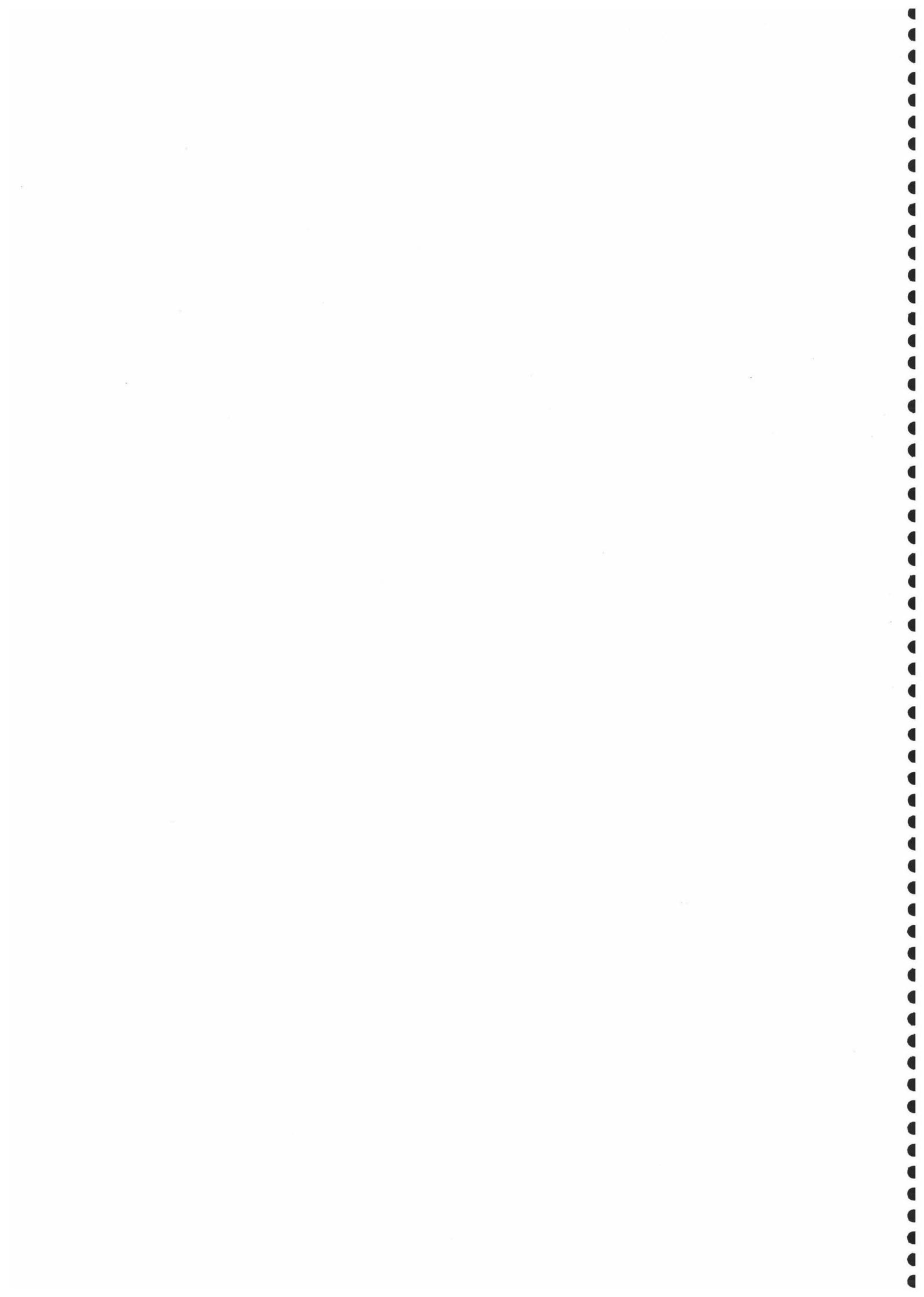
Las mezclas estudiadas presentan unos comportamientos similares, es decir, reducen la porosidad total de la roca un 50% aproximadamente, lo cual se traduce en una buena penetrabilidad y consiguientemente una consolidación efectiva. Estos datos coinciden con los aportados por Tabasso y Santamaría (1985). La disminución de rangos de poros que se ha visto es muy similar en todos los casos, siendo esta extensible al intervalo comprendido entre 10 y 0.01  $\mu\text{m}$ . De igual forma que el caso anterior el aumento de microporos en el rango 0.01-0.001  $\mu\text{m}$ , es debido a la propia porosidad de las mezclas.

Una última consideración atañe a la actuación de los consolidantes orgánicos acrílico y vinílico. Como se ha podido comprobar, provocan reducciones de porosidad total cercanas al 30%, (Tabasso y Santamaría, 1985; Charola et al, 1985), y reducciones en rangos de microporos esencialmente. Este hecho es contradictorio si tenemos en cuenta su baja penetrabilidad; en cualquier caso pienso que dado el tamaño tan pequeño de muestra estudiado, el producto ha penetrado lo suficientemente, como para dar la visión que aquí se ha presentado.

Finalmente, en un sentido meramente clasificatorio, creo que los mejores resultados obtenidos corresponden a los productos Rhodorsil H-224, Rhodorsil RC-80, y mezclas.



## **6 ANGULO DE CONTACTO**



# 6. ANGULO DE CONTACTO

## 6.1. INTRODUCCION

El ensayo de ángulo de contacto agua-piedra consistente en la medición del ángulo que forma una gota de agua sobre la superficie de la piedra, es de notable importancia para el conocimiento del efecto hidrofugante que determinados tratamientos protectivos-consolidantes puedan ocasionar sobre cualquier material pétreo. Por tanto, a partir del conocimiento del valor del ángulo de contacto o del tiempo de absorción de gotas se puede tener una idea bastante acertada de la hidrofugación (De Castro, 1982-1983)

A partir de una gota colocada sobre una superficie plana, en la que la absorción de esta sea muy lenta y, considerando que la forma de la gota sea esférica dado que el volumen sea muy pequeño, el ángulo formado tenderá mas a la esfera cuanto menos moje la gota la superficie del material; en definitiva un material será mas hidrorrepelente cuanto mayor sea el ángulo formado en dicha superficie. (Villegas, 1989).

Los resultados obtenidos con este ensayo son muy importantes desde el punto de vista del fenómeno de ascenso capilar; el fenómeno de la capilaridad, cuyo resultado es el ascenso o descenso de un líquido en el interior de un tubo fino de un material sólido cuando éste es sumergido en el mismo, es debido a la existencias de fuerzas en la superficie de las sustancias sólida, líquida y gaseosa. Estas fuerzas se denominan de tensión superficial. La conjunción de

estas fuerzas hace que las gotas de un líquido depositadas sobre la superficie de un material sólido presenten ángulos de contacto sólido-líquido variados en función de la naturaleza de los sólidos y líquidos. Así, los líquidos mojan a los sólidos cuando el ángulo de contacto está comprendido entre 0 y 90°, en cuyo caso el líquido asciende por el capilar. Si por el contrario la conjunción de fuerzas mencionada anteriormente condicionan que el ángulo de contacto sólido-líquido esté comprendido entre 90° y 180°, el líquido no moja al material y desciende por el capilar. Este efecto se ilustra en la figura número 1. En consecuencia, el efecto que debe producir un material hidrofugante (protectivo o consolidante) aplicado sobre una roca debe ser el de incrementar el ángulo de contacto del material pétreo, y obstaculizar el ascenso del agua por su sistema poroso. El efecto contrario es el obtenido por los agentes detergentes.

Así mismo, con la aplicación de determinados tratamientos protectivos se impide, o bien se dificulta la adhesión de gotas de agua de lluvia o de microgotas de la atmosfera en forma de aerosoles, con lo cual se impide un elevado número de probabilidades en la alteración de un material pétreo.

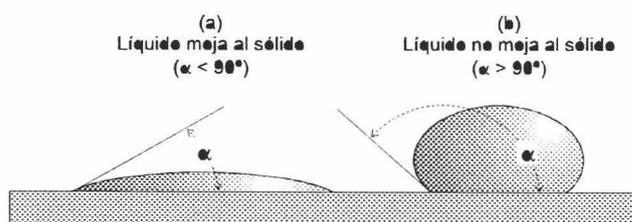


Figura 6.1. Variación en el ángulo de contacto sólido-líquido. En el ejemplo (a) el líquido moja al sólido, y el ángulo es menor de 90°, mientras que en el caso (b) el líquido no moja al sólido y el ángulo es mayor de 90°. (tomado de Sears et al, 1979)

La realización de este ensayo tiene como precedente el método propuesto por la RILEM (De Castro, 1980). para la determinación y cuantificación del índice de hidrofrepencia de los tratamientos conservativos para materiales pétreos. Existe una correlación importante entre la medida del ángulo de contacto y el tiempo de absorción de gotas (RILEM 25 PEM, 1978) para determinar el índice de hidrofrepencia (De Castro 1982 y 1983).

Actualmente bastantes investigadores utilizan esta medida, o el valor del tiempo de absorción de gotas (Villegas et al 1992), para dar una idea de cómo se modifica la conducta de un material tratado con agentes protectivos. sirven como ejemplos los trabajos realizados por (De Castro, 1981.; Comisión NORMAL, 1993, Alonso, 1994, y Guidetti et al. 1992.)

## 6.2 MATERIALES Y METODOS

La medición del ángulo de contacto se ha realizado sobre un total de 132 probetas de biocalcarenita de las canteras de Escúzar (Granada); todas ellas con unas medidas aproximadas de 5x5x1 cm. Una vez cortado el material (se cortaron inicialmente unas 300) se discriminaron aquellas cuya superficie a tratar presentara grandes deshomogeneidades. Por consiguiente, todo el material empleado tenía una textura lo mas similar posible. Posteriormente al corte de las probetas, éstas se han lavado con agua desionizada y se han secado a una temperatura aproximada de  $60^{\circ}\text{C}\pm 5^{\circ}\text{C}$ , hasta conseguir una diferencia de pesada  $\leq 0.1\%$  de la masa de la probeta (con un intervalo de 24 horas entre cada pesada) antes de proceder a la aplicación de los diferentes productos. Tanto la forma como las dimensiones del las probetas se ajustan a la norma de medida del ángulo de contacto ( NORMAL-33/89 ), dado que ésta se debe de ajustar a las características del aparato de medida, y de si este posee un sistema basculante o no. En cualquier caso aunque el sistema del aparato de medición cuenta con un basculante las caras de las probetas se han cortado de forma paralela. Igualmente según indica la recomendación NORMAL 33/89, la superficie de medida no ha sido inferior a  $9\text{cm}^2$  y el espesor de todas las muestras no ha sido inferior a 1 cm.

La aplicación de los productos se ha realizado mediante impregnación a pincel según esquema general descrito en capítulo número ????. Por otra parte, en este ensayo se pretende determinar el valor hidrorrepelente en función de la cantidad de producto aplicado sobre el material. De esta forma se puede observar si es necesario o no, aplicar mayor cantidad de producto a un material pétreo para conseguir una mayor hidrorrepelencia, o por el contrario no es necesario aplicar mas producto puesto que el efecto deseado se consigue con una proporción inferior. Los resultados obtenidos atañen no sólo a la modificación que se pueda generar en el sistema poroso de la piedra y por tanto los resultados pueden ser mas perjudiciales que beneficiosos sino que atañen también directamente al coste final que pueda suponer una determinada actuación sobre un edificio, pilar importante desde el punto de vista del restaurador.

La metodología de aplicación de los productos ha consistido en aplicar manos de producto (mediante impregnación a pincel) hasta un total de cuatro sobre diferentes probetas, de tal forma que la cantidad de producto en cada mano ha sido de 1.2 l·m<sup>2</sup>. De esta forma para cada grupo se han empleado un total de doce probetas, tres para cada mano de producto aplicada. Este número de probetas para cada serie está indicado según la normativa que recomienda que el número de muestras medidas no sea inferior a tres.

Antes de proceder a la medida del ángulo de contacto sobre las diferentes probetas tratadas, se dejó transcurrir un tiempo aproximado de tres meses para permitir la correcta polimerización de algunos de los productos empleados. Así mismo, antes de proceder a la medida las muestras deben de ser secadas en una estufa durante 24 horas a  $\pm 60^{\circ}\text{C}$  (esta temperatura está indicada para evitar alteraciones térmicas sobre los diferentes tratamientos que se puedan aplicar) y colocadas momentos antes en un desecador que contenga gel de sílice.

Las superficies de la muestras nunca deberán de ser tocadas con la mano para evitar el engrase de las mismas y por tanto obtener datos erroneos sobre los valores de ángulo de contacto agua-piedra.tratamiento conservativo. Igualmente antes de proceder a depositar microgotas sobre la superficie de contacto se deben retirar todos los depósitos sólidos que contenga la superficie con un pincel de cerda suave.

El aparato empleado para la medición del ángulo de contacto agua-piedra ha sido un Lorentzen & Wettre Surface Wettability Tester, provisto de un portamuestras basculante, microjeringa perpendicular al plano de la muestra con emisión fija de flujo de gotas de un volumen de 4  $\mu$ l. Fuente de iluminación a base de fibra óptica para no alterar la temperatura del sistema de medida; sistema óptico de aumento de la gota depositada sobre la superficie de la muestra y un sistema graduado para la medición de la altura de la gota y del diámetro de la misma sobre la superficie de contacto.

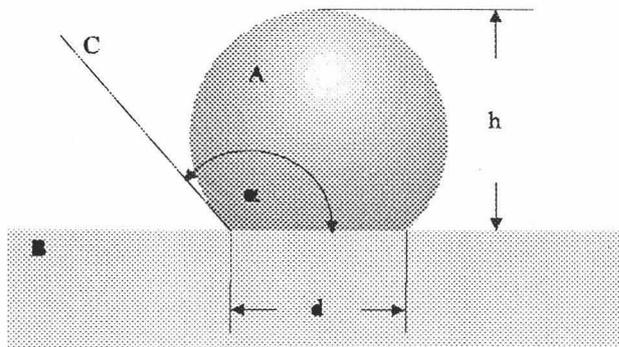


Figura 3.2 Esquema representativo del sistema de medición del ángulo de contacto. A, microgota de agua; B, superficie pétrea; C, tangente a la gota en el punto de contacto; d, diámetro de la gota; h, altura de la gota;  $\alpha$ , ángulo de contacto estático.

El procedimiento de medida consiste en la colocación de muestras niveladas horizontalmente y alineadas con el eje óptico del aparato, y a continuación se van depositando gotas sobre toda la superficie de la probeta, que deben estar depositadas a una distancia mínima de 3 mm. para evitar superposiciones. Antes de proceder a la lectura de los parámetros h, d, de cada gota depositada (altura y diámetro expresados en milímetros) se deben esperar 15 segundos (NORMAL 33/89). La medida de estos valores (h, d) no podrá ser registrada en el caso que la gota sea absorbida rápidamente por la superficie de la piedra, o bien, ésta no permita la adhesión de la gota; en cualquier caso que la forma de la gota no sea lo mas simétrica posible se deberá efectuar la medida. Para cada muestra, el número mínimo de medidas no debe ser inferior a 30, calculándose posteriormente el valor medio de la misma.

Los resultados que se obtienen corresponden a la media de cada grupo, en este caso corresponden a la media de los 90 valores de ángulo de contacto expresados en grados de las tres muestras medidas en cada serie. El cálculo del ángulo de contacto agua-piedra se obtiene según la ecuación :

$$\alpha = 2\arctg \frac{2h}{d} \quad (1)$$

donde h, es la altura de la gota y d, es el diámetro de la gota en el contacto agua-piedra (figura 2). Por tanto los resultados obtenidos con este ensayo estarán referidos al valor medio del ángulo de la serie medida, la desviación estándar y el número de medidas efectuadas. Igualmente se presentan como resultados una descripción de los fenómenos observados durante la medida; estos fenómenos ejemplificarán la rápida absorción de gotas que se hayan podido constatar, la dificultad de adherencia de las mismas y la morfología general observada durante la realización de la prueba.

## 6.3 RESULTADOS

Los datos obtenidos con este ensayo se presentan en la tabla número 1, en la misma aparecen los valores medios del ángulo de contacto para cada serie medida, esto es, el valor medio para cada mano aplicada en cada tratamiento y su desviación estándar.

Por lo que respecta a la representación gráfica de los resultados obtenidos, los diagramas que se presentan proyectan los valores del ángulo de contacto (en grados) para cada mano de producto aplicada y su desviación estándar; téngase en cuenta que una mano de producto equivale a 1,2 l·m<sup>2</sup>, dos manos equivalen a 2,4 l·m<sup>2</sup>, y así sucesivamente.

**ESTUDIO DE CONSOLIDANTES Y PROTECTIVOS PARA RESTAURACION DE MATERIAL PETREO**

*Tabla 6.1 Valores médios de ángulo de contacto y desviación estándar de los diferentes tratamientos en función de la cantidad de producto aplicado. 1 mano (1.2 l/m<sup>2</sup>); 2 manos (2.4 l/m<sup>2</sup>); 3 manos (3.6 l/m<sup>2</sup>); 4 manos (4.8 l/m<sup>2</sup>).*

TRATAMIENTOS	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
VALOR MEDIO ANGULO DE CONTACTO °											
Manos											
1	78.64	135.25	107.04	37.61	130.31	138.59	97.95	15.27	122.86	123.58	113.04
2	83.48	135.43	118.03	74.08	135.35	140.54	99.01	83.40	126.43	123.84	117.85
3	19.68	89.54	123.85	87.63	138.85	140.37	100.10	86.92	128.52	124.71	126.65
4	0.00	0.00	127.13	91.40	138.83	141.60	100.14	91.65	131.96	126.19	130.01
DESVIACION ESTANDAR											
1	57.89	4.90	4.02	21.60	4.82	2.80	5.97	26.18	8.32	5.03	6.70
2	46.95	5.45	5.21	15.14	4.57	2.99	6.30	23.26	6.76	6.84	6.99
3	23.91	63.95	4.07	11.05	3.59	2.43	4.94	20.55	5.73	6.66	8.22
4	0.00	0.00	4.08	11.90	3.10	2.15	5.82	18.68	4.73	4.94	7.44

Con este tipo de presentación gráfica no sólo se conoce el valor de ángulo de contacto que puede generar cada producto, sino que además se puede observar la evolución del mismo en función del número de manos aplicadas o lo que es lo mismo, en función de la cantidad de producto aplicado. Estos datos tienen una significación muy importante sobre todo desde el punto de vista del restaurador, dado que con este método se puede tener una idea precisa de cómo se modifican los parámetros de hidrofobicidad a medida que seguimos aplicando cantidades de producto en una piedra. De igual forma, con el seguimiento de esta evolución se puede presuponer que determinados tratamientos cuyos resultados de hidrorrepelencia sean muy parecidos independientemente de la aplicación de una mano o de cuatro, puedan modificar de forma diferente el sistema poroso del material pétreo y por tanto afectarán teóricamente a los valores de permeabilidad al vapor de agua.

Existen paralelos que ponen de manifiesto la utilidad de relacionar la cantidad de material protector por unidad de superficie, frente al índice de hidrorrepelencia, como por ejemplo el realizado por la Commissione NORMAL, Sottogruppo Sperimentazione Protettivi (Commissione NORMAL, 1993). En este trabajo se presenta la curva de dependencia del índice de protección (E%), en función de la cantidad de producto aplicada. Este índice se expresa según la ecuación:

$$E\% = \frac{A_1 - A_2}{A_1} 100 \quad (2)$$

donde  $A_1$ , equivale a la cantidad de agua absorbida por capilaridad por una muestra antes del tratamiento y  $A_2$ , es la cantidad de agua absorbida por capilaridad después del tratamiento. Con

este método y controlando naturalmente la cantidad de producto aplicado (g/por unidad de superficie) se pueden contruir curvas como la que se muestra en la figura 3. Se puede observar cómo hay una evolución del índice de hidropelencia desde cantidades pequeñas de producto ( $\pm 5 \text{ g/m}^2$ ), hasta llegar a un valor máximo de hidropelencia ( $\pm 9 \text{ g/m}^2$ ), convirtiéndose desde este momento la curva en un tramo asintótico.

Análogamente esta evolución permite conocer si es necesario aplicar mayor cantidad de producto para conseguir que el agua no moje al substrato pétreo, y por supuesto permite hacer una primera valoración del coste de un tratamiento de protección.

En los diagramas se ha representado también el ángulo de contacto del material no tratado. Dado que el ángulo de contacto que se ha obtenido para la biocalcarenita es cero, esencialmente por la alta porosidad que presenta este material y por tanto no es posible medirlo en los tiempos determinados por la recomendación NORMAL, se ha recurrido a medir el ángulo de otro tipo de roca, de naturaleza carbonatada.

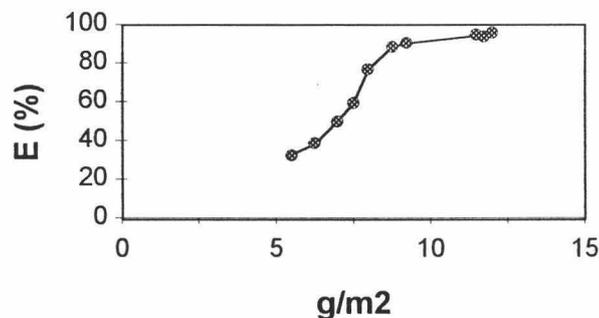


Figura 6.3 Representación gráfica de la dependencia del índice de protección (E%) y de la cantidad de producto aplicada. (Tomado de Commissione NORMAL, 1993)

Concretamente se trata de una caliza microesparítica procedente de las canteras de Sierra Elvira, cuya porosidad es de aproximadamente un 3% (Guardia et al, 1986). Este material es mojado por el agua, presentando un ángulo de contacto de  $75,75^\circ$ , con una desviación estándar de  $\pm 4,33^\circ$ . Este ángulo es el valor aproximado de la calcita, considerándose como ejemplo significativo para el caso de la biocalcarenita al estar constituida esencialmente por el mismo mineral aunque, la porosidad de esta roca respecto de la caliza de Sierra Elvira sea totalmente diferente.

Independientemente de la presentación del valor del ángulo de contacto de la calcita, cuya utilidad pienso no plantea ningún tipo de duda, hay que tener en cuenta que la calcarenita bioclástica de las canteras de Escúzar (Granada) es mojada por el agua en todos los casos con un valor de ángulo de contacto muy próximo o igual al valor cero.

Paralelamente se presenta en los diagramas una línea situada en el valor noventa, límite entre la hidrofobia y la hidrofilia, con ello pretendo ejemplificar mas claramente la evolución de determinados tratamientos en función de la cantidad de producto aplicado, y de cómo algunos de ellos presentan valores de hidropelencia con la aplicación de mas o menos cantidad de producto.

En la descripción de cada tratamiento se hará referencia a la facilidad o dificultad de adhesión de las gotas al soporte tratado. Esta consideración es importante porque aporta datos cualitativos en lo referente a la hidrofobicidad de un tratamiento; de esta forma, se pueden observar tratamientos cuyo ángulo de contacto sea elevado con independencia de que las gotas depositadas se adhieran con relativa comodidad, por el contrario, es posible observar tratamientos con ángulos de contacto también elevados cuya adhesión de gotas sea muy difícil de realizar. Estas dos observaciones ponen de manifiesto que el segundo tratamiento posee mejores características de hidropelencia; sirva por tanto como regla de oro que un tratamiento es mas hidrofugante que otro cuanto mayor dificultad presente a la hora de aplicar gotas sobre su superficie.

## TRATAMIENTO 1 (Hidróxido de calcio)

Los valores de ángulo de contacto que se han obtenido con este tratamiento se presentan en la tabla número 1 (valores medios y desviación estándar). Como se puede observar en la figura número ??? hay una evolución creciente del ángulo de contacto desde la primera hasta la segunda mano, estos valores oscilan alrededor de los 80 grados, aunque la desviación estándar en ambos casos es elevadísima, habiéndose observado casos de  $\pm 130$  grados y de 0 grados. Por lo que respecta a la morfología de las gotas depositadas, en el primer caso se observan formas muy heterogéneas, en correspondencia con la gran dispersión de valores medidos; en lo referente a la adhesión de estas al sustrato tratado en general es buena, no se han constatado casos de dificultad de adhesión. En el segundo caso (dos manos) las formas de las gotas son por lo general menos heterogéneas que en el primero, con una mayor tendencia a dar un ángulo elevado. Parece ser que la aplicación de dos manos de solución saturada de hidróxido de calcio, homogeneiza mejor la superficie de la piedra. La adhesión de las gotas sobre la piedra tratada es bastante buena, independientemente de que existan también ángulos elevados.

En el caso número tres, el ángulo que se registra cae drásticamente situándose cercano al valor cero; de igual forma la dispersión de valores se reduce, indicando esto que un gran parte de las medidas realizadas presentan valores muy similares (aproximadamente 20 grados). En relación a las formas observadas hay gran cantidad de ellas que tienen una forma baja, siendo en algunos casos poco simétricas. La adhesión al soporte es inmediata, no existe ningún caso de hidropelencia. Por último, como se observa en el diagrama (figura número ???) el caso de cuatro manos de producto genera en todas las mediciones realizadas ángulos con valor cero.

Por tanto con la aplicación de este tratamiento (solución saturada de hidróxido de calcio) se observa que ninguna de las cantidades de producto aplicadas son suficientes para dotar de hidrofobicidad al material calcarenítico aunque si existen casos de hidrofobicidad alta en algunos casos de gotas medidas. De todas formas los valores de la primera y segunda mano están localizados muy próximos al ángulo de contacto de la roca de Sierra Elvira. Este efecto puede deberse al cierre de porosidad que se genera con este tratamiento aunque como se puede ver en la trayectoria que describe el tratamiento, sólo se consiguen estos resultados en las dos primeras manos de aplicación, dado que a medida que se aplica mas producto el ángulo desciende hasta llegar al valor cero en la última mano de producto aplicada.

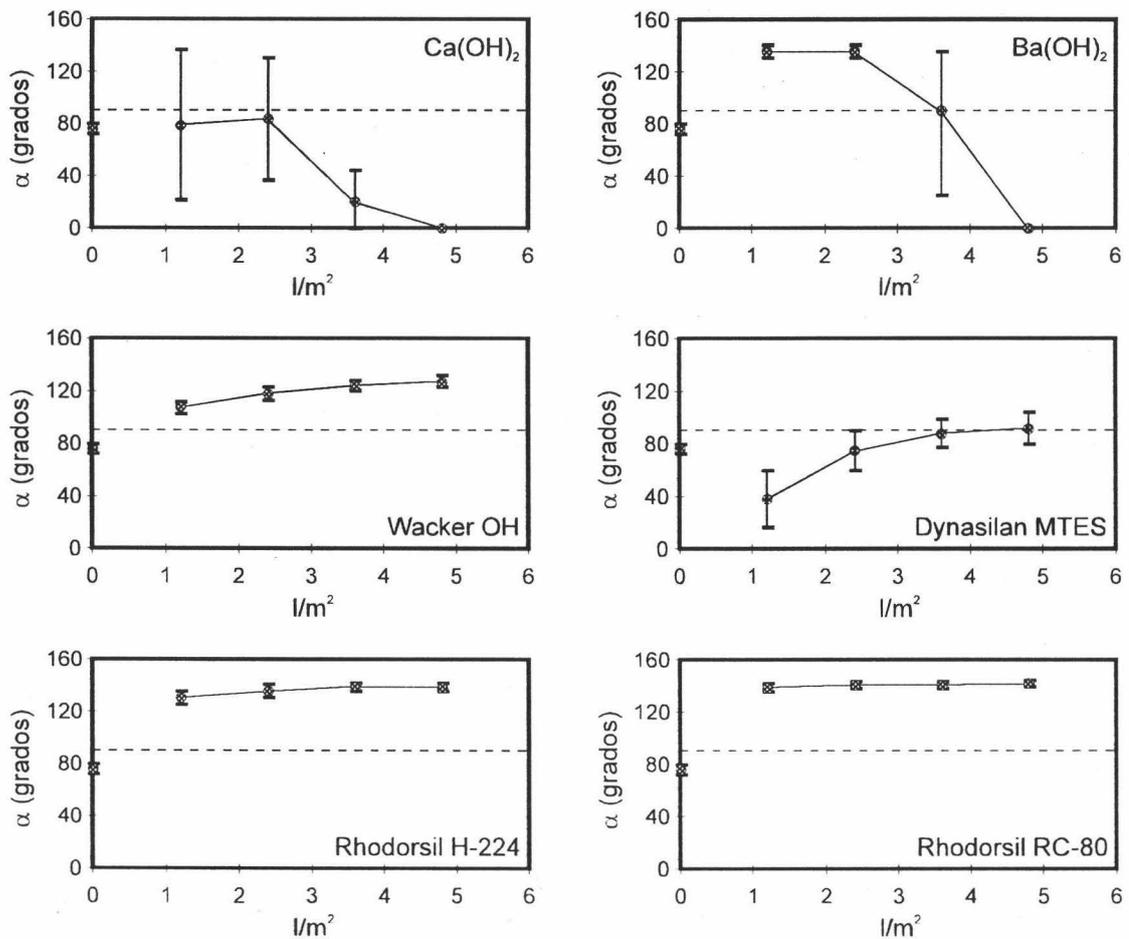


Figura 6.4 Variabilidad del ángulo de contacto en función de la cantidad de producto aplicado ( $l/m^2$ ) con diversos tratamientos.

## TRATAMIENTO 2 (Hidróxido de bario)

La figura número ???, ilustra la evolución del ángulo de contacto que se ha obtenido con este tratamiento. Se observa cómo con la aplicación de una mano de producto (1.2 l/m<sup>2</sup>) se registran valores muy elevados de hidrorrepelencia, alrededor de 135 grados; igualmente, la desviación estándar es relativamente pequeña en este primer ejemplo. En relación a la morfología de las gotas depositadas, todas tienen una forma muy buena, es decir, todas son perfectamente simétricas, siendo su adhesión al material tratado dificultosa. Esta falta de adhesión es observada en el momento de depositar las gotas, puesto que en la gran mayoría de los casos ha sido necesario incidir para que se queden adheridas. La evolución de la curva ángulo de contacto frente a la cantidad de material aplicado es ascendente en el segundo caso (dos manos de solución saturada de hidróxido de bario), alcanzándose valores también muy elevados para este tipo de consolidante e igualmente la desviación estándar es también pequeña. La morfología de las gotas es muy homogénea y muy simétrica; existe también una gran dificultad a la hora de adherir las gotas.

El caso siguiente (3.6 l/m<sup>2</sup>) desciende con respecto al valor del ángulo de contacto, este es de aproximadamente 90 grados y tiene una elevada desviación estándar, su posición está justamente en el límite de hidrorrepelencia, aunque se han observado casos tanto de elevado valor como de muy bajo ángulo de contacto. Este bajo ángulo de contacto está determinado porque en una de las muestras analizadas todos los valores han dado ángulos de cero grados, y por tanto en la serie se ha obtenido la media de todos ellos. La morfología de las gotas depositadas es variable, de tal forma que en las muestras 1 y 2 de esta serie todas presentan una morfología muy buena y simétrica; de igual forma la adherencia de las mismas a la piedra se realiza con dificultad. En la tercera probeta de esta serie todos los ángulos medidos han sido cero, y por tanto la morfología de las gotas no es medible. Finalmente para cuatro manos de producto aplicadas el valor del ángulo de contacto es cero en todos los casos medidos.

Con este tratamiento se observa cómo con la aplicación de una y dos manos se consiguen muy buenos valores de hidrorrepelencia, muy por encima del valor noventa y naturalmente por encima del valor de la calcita; en el caso de tres manos estos valores son muy altos (ángulos elevados), aunque el exceso de producto puede ocasionar que estos valores caigan drásticamente hasta el valor cero como ocurre también con la aplicación de cuatro manos de producto.

## TRATAMIENTO 3 (Wacker OH)

Con este tipo de tratamiento se observa que hay una evolución creciente del ángulo de contacto desde un primer momento (1 mano) hasta la aplicación de mayor cantidad de producto. Por lo que se observa de los resultados gráficos el tratamiento en todas sus variantes queda situado por encima de la línea del valor noventa; hay en todos los casos por tanto hidrorrepelencia. La evolución de hidrofobicidad oscila desde aproximadamente 105° (1 mano),

115° (2 manos), 120° (3 manos), hasta  $\pm 130^\circ$  (4 manos); siendo en todos los casos muy poco significativa la desviación estándar  $\pm 4^\circ$ .

La morfología de las gotas en todos los casos es bastante aceptable, guardando por lo general buena simetría. La adhesión al sustrato se ha realizado también con bastante comodidad sin haberse observado casos difíciles de unión de gotas a la superficie. Como síntesis hay que considerar que los resultados obtenidos con este tratamiento son muy aceptables, dotando de hidrofobicidad a la calcarenita respecto del material no tratado.

Por otra parte las diferencias desde 1 mano hasta cuatro manos no son lo suficientemente importantes como para tener que emplear tanta cantidad de producto (aproximadamente 5 litros por metro cuadrado en cuatro manos) para conseguir un resultado óptimo. Pienso que entre 2 y 3 manos ( $\pm 2.5 \text{ l/m}^2$ - $3.5 \text{ l/m}^2$ ) está la medida apropiada, siempre y cuando se tenga que recurrir a la consolidación del material en cuestión, añadiendo además un curioso efecto de hidrorrepelencia. En cualquier caso, sino es necesaria la consolidación de la roca que se tenga que tratar, es mejor recurrir a otros productos específicamente hidrofugantes.

## TRATAMIENTO 4 (Dynasilan MTES)

Existe una evolución muy importante de los valores de ángulo de contacto con las diferentes manos de producto aplicado. Esta evolución es creciente de igual forma que el producto anterior, aunque por el contrario esta evolución se produce desde valores bastante bajos. En la gráfica correspondiente (figura número ???), se ve claramente el escaso efecto que se produce con la aplicación de una mano de producto, con valores de ángulo de contacto de  $\pm 35^\circ$  y una desviación estándar muy elevada, alrededor de  $\pm 20^\circ$ . Estos valores están justificados por la dispersión e ángulos y por la aparición de valores igual a cero en todas las probetas de la serie. La morfología de las gotas es muy heterogénea en todos los casos medidos y la adhesión al soporte pétreo se produce con gran facilidad y celeridad.

En el caso de 2 manos de producto ( $\pm 2.5 \text{ l/m}^2$ ) hay un aumento importante del ángulo de contacto, alrededor de  $40^\circ$  mas que en el caso anterior, situándose del valor en este caso en unos  $75^\circ$  aunque la desviación estándar también es alta como en el caso de una mano ( $\pm 15^\circ$ ). La morfología de las gotas no es tampoco demasiado homogénea, observándose una fuerte tendencia a la rápida adhesión de las gotas al sustrato tratado.

Con la adición de mas cantidad de producto 3 y 4 manos ( $\pm 3.5 \text{ l/m}^2$  hasta casi  $5 \text{ l/m}^2$ ) no se consiguen resultados muy óptimos, entendiendo que todo resultado favorable es el que situa su valor medio por encima de la barrera de los noventa grados, y por ello, ninguno de los dos casos lo hace con holgura, independientemente de que sí se hayan medido casos aislados de hidrorrepelencia; los valores medios de ángulo de contacto se sitúan próximos a los  $90^\circ$  aunque todavía la desviación estándar es bastante considerable. La forma de las gotas es algo mas homogénea con una mayor tendencia a la simetría en ambos casos y la adhesión al soporte pétreo se resuelve fácilmente.

Parece ser, por los resultados observados gráficamente que a medida que se aplica mas cantidad de producto, disminuye la acción del sustrato pétreo aunque, como observamos, incluso con la aplicación de cantidades elevadas de producto (cercanas a los 5 l/m<sup>2</sup>) no es suficiente para dotar de una óptima hidropelencia a la piedra de las canteras de Escúzar.

Conviene confirmar que con 4 manos de producto los valores medios de ángulo de contacto sobrepasan la línea de los 90°; en concreto el ángulo de contacto obtenido es de 91.4°, diferencia que a mi juicio es muy pobre para la cantidad de producto que se ha aplicado.

### TRATAMIENTO 5 (Rhodorsil H-224)

La aplicación de este tratamiento genera como se puede comprobar en la figura número ???, un elevado valor de ángulo de contacto en todas las manos aplicadas, con una pequeña desviación estándar. Existe también una débil evolución creciente del ángulo de contacto conforme se aplica mas cantidad de producto.

Los valores oscilan desde aproximadamente 130° (1 mano), 135° (2 manos) y 140° (3 y 4 manos). Paralelamente los valores de desviación estándar registrados son pequeños ( $\pm 4^\circ$ ) en todos los casos.

Por lo que respecta a las formas de las gotas el aspecto de todas es muy bueno, es decir las formas que presentan carecen de asimetrías; como en todos los casos de medición del ángulo de contacto han sido depositadas sobre toda la superficie de la probeta sin reparar en la existencia de macroporos. En relación a la facilidad de adhesión de gotas también se observa una evolución creciente, aunque en casi todos los casos hay dificultad a la hora de depositar las gotas. Paralelamente a la evolución del valor numérico, las gotas se transforman en mas definidas a medida que aumenta la proporción de producto hidrofugante, siendo su base menos ancha conforme se incrementa la cantidad de protectivo. El valor máximo medido en la relación área-altura ha sido en el caso de cuatro manos, cuya proporcionalidad es de 1-2 en el 99% de los casos medidos (ver anexos número???)

Como conclusión parcial cabe comentar que en todos los casos observados el valor de hidropelencia que se registra a partir del cálculo del ángulo de contacto, es muy bueno. Esto indica que en el supuesto caso de necesidad de hidrofugación de una roca calcarenítica (canteras de Escúzar), basta aplicar una mano, máximo dos de protectivo (1.2 l/m<sup>2</sup> hasta 2.4 l/m<sup>2</sup>) para conseguir resultados muy óptimos. De esta forma, no sólo se evitará taponar innecesariamente el sistema poroso de la piedra, con lo cual será mas permeable al vapor de agua, sino que se ahorrará tiempo y dinero.

## TRATAMIENTO 6 (Rhodorsil RC-80)

Los datos obtenidos con la aplicación de este tratamiento, ponen de manifiesto la práctica igualdad con respecto al valor del ángulo de contacto de las diferentes cantidades de producto aplicadas.

Además de ser muy similares los valores medios, oscilando desde aproximadamente  $138^\circ$ , hasta  $141^\circ$ , la desviación estándar es igualmente muy pequeña alrededor de  $\pm 2^\circ$  en todos los casos. La forma de las gotas es muy regular en todas las probetas que se han medido, con un elevado porcentaje de gotas cuya relación area-altura es de 1-2. Por lo que respecta a la adhesión de las mismas a la piedra, es aceptable en los caso 1 y 2 manos, apareciendo problemas para depositarlas a partir de estas cantidades.

Los mejores resultados en cuanto a hidrofugación se refiere se han conseguido con la aplicación de esta resina; sin duda la doble propiedad consolidante y protectora genera en primer lugar una oclusión de la porosidad muy importante, seguida por el efecto hidrorrepelente del polisiloxano que incluye este producto. Este efecto es idéntico al producto número 5, aunque los valores de ángulo de contacto son mas altos por el efecto comentado anteriormente.

Por lo que respecta a la evolución del ángulo en función de la cantidad de producto, como es obvio esta evolución (figura número ???) no es significativa; si tenemos en cuenta que con la aplicación de una mano de producto ( $1.2 \text{ l/m}^2$ ) los resultados son muy positivos, es decir se consigue un buen efecto de hidrorrepelencia, la adición de mayor cantidad de producto sólo estaría justificada para la consecución de una mayor cohesión en el sustrato pétreo degradado. En definitiva sólo parece lógico incorporar mas material consolidante-protector en el caso de que se pretenda dotar de una mejor resistencia mecánica a una roca susceptible de ser consolidada; no sería necesario añadir mas producto si las pretensiones restauradoras son exclusivamente protectoras. De igual forma que en el caso anterior excederse en la cantidad de producto puede acarrear como mínimo una pérdida de tiempo y dinero, además de poder alterar fuertemente los valores de permeabilidad al vapor de agua.

## TRATAMIENTO 7 (Paraloid B72)

Los resultados de ángulo de contacto obtenidos mediante la aplicación de este tratamiento (resina acrílica) quedan recogidos en la tabla número ??? representándose en la figura número ???. Como se puede observar, todos los valores medios que se obtienen son muy similares, situándose próximos al valor  $100^\circ$ ; igualmente la desviación estándar que se ha registrado es muy parecida en todos los casos,  $\pm 5^\circ$ . La evolución existente es por tanto insignificante con pequeñas diferencias desde la aplicación de una mano hasta cuatro.

La forma de las gotas depositadas es relativamente homogénea; la adhesión al sustrato tratado no presenta ningún problema en todos los casos registrados. Como pequeña conclusión cabría comentar que este producto dota de una relativa hidrorrepelencia a la calcarenita de las

canteras de Escúzar; bien es cierto que se supera el valor límite de hidrofilia (noventa grados), aunque a mi juicio un producto con buenas propiedades hidrofugantes debe superar con mayor holgura este límite. En cualquier caso, a partir de los datos obtenidos no cabe mas conclusión que la que se observa en la tabla número 1 y en la figura???, este producto (resina acrílica Paraloid B72) puede ser usado sin ningún problema exclusivamente como protector, puesto que en cualquier caso de los observados, desde 1.2 l/m<sup>2</sup> hasta casi 5 l/m<sup>2</sup> queda constatada la hidropelencia.

En cualquier caso como se demuestra en la gráfica (figura número ???), no es necesario aplicar mas que una mano de producto (o el equivalente de 1.2 l/m<sup>2</sup>), dado que la incorporación de mas producto no mejora en absoluto los valores de ángulo de contacto y si puede por el contrario afectar fuertemente los valores de permeabilidad al vapor de agua.

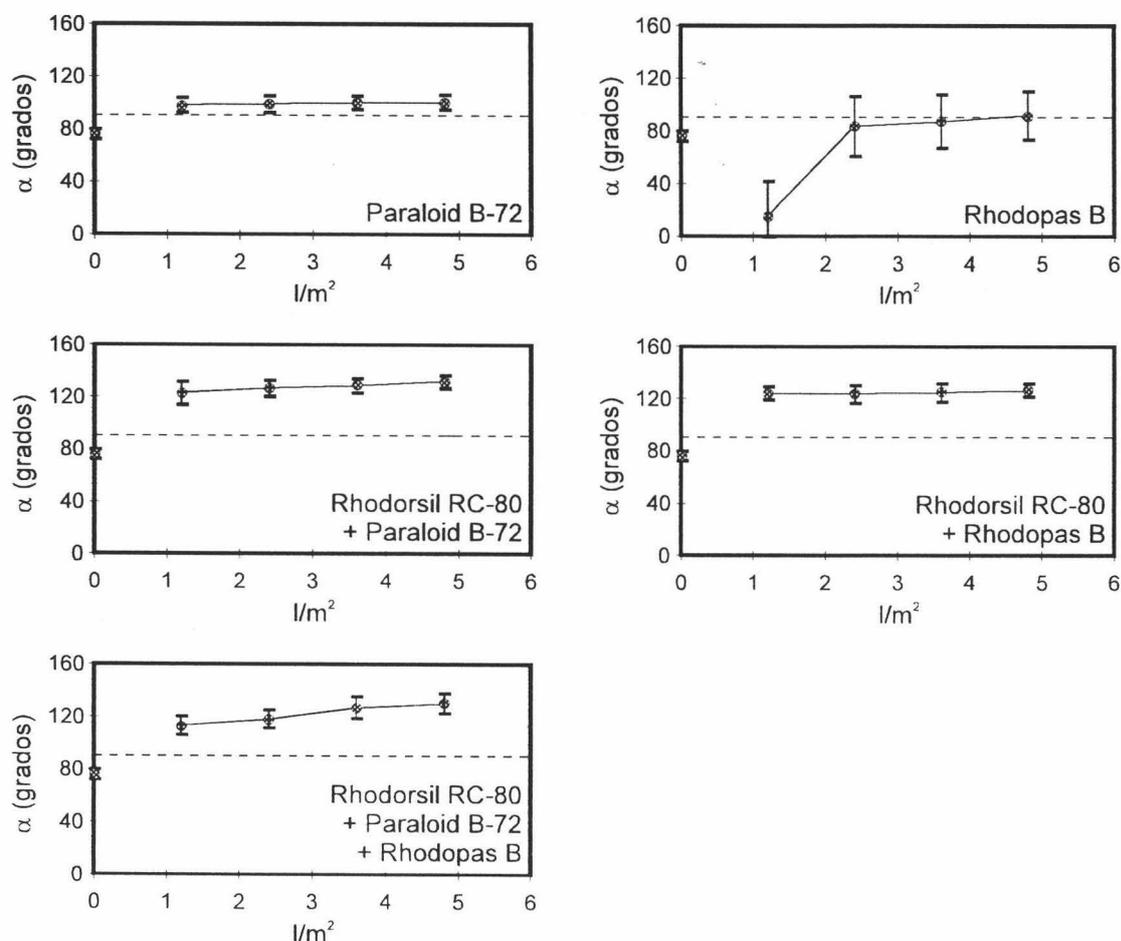


Figura 6.5 Variabilidad del ángulo de contacto en función de la cantidad de producto aplicado ( $l/m^2$ ) con diversos tratamientos.

## TRATAMIENTO 8 (Rhodopas B)

Con la aplicación de la resina vinílica en este tipo de roca los resultados de hidrorrepelencia obtenidos no son demasiado óptimos, existe igualmente una evolución creciente de los valores de ángulo de contacto con la mayor aplicación de producto en cada mano. De esta forma, en el caso de una mano ( $1.2 \text{ l/m}^2$ ) el valor medio registrado es de aproximadamente  $15^\circ$ , con una elevada desviación estándar  $\pm 25^\circ$ . Tanto el valor medio de la serie (90 gotas) como la desviación estándar son consecuencia del elevado número de registros con valor cero.

La forma de las gotas es en este caso muy heterogénea, dado que domina una rápida absorción de las mismas; la adhesión al soporte pétreo es así mismo muy rápida. Está claro que el efecto de hidrorrepelencia que genera esta cantidad de producto no es ni mucho menos suficiente.

A partir de la aplicación de dos manos y en adelante ( $\pm 2.5 \text{ l/m}^2$ , hasta aproximadamente  $5 \text{ l/m}^2$ ), se produce un fortísimo aumento del ángulo de contacto, oscilando los valores desde alrededor de  $80^\circ$ , hasta  $91^\circ$  (casos de 2 y 4 manos). La desviación estándar es en los tres casos muy importante, situada en  $\pm 20^\circ$ . En lo referente a la morfología de las gotas parece que solamente se homogeneizan con la aplicación de la mayor cantidad de producto por metro cuadrado, independientemente de que la adhesión sea en todos los casos rapidísima.

Como visión general de los resultados obtenidos, la aplicación de este producto en este tipo de piedra no genera en ningún caso hidrorrepelencia, al margen de que en el último caso (4 manos de producto) el valor sea superior a noventa grados. Vuelvo a incidir que no me parece adecuada la aplicación de un determinado material protector que confiera tan pobre hidrorrepelencia a una roca, con esa desmesurada cantidad de producto, dado que con bastante seguridad se generan mas problemas en la roca que se aportan mejoras.

## TRATAMIENTO 9 (Rhodorsil RC-80 y Paraloid B72)

La aplicación de la mezcla acril-silicónica sobre la roca biocalcarenítica de las canteras de Escúzar, genera un aceptable valor del ángulo de contacto agua-piedra, valor que tiende a crecer suavemente a medida que se aplica mayor cantidad de producto por metro cuadrado. Tabla número ??? y figura ???.

En todos los caso registrados el valor medio es elevado, oscilando desde aproximadamente  $120^\circ$ , hasta  $130^\circ$  (de  $1.2 \text{ l/m}^2$ , a  $4.8 \text{ l/m}^2$ ), igualmente ocurre con la desviación estándar, que disminuye a medida que se incorpora mayor cantidad de producto (tabla número ???).

La morfología de gotas observada es en todos los caso aceptable, es decir son por lo general formas regulares. La adhesividad de las mismas al soporte pétreo se ha realizado sin ningún problema.

Simplemente cabe comentar a raíz de los resultados que esta mezcla ofrece unos resultados bastantes aceptables en cuanto a hidropelencia se refiere, en todas las cantidades ensayadas. Por tanto, y dado que las diferencias entre de ángulo de contacto entre uno volúmenes y otros no es lo suficientemente significativa, entiendo que es mejor aplicar una sola mano de producto (1.2 l/m<sup>2</sup>) dado que esto proporcionará un ahorro importante de tiempo y dinero en una obra de restauración, además de que permitirá que el material pétreo tratado sea más permeable al vapor de agua.

### **TRATAMIENTO 10 (Rhodorsil RC-80 y Rhodopas B)**

De igual forma que el caso anterior con este tratamiento se consiguen unos resultados aceptables en cuanto a hidropelencia se refiere. La evolución de ganancia de ángulo de contacto en función de la cantidad de producto aplicado, es si cabe más sutil que el caso anterior (figura número ???).

Los valores están situados entre 123° y 126° (tabla número ???), igualmente la desviación estándar que se ha medido es relativamente pequeña. Este último dato indica que existe una relativa homogeneidad en cuanto a la morfología de las gotas y consecuentemente en cuanto al valor del ángulo de contacto. Esta morfología es buena con una buena regularidad de formas; la adhesión al soporte tratados no ha presentado ningún problema en todos los casos registrados.

La conclusión parcial con este tipo de tratamiento (mezcla vinil-silicónica) es muy parecida al tratamiento número nueve: es decir, ante la similitud de resultados, considero que es mejor aplicar menor cantidad de producto para evitar la interferencia con el sistema poroso del material no tratado, además de ahorrar producto.

### **TRATAMIENTO 11 (Rhodorsil RC-80, Paraloid B72 y Rhodopas B)**

Los resultados obtenidos con la aplicación de la tercera mezcla (mezcla acril-vinil-silicónica) diseñada por mi para la evaluación del comportamiento de diversos agentes protectivos y consolidantes, pone de manifiesto que posee unas características óptimas para ser empleada como material de conservación, dentro del ámbito de la restauración de material pétreo.

Todos los volúmenes de producto aplicados confieren hidropelencia a la calcarenita de las canteras de Escúzar. Naturalmente se observa una evolución en el incremento del ángulo de contacto, mas acusada respecto de los productos 9 y 10, aunque tampoco es demasiado fuerte. Los valores varían desde 113° para el caso de 1.2 l/m<sup>2</sup>, hasta 130°, para el de cuatro manos de producto ó 4.8 l/m<sup>2</sup>.

La desviación estándar medida es aproximadamente de  $\pm 7^\circ$  en todos los casos registrados, esto indica que no ha existido una heterogeneidad importante en cuanto al valor del ángulo de contacto que se ha medido en toda la serie. Por lo que respecta a la morfología de las gotas, tampoco se observan grandes deshomogeneidades, siendo por lo general bien regulares. La adhesividad de las mismas a la piedra es también buena.

Como en casos anteriores (tratamientos 9 y 10) parece mas apropiado aplicar una sólo mano de producto (1.2 l/m<sup>2</sup>) para conseguir óptimos resultados, dado que una hidropelencia de aproximadamente 115° es más que suficiente para impedir que el agua pueda penetrar al interior de la piedra en condiciones normales. Como también he referido anteriormente la menor aplicación de una cantidad de producto, será siempre más ventajosa por que las interferencias con el soporte pétreo también será menor.

Tabla 6.2 Valores médios de tiempo de absorción de gotas y desviación estándar de los diferentes tratamientos en función de la cantidad de producto aplicado. 1 mano (1.2 l/m<sup>2</sup>); 2 manos (2.4 l/m<sup>2</sup>); 3 manos (3.6 l/m<sup>2</sup>); 4 manos (4.8 l/m<sup>2</sup>).

TRATAMIENTOS	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
VALOR MEDIO TIEMPO DE ABSORCION DE GOTAS (min)											
Manos											
1	18.44	34.44	27.00	14.33	35.44	40.11	21.00	9.44	30.00	31.00	28.22
2	18.77	35.22	29.22	17.44	35.77	40.33	21.22	16.44	31.55	29.88	30.00
3	11.22	18.00	30.55	18.22	39.55	41.33	22.00	19.55	32.22	32.11	31.44
4	0.03	0.03	31.88	19.55	40.33	43.77	21.66	19.22	35.66	32.11	35.11
DESVIACION ESTANDAR											
1	1.06	0.68	0.81	0.94	0.95	0.73	1.05	1.25	0.94	0.94	0.91
2	0.62	0.78	0.78	0.49	0.78	0.66	0.78	1.42	0.49	0.56	0.81
3	1.22	1.15	0.83	1.13	0.83	1.05	0.94	0.95	1.47	1.96	1.16
4	0.01	0.01	0.99	0.83	0.94	0.91	0.94	0.91	1.24	1.37	1.28

Paralelamente a la medición del ángulo de contacto, se ha controlado el tiempo de absorción de gotas sobre las superficies de las muestras tratadas. Este control se ha realizado para comprobar en que medida aporta este sencillo ensayo una idea de la hidropelencia inducida por los diferentes productos (De Castro et al. 1988). La prueba ha consistido en depositar gotas calibradas sobre la superficie de las diferentes probetas (concretamente tres por muestra), para cronometrar seguidamente los tiempos de absorción. El aparataje empleado ha sido el mismo que se ha empleado para medir los valores de ángulo de contacto; por tanto las gotas depositadas han sido siempre constantes, la visualización de las mismas se ha realizado con el sistema óptico de aumento que consta el aparato. La medida ha sido muy simple; se han depositado las gotas sobre la superficie de las probetas tratadas midiendo el tiempo de absorción (con un cronómetro) hasta que desaparecían de la superficie de la piedra.

Todas las gotas se han medido con unas condiciones constantes de temperatura y humedad relativa (estos parámetros han sido 20°C de temperatura y 50% de humedad relativa), igualmente el volumen de las microgotas ha sido siempre de 4 µl. De los nueve valores obtenidos con cada tratamiento, se ha obtenido la media aritmética y la desviación estándar. Los datos del tiempo de absorción de microgotas están expresados en minutos y aparecen reflejados en la tabla número ???.

Por lo que respecta a los resultados obtenidos, hay que tener en cuenta que el tiempo de absorción de gotas del material no tratado es de pocos segundos ( $\pm 3$  segundos), por tanto, los cambios generados por los diferentes consolidantes y protectivos son muy significativos en la mayoría de los casos. Así mismo el tiempo que se ha medido para la evaporación de estas microgotas es de aproximadamente 45 minutos, por ello, algunos tratamientos impiden verdaderamente que las gotas penetren en el interior, dado que la evaporación de las mismas es en muchos casos similar a los tiempos registrados

De igual forma estos resultados tienen cierta coincidencia con los obtenidos con el ensayo de ángulo de contacto (ver tabla número ???), por lo que se han representado gráficamente los valores medios de ángulo de contacto frente a los valores medios del tiempo de absorción de gotas (figura número ???). Se ha pretendido con ello confirmar los trabajos previos en este campo que correlacionan linealmente la medida de ángulo de contacto con la del tiempo de absorción de gotas como un valor importante en la evaluación de un comportamiento hidrófugo (De Castro, 1983).

La visión gráfica de correlacionar estos dos valores muestra que las muestras medidas por mí no trazan ninguna línea, es más, los valores dibujan una curva con una pendiente moderada de aspecto asintótico al final de la misma. Por tanto, con este tipo de rocas y con estos tratamientos no se puede hablar de esa correlación y por tanto no es posible determinar el grado de hidrorrepelencia con independencia del método empleado. Esta ausencia de correlación ha sido anteriormente constatada por otros investigadores en trabajos precedentes (Peruzzi et al, 1984). En este trabajo se corrobora cómo no existe una correlación lineal entre los valores de ángulo de contacto y tiempo de absorción de gotas a la hora de evaluar diferentes tratamientos protectivos sobre el mármol de Candoglia (material ampliamente utilizado en monumentos italianos). En concreto los resultados relativos a hidrorrepelencia, de los diferentes tratamientos empleados y obtenidos mediante ángulo de contacto y tiempo de absorción de gotas no coinciden finalmente.

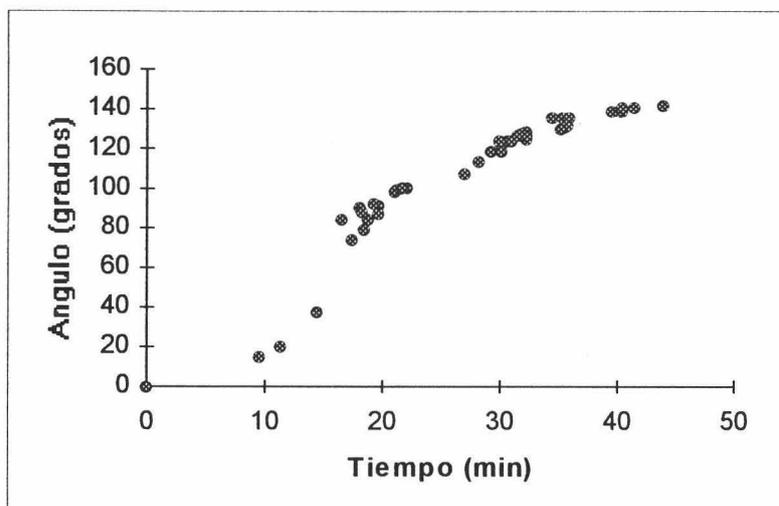


Figura 6.6 Diagrama de correlación entre el ángulo de contacto y tiempo de absorción de gotas (valores medios), medido para cada tratamiento estudiado.

## 6.4. DISCUSION Y CONCLUSIONES

A raíz de los datos presentados se puede concluir que los mejores resultados han sido de mayor a menor los obtenidos con la resina silicónica Rhodorsil RC-80 (tratamiento número 6), oligómero polisiloxano Rhodorsil H-224 (tratamiento número 5), mezcla acril-silicónica, mezcla acril-vinil-silicónica y mezcla-vinil silicónica (tratamientos 9, 11 y 10).

El criterio de clasificación ha sido simple: todos ellos presentan ángulos muy superiores al límite de hidrofilia (noventa grados de ángulo de contacto) y la gran mayoría de ellos quedan representados por una línea prácticamente horizontal en la relación ángulo de contacto versus cantidad de producto aplicado por superficie cuadrada. Igualmente los tiempos de absorción de migrogotas son prácticamente en todos los casos elevados, manteniendo una homogeneidad en relación a las diferentes cantidades de producto aplicadas.

Esto indica por un lado la mejoría que se obtiene en relación al índice de hidropelencia respecto de la roca no tratada con este tipo de productos por una parte, y por otra que este aumento en cuanto a la hidropelencia inducida por estos tratamientos es muy adecuada con cualquiera de las cantidades aplicadas de producto. Por tanto para cualquier tratamiento protector de roca calcarenítica es aconsejable el empleo de estos productos, aunque como se comentó en el apartado de resultados no es necesario aplicar grandes cantidades de producto para conseguir buenos resultados.

En el caso concreto de la resina silicónica Rhodorsil RC-80 no es necesario una mayor aplicación de producto puesto que con una menor se consiguen buenos resultados. Igualmente hay que considerar que el efecto que produce este tipo de material es consolidante y protector, por tanto su empleo debe de estar condicionado en intervenciones que necesiten también de una consolidación. Este hecho es idéntico en los casos de las mezclas y deben de estar sujetos a intervenciones paralelas de consolidación.

El único material que se puede emplear simplemente como protector es el oligómero akillpolisiloxano Rhodorsil H-224, aunque con este producto tampoco es necesaria la aplicación de cantidades excesivas, concretamente con la sólo aplicación de una mano ( $1.2 \text{ l/m}^2$ ) es suficiente.

Los valores de ángulo de contacto de estos producto están constatados en otros trabajos (Villegas, 1989), expone los resultados obtenidos con un protector con naturaleza similar a la del producto Rhodorsil RC-80 y Rhodorsil H-224, cuyos valores de ángulo de contacto para diferentes rocas muy porosas de Andalucía son los siguientes: piedra del Puerto de santa María con Tegosivin HL-100 ( $99.8 \pm 8.9$ ); piedra de Espera con Tegosivin HL-100 ( $109.6 \pm 8.6$ ) y piedra de Ubeda con Tegosivin HL-100 ( $121.7 \pm 6.4$ ). Como se observa estos valores se acercan (sobre todo el último valor) a los registrados para el caso de la piedra de las canteras de Escúzar (en este trabajo no se presentan o se han realizado ensayos de ángulo de contacto sobre la piedra de Granada).

Así mismo (Alessandrini et al, 1993), aportan valores de ángulo de contacto paralelos a los obtenidos con la resina silicónica RC-80 (tratamiento número 6). El tratamiento empleado en este caso es una mezcla de resina silicónica de la casa Rhône Poulenc, RC-60 (compuesta por silicato de etilo mas un metilpolisiloxano) y del metilpolisiloxano Rhodorsil H- 224 de la misma firma comercial. Los ensayos han sido realizados sobre una roca arenisca, siendo los valores de ángulo de contacto ( $143^\circ \pm 5$ ) similares a los obtenidos con el tratamiento número 6 ( $143^\circ \pm 5$ ).

Otros trabajos como los realizados por (Tabasso et al. 1992) que evalúan las condiciones de envejecimiento natural y artificial de diversos productos empleados para impermeabilizar el mármol de Carrara y Proconnesio, ofrecen valores de ángulo de contacto para mezclas acril-silicónicas muy bajos con respecto a los obtenidos con las mezclas que yo he diseñado. Estos valores oscilan desde  $84 \pm 6$  y  $79 \pm 5$  para el caso del mármol de Carrara, hasta  $78 \pm 9$  y  $78 \pm 5$  para el mármol Proconnesio. Como se puede observar los ángulos obtenidos con estos tratamientos sobre los dos tipos de mármol, no guardan ninguna relación con los que yo he obtenido para una roca que tiene como mínimo cuatro veces mas de volumen de poros (ver tabla número ???).

Otros productos de los empleados en esta memoria ofrecen resultados menos homogéneos, aunque en gran parte de los casos superan los límites de hidrorrepelencia; el orden de calidad de estos productos son: consolidante a base de silicato de etilo Wacker OH (tratamiento 3), consolidante-protector acrílico Paraloid B-72 (tratamiento 7), protector

silicoorgánico Dinasilan MTES (tratamiento 4), y consolidante-protectivo vinílico Rhodopas B (tratamiento 8).

En primer lugar, el caso registrado con el tratamiento consolidante a base de silicato de etilo (tratamiento número 3), no deja de ser sorprendente por los elevados ángulos de contacto que ofrece ( $\pm 105$  hasta 130 grados) que se incrementan en función de la mayor cantidad de producto aplicado. Esta hidrorrepelencia puede estar justificada por una deficiente hidrólisis del silicato de etilo con una pobre polimerización posterior. Esto puede generar que en las moléculas resultantes queden grupos OH residuales, produciendo esa hidrorrepelencia. Estos resultados que aparentemente pueden ser positivos afectan directamente al funcionamiento del consolidante, dado que una defectuosa polimerización creará obviamente un subproducto mucho más débil y menos resistente. En cualquier caso, mediante el control de la hidrorrepelencia se puede constatar si la polimerización ha sido o no correcta.

De todos modos existen ejemplos previos que hablan de un efecto hidrorrepelente del producto en un primer momento; hidrorrepelencia que desaparece posteriormente (Villegas, 1989) y que ha sido también constatada en las muestras aquí presentadas. Este fenómeno se ha medido sobre las probetas empleadas en este caso unos siete meses después de la aplicación del producto. En este trabajo (Villegas, 1989) se han observado paralelismos en cuanto al ángulo de contacto medido con el consolidante Wacker OH. Los resultados que ofrece esta investigadora oscilan desde  $103 \pm 8.8$  para el caso de la piedra del Puerto de Santa María, hasta los  $106.2 \pm 11.5$  para la piedra de Espera. Como queda patente los resultados aquí presentados entran dentro del rango medido para la roca biocalcarenítica de las canteras de Escúzar. En cualquier caso, es poco aconsejable que aparezca la hidrorrepelencia del producto anteriormente descrita, dado que puede afectar a las características mecánicas del material de precipitación. Es mejor conseguir una buena hidrólisis del producto y por consiguiente una correcta polimerización, para posteriormente aplicar un protector (tipo polisiloxano) sobre el material tratado.

En cuanto al funcionamiento de la resina acrílica Paraloid B-72 los resultados ponen de manifiesto que actúa medianamente como hidrofugante, dado que los valores de ángulo de contacto son muy similares en todos los casos ensayados ( $\pm 100^\circ$ ). Estos valores no son demasiado importantes sobre todo en los casos de aplicación de cantidades importantes (aproximadamente  $5\text{l/m}^2$ ), dado que con toda seguridad si se aplican estos volúmenes de producto sobre la piedra, debe haber una modificación importante del sistema poroso y por consiguiente también una modificación importante en cuanto a la permeabilidad al vapor de agua.

Existen referencias en la literatura como paralelos al comportamiento de las resinas acrílicas (Peruzzi et al, 1984). En este trabajo, los resultados obtenidos con este tipo de material de conservación, aplicada sobre mármol, son muy similares ( $\pm 94^\circ$ ) a los que se aportan en esta memoria de investigación. De igual forma la aplicación de la resina se ha realizado mediante impregnación a pincel, con un total de dos manos aplicadas con una diferencia de una de la otra de 24 horas.

Por lo que respecta al protectivo a base de metil-trietoxi-silano (monómero) las características de este material hacen que posea una propiedades esencialmente hidrófugas (ver capítulo número ???), por ello los resultados obtenidos debieran de ser mas favorables que los registrados en todos los casos. Como se ha visto en el apartado de resultados la evolución del ángulo de contacto oscila desde aproximadamente los 35° hasta 90°. Estos resultados indicaban que habría de incorporarse mas cantidad de producto a la piedra para conseguir un efecto hidrorrepelente, aunque por el contrario, esto significa un incremento del coste del tratamiento bastante considerable, teniendo también en cuenta que el producto no modifique las condiciones de permeabilidad al vapor de agua

De todos modos los resultados ponen de manifiesto que con este producto no se consigue hidrofobizar aceptablemente a la roca soporte de este trabajo de investigación, con ninguna de las cantidades de protectivo empleado. Estos resultados entran en contradicción con los observados en otros ensayos (ensayo de succión capilar y absorción libre de agua), donde si se han constatado las propiedades teoricas que corresponden a un alkilsilano (ver capítulos números ???). Esta ausencia de hidrorrepelencia puede estar motivada por varias causas: la primera es la mínima cantidad de material depositado en el interior de la piedra (alrededor de un 0.1% después de haber saturado la muestra de producto), aunque esto no es justificable puesto que en otros ensayos se ha constatado hidrorrepelencia (capilaridad y absorción libre), e incluso en el propio ensayo (ver capítulo número) que pretende controlar la cantidad de materia activa residual que queda dentro de la piedra una vez evaporado todo el disolvente, se ha constatado de forma cualitativa una buena hidrorrepelencia con ángulos próximos a los 130°. Esta hidrorrepelencia observada de forma cualitativa ha sido medida como mínimo un año después de haber realizado el ensayo anteriormente comentado.

Otra causa podría ser la deficitaria polimerización del producto motivada por la falta de humedad ambiental necesaria para la hidrólisis y posterior polimerización, o bien, la poca cantidad de producto puede generar una dispersión de las moléculas del monómero y por tanto la hidrólisis como la polimerización no se haya efectuado de forma correcta. Así mismo, puede existir una ralentización de la polimerización por efecto de la calcita (Danehey et al, 1992). En este trabajo se pone de manifiesto la relación existente entre la polimerización de monómeros siliconados (metil-trimetoxi-silano) respecto del material soporte: cuarzo o calcita. Las conclusiones que aportan estos investigadores son las siguientes: mientras que el cuarzo tiene una débil influencia en la polimerización de estos productos, la calcita ralentiza drásticamente este proceso. Esto puede ocasionar que importantes cantidades de este producto se evaporen antes de polimerizar. Por tanto concluyen que es muy importante que la aplicación de estos productos sea de forma lenta para favorecer la polimerización de estos materiales empleados en conservación.

El último material cuyo funcionamiento hidrorrepelente es el más débil de todos, sería el de la resina vinílica Rhodopas B. Las características hidrófugas que aporta esta resina son muy débiles en función de los resultados que se han obtenido (ver tabla número ???). En conclusión, y como se apuntó en el apartado de resultados parece absurdo aplicar este producto con una finalidad protectora, dado que como se desprende de los resultados obtenidos el

máximo valor de ángulo de contacto que se puede obtener con una cantidad elevada de producto (aproximadamente 5 l/m<sup>2</sup>) es de aproximadamente 90°.

Este valor de ángulo de contacto parece ridículo, si tenemos en cuenta la elevada materia que hay que introducir en el sistema poroso de la piedra, y por tanto parece inevitable no modificar la estructura de poros respecto de la piedra no tratada, así como la permeabilidad al vapor de agua. La resina Rhodopas B que aparentemente posee unas características similares a la resina acrílica en relación a ensayos previos realizados (succión capilar, absorción libre, variaciones colorimétricas, penetrabilidad, etc.), resulta sin embargo poco útil como hidrofugante y por tanto no es adecuada en intervenciones de restauración, desde el punto de vista de los resultados obtenidos con este ensayo.

Por último queda analizar el comportamiento de los dos productos inorgánicos (solución saturada de hidróxido de calcio y solución saturada de hidróxido de bario). El comportamiento de estos dos productos, como se ha podido observar en el apartado de resultados es cuanto menos sorprendente: por un lado, con la aplicación del tratamiento número uno (solución saturada de hidróxido de calcio) se observa un ángulo de contacto agua-piedra similar al que posee la roca caliza de Sierra Elvira (aproximadamente 75° con la aplicación de una mano de producto o el equivalente de 1.2 l/m<sup>2</sup>). A medida que se siguen aplicando cantidades de producto aumenta el ángulo de contacto hasta casi 85°; es con la aplicación de dos y tres manos (3.4 y 4.8 l/m<sup>2</sup>) cuando se observa un descenso importantísimo de ese valor, hasta llegar a cero grados con cuatro manos.

El caso del tratamiento número dos es muy similar al número uno, aunque si cabe es todavía más espectacular. Tanto con la aplicación de una mano de producto como con la aplicación de dos, los ángulos son elevadísimos (unos 135°). Con la aplicación de más cantidad de producto el valor del ángulo desciende hasta 85° aproximadamente, y con cuatro manos se convierte en cero grados.

Hay que tener en cuenta que el material que precipita sobre la superficie de la piedra es un material inorgánico (hidróxido de calcio e hidróxido de bario respectivamente) que teóricamente se debe transformar en carbonato cálcico y carbonato de bario. Estos dos compuestos son siempre polares, y por tanto no es posible químicamente una reacción de hidrorepelencia, pero la realidad es que ofrecen valores similares de ángulo de contacto a compuestos especialmente hidrófugos como los alcanzados por el oligómero alquilpolisiloxano.

No conozco porqué se puede producir este mecanismo claramente constatado de hidrorepelencia sobre la superficie del material tratado, aunque en las observaciones realizadas se ha podido ver cómo las gotas son repelidas, y cómo el ángulo es elevadísimo. Lo que sí parece existir es una relación en cuanto a la cantidad de producto aplicada, frente al ángulo de contacto. Esta relación aunque no es tan evidente por lo que respecta a la aplicación de una mano de producto y de dos manos, sí está bastante clara en el último tramo de la curva anteriormente comentada.

Las observaciones que se han realizado con lupa binocular muestran un tapizado de material disgregado en los primeros casos (1.2 y 2.4 l/m<sup>2</sup>), mientras que existe una tendencia a la compactación de ese material en función del incremento de las disoluciones consolidantes sobre la superficie de la piedra. Estos tapizados de aspecto débil, recubren sin embargo la mayoría de los poros de la calcarenita de Escúzar en los dos primeros casos, mientras que con la aplicación de tres y cuatro manos el tapizado se convierte en una costra con un espesor considerable.

Igualmente se han realizado ensayos consistentes en depositar gotas de un volumen muy pequeño sobre la superficie del material tratado y observar mediante una lupa que ocurría sobre la piedra. Las gotas depositadas sobre las muestras tratadas con 3 y 4 manos de producto son rápidamente absorbidas por la piedra, mientras que con 1 y 2 manos de producto las gotas no sólo presentan un ángulo de contacto elevadísimo, sino que se observa a través de las mismas como hay una rápida hidratación y por consiguiente un crecimiento aceleradísimo de los cristales subyacentes, llegando a cerrar por completo poros de considerable tamaño en cuyos huecos se encontraban tapizados de material inorgánico. Este crecimiento indica que las sustancias consolidantes reaccionan con el agua, disolviéndose y precipitando cristales mayores. Esta observación se ha constatado en los dos casos anteriormente mencionados, siendo de mayor relevancia en el caso del hidróxido de calcio. En cualquier caso no creo que este fenómeno pueda justificar la hidrorrepelencia que se ha observado.

Los análisis de estas dos sustancias mediante DRX, realizados 15 días después de ser aplicados en un material inerte, indican que en el caso de la solución saturada de hidróxido de calcio el subproducto analizado corresponde a Portlandita, mientras que con la solución de hidróxido de bario el residuo que se ha obtenido corresponde a Witherita (carbonato de bario). Estos análisis demuestran que en el primer caso no se ha efectuado la reacción de carbonatación, dado que sigue existiendo hidróxido de calcio, mientras que en el segundo caso sí se ha conseguido la carbonatación del material depositado.

Por el momento no me es posible explicar los fenómenos de hidrorrepelencia observados en estas muestras, dado que sustancias formadas por moléculas con enlaces iónicos, tales como hidróxidos y carbonatos de calcio y bario, no permiten la obtención de ángulos mayores de 90°. Como posible hipótesis para explicar la hidrorrepelencia de los hidróxidos de calcio y de bario (con diferentes grados de carbonatación), cuando su aplicación es en cantidades bajas, se basa en consideraciones de balances de cargas superficiales en función del tamaño considerablemente pequeño de las partículas cristalinas formadas en las lechadas, y por consiguiente su superficie específica es muy grande.

Teniendo en cuenta estas consideraciones, si los cristales son muy pequeños, es posible que sus cargas residuales de superficie puedan balancearse con las cargas residuales de cristales adyacentes ya ordenados. De esta forma, las moléculas de agua pueden tender a no ordenarse sobre una superficie esencialmente no polar. Por el contrario, si los cristales son de tamaño de grano mayores de un cierto límite, no existe la posibilidad de un balance efectivo de las cargas superficiales, ya que el área específica de los cristales es mucho menor y, por tanto,

su ordenamiento electroestático sería muy imperfecto. Esta situación podría corresponder con lo observado cuando la cantidad de producto aplicado es elevada (3.6 y 4.8 l/m<sup>2</sup>), y explicar consecuentemente la ausencia de hidrorrepelencia.

Las relaciones existentes entre este ensayo y el de succión capilar (ver capítulo número???) se pueden constatar en el tratamiento número.6 (resina silicónica Rhodorsil RC-80), en el tratamiento número 5 (oligómero polisiloxano Rhodorsil H-224) tratamientos, 9, 10 y 11 (mezclas acril-silicónica, vinil silicónica y acril-vinil-silicónica) y tratamiento número 3 (silicato de etilo Wacker OH). En todos estos ejemplos de elevado valor de ángulo de contacto hay una clara correspondencia con la cantidad de agua absorbida por capilaridad, dado que ninguno de ellos sobrepasa los 0.5 g/cm<sup>2</sup>.

Por el contrario con el tratamiento número 4 (metil-trietoxi-silano Dinasilan MTES), la correspondencia con este ensayo no está muy clara, dado que en el de absorción de agua por capilaridad, los valores registrados al final del mismo no superan los 0.01 g/cm<sup>2</sup>, mientras que el valor del ángulo de contacto agua-piedra obtenido con la aplicación de una considerable cantidad de producto ( $\pm 5$  l/m<sup>2</sup>) supera en un grado los límites de hidrofilia. Esta discordancia entre uno y otro ensayo estaría justificada por una incorrecta polimerización del monómero siliconado en este ensayo, relacionada por supuesto con la poca cantidad de producto depositada en la probeta para facilitar de esta forma una adecuada polimerización (téngase en cuenta que la cantidad aplicada de monómero siliconado sobre las probetas empleadas para el ensayo de succión capilar supera con creces el volumen máximo empleado en el de ángulo de contacto).

Los casos de los tratamientos número 7 y 8 (resina acrílica Paraloid B 72 y resina vinílica Rhodopas B), corresponden en buen grado con los resultados constatados en la prueba de succión capilar. Como se puede observar en las figuras correspondientes (gráficos capilaridad números ?????), ambos materiales permiten de manera brutal el incremento de agua de capilaridad por superficie cuadrada, estos datos tienen concordancia con el comentario realizado anteriormente y que atañen a la insuficiencia hidrorrepelente que a mi juicio genera la aplicación de estos productos. El escaso ángulo de contacto genera una débil hidrorrepelencia que impide en un primer momento (vease la inflexión localizada en el primer tramo de la curva incremento de masa frente tiempo, para el caso de la resina acrílica) el ascenso de agua a través del sistema poroso de la piedra, pero transcurrido un corto espacio de tiempo el agua asciende libremente.

Los tratamientos a base de consolidantes inorgánicos (calcio y bario) se relacionan claramente también con este ensayo, como se observa el agua asciende a través del sistema poroso de la calcarenita sin encontrar ningún obstáculo motivado por la presencia de hidrorrepelencia. Este fenómeno está bien justificado dado que la aplicación de los consolidantes inorgánicos para la realización del ensayo de succión capilar, ha consistido en aplicar cantidades de producto hasta saturar la superficie de las diferentes caras de la probeta (ver capítulo número ???, metodología general de aplicación de productos) y, por tanto, los volúmenes empleados en estos casos han sido superiores a 4.8 l/m<sup>2</sup> (4 manos de producto).

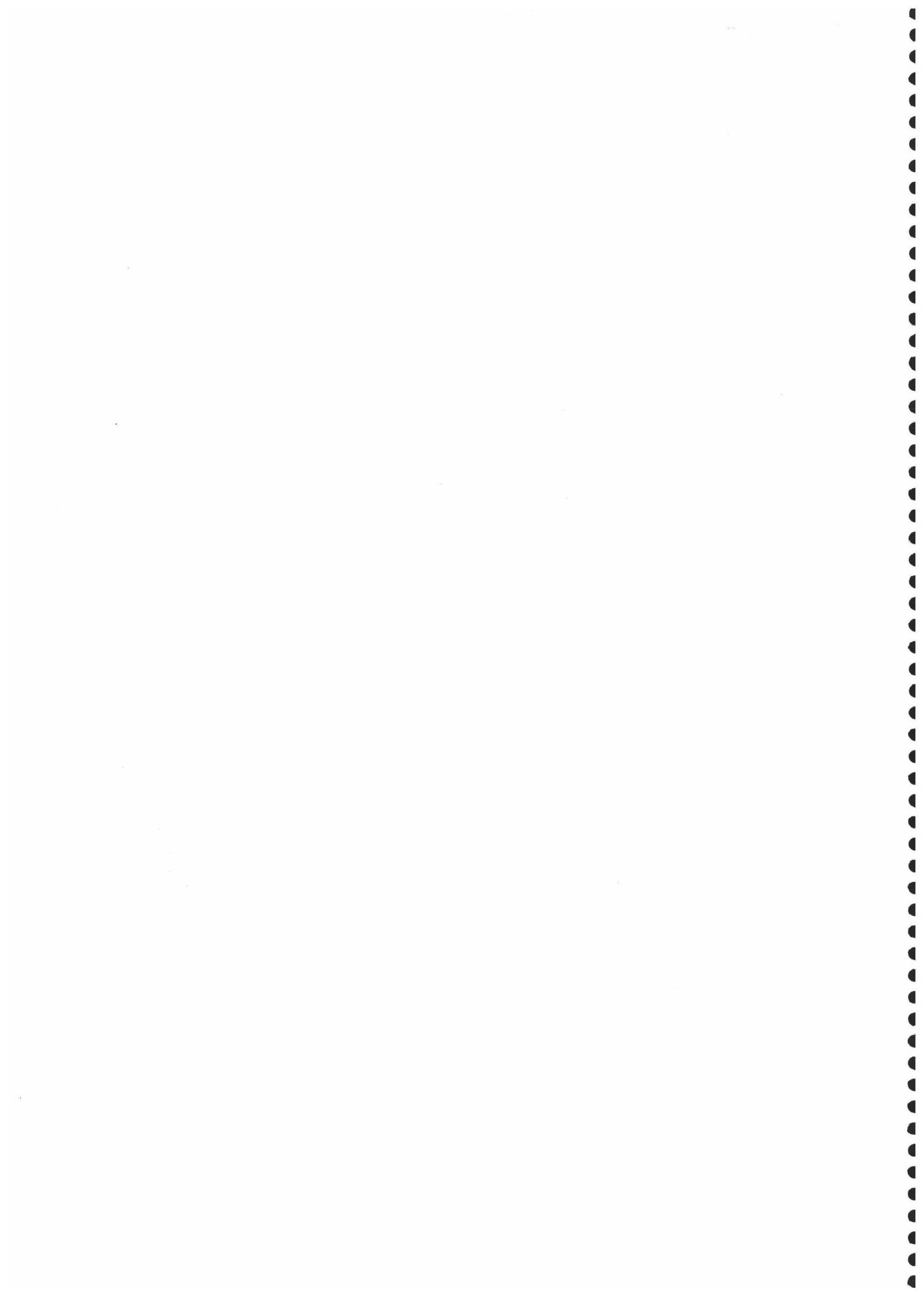
Como se ha visto en el apartado de resultados a partir de determinadas cantidades de producto, la hidrorrepelencia de estos productos es nula.

Por lo que respecta a la relación cantidad de producto-permeabilidad al vapor de agua todos los materiales empleados modifican la permeabilidad al vapor de agua respecto de la piedra no tratada (ver capítulo número), en mayor o menor proporción; por tanto, parece inevitable no modificar la permeabilidad al vapor de agua de una roca tratada, si pretendemos modificar su conducta hidrofílica. Lo que si interesa a la hora de aplicar un tratamiento protectorio es modificar lo mínimo esa conducta, luego entonces, si conseguimos unos valores aceptables de hidrorrepelencia con menor cantidad de producto, ¿ para qué seguir incorporando volumen de protectorio, si esto puede generar una menor permeabilidad al vapor de agua ?.

Con los productos inorgánicos la modificación de la permeabilidad al vapor de agua es independiente de la aplicación de mayor o menor cantidad de productos, de igual forma ocurre con el silicato de etilo y monómero siliconado. El resto de los productos condicionan em muy poco la permeabilidad al vapor de agua en función de la cantidad de producto incorporada. Sin embargo tratamientos como la resina acrílica y la resina vinílica que si modifican fuertemente esta conducta, variando así mismo en función de la cantidad de producto aplicado, deben de ser cuidadosamente controlados dado que en el caso del tratamiento acrílico (Paraloid B 72) la aplicación de una mano de producto ( $1.2 \text{ l/m}^2$ ) genera ángulos de contacto superiores al límite de hidrofílica ( $97^\circ$ ) y por tanto esta cantidad sería suficiente. Contrariamente, la aplicación de mas cantidad de producto no aumenta demasiado el ángulo de contacto ( $100^\circ$  para el caso de aproximadamente  $5 \text{ l/m}^2$ ) pero si varía notablemente los valores de permeabilidad al vapor de agua.

El caso de la resina vinílica Rhodopas B es todavía más acusado, la modificación en relación a la permeabilidad al vapor de agua que se produce al aplicar la mínima cantidad de producto ensayada ( $1.2 \text{ l/m}^2$ ) es muy importante (ver capítulo número ???) y, sin embargo, los valores relativos a hidrorrepelencia son muy bajos ( $15^\circ$ ). A medida que se aumenta la cantidad, se aumenta también el valor de hidrorrepelencia, pero en ningún caso se obtienen valores muy superiores al límite de hidrofílica ( $91^\circ$  para una cantidad de producto aproximada a  $5 \text{ l/m}^2$ ) y, obviamente al añadir estas cantidades de producto la piedra queda prácticamente sellada, con lo cual, es muy poco permeable al vapor de agua.

## **7 SUCCION CAPILAR**



# 7. SUCCION CAPILAR

## 7.1. INTRODUCCION

El ensayo de succión capilar pretende determinar las propiedades físicas del material pétreo sin ningún tipo de tratamiento, y la resistencia del mismo ante este agente degradante sobre la piedra no tratada, y tratada con diferentes productos empleados en el campo de la conservación de obras de arte (Rossi-Manaresi, 1981). El experimento consiste en la medición del ascenso capilar de un fluido a través del sistema poroso de la piedra, controlándose el incremento de masa que experimenta la probeta de material pétreo por unidad de superficie y la altura alcanzada por el agua (Esbert et al 1989). El objetivo que se persigue es profundizar o completar la caracterización petrofísica de material pétreo empleado en la construcción de edificaciones artísticas, y aportar información sobre aspectos relacionados con la durabilidad de ese material ante agentes degradantes de similares características, como por ejemplo disolución de material cementante por efecto del agua ascendente o bien, transporte y precipitación de sales en rocas constitutivas de edificios historico-artísticos (Cardell y Rodríguez-Gordillo, 1992 y Durán et al 1992). Así mismo, al medir el impacto de este fenómeno sobre material tratado, se puede determinar la idoneidad de algunos productos empleados en conservación (Fassina y Molteni, 1994). En cualquier caso, a partir de los datos proporcionados por este ensayo se puede tener una visión mas amplia de la conducta de la piedra sin tratamiento, y en que medida modifican, positiva o negativamente, los productos que se están verificando en esta memoria de investigación. Parece por tanto, una herramienta

bastante adecuada en todo trabajo previo a las intervenciones de restauración propiamente dichas. Algunos ensayos de este tipo que ejemplifican la utilidad del método para evaluar la conducta de material pétreo, son los realizados por Esbert et al 1991, Tabasso y Mecchi, 1992, y Sebastian-Pardo et al 1992, Villegas, 1989 y Alessandrini et al, 1989.

Partiendo del principio del ascenso de los líquidos en un sistema poroso, existen otras aplicaciones dentro del campo de la conservación de obras de arte para la simulación de alteraciones en materiales pétreos como las producidas por la cristalización y precipitación de sales (Tavira y Amoros 1980, Goudie 1986 y Rodríguez Navarro et al 1993).

El experimento se fundamenta en el ascenso de los líquidos a través de un sistema capilar, consecuencia de la tensión superficial del sólido que constituye ese sistema, del líquido que asciende, del aire y del ángulo de contacto ( $\theta$ ) formado por el conjunto sólido, líquido, vapor, existe igualmente una cuarta fuerza en este sistema llamada fuerza adherente; por tanto el ascenso o el descenso de un líquido está sujeto al equilibrio de estas cuatro fuerzas, así mismo, el ascenso experimentado está en función del diámetro del capilar, o lo que es lo mismo, del diámetro de los poros del material pétreo.

Experimentalmente se puede conocer la altura de un fluido mediante la siguiente ecuación:

$$y = \frac{2S_{LV}\cos\theta}{\rho gr} \quad (1)$$

donde  $y$ , es la altura alcanzada por el fluido expresada en metros;  $S_{LV}$ , es la tensión superficial del sistema líquido vapor (sistema agua-aire modelizado a 20° C) expresada en dinas/cm<sup>2</sup>;  $\theta$ , es el ángulo de contacto del líquido expresado en radianes;  $\rho$ , es la densidad del agua (gr/cm<sup>3</sup>);  $g$ , es la aceleración de la gravedad (cm/s<sup>2</sup>), y  $r$ , es el radio de poro del capilar expresado en cm.

Esta modelización se ejemplifica en la figura número 1; en la misma se han proyectado las alturas alcanzadas por el agua en un capilar, en función del radio de poro en cuatro casos, dos de ellos cuyo ángulo de contacto es inferior a 90° (valores positivos en abscisas), y otros dos (valores negativos) representan ejemplos teóricos de capilares tratados con dos sustancias hidrofugantes, cuyos ángulos de contacto son superiores a 90°, y por tanto, los líquidos experimentarían un descenso. En cualquier caso, esta modelización atañe a sistemas capilares simples; correspondiendo estos valores al ascenso o descenso de un fluido en un tubo capilar, y por consiguiente, no es totalmente válido para un sistema capilar complejo, como el que pueda poseer una roca sedimentaria tipo biocalcareníta, aunque naturalmente, ilustre el principio físico de capilaridad.

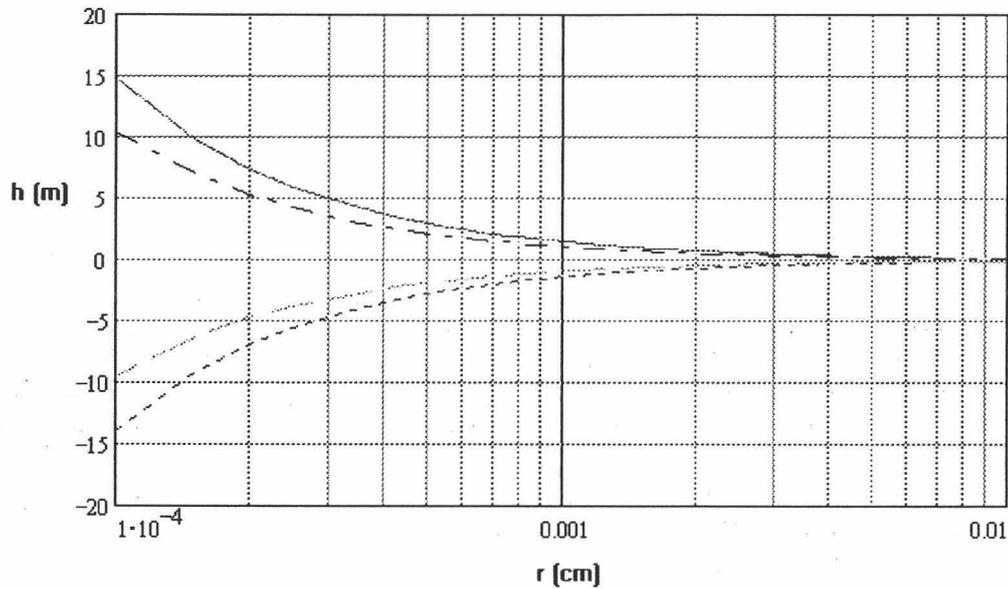


Figura 7.1 Variabilidad del ascenso o descenso del agua en función del radio de poro, obtenido a partir de la ecuación número 1. Las alturas positivas corresponden a dos casos cuyos ángulos de contacto son inferiores a  $90^\circ$ , mientras que las negativas, representan ángulos de contacto superiores a  $90^\circ$ .

La conducta de un líquido a través de un sistema poroso puede estimarse a partir del conocimiento del ángulo de contacto entre este fluido y la piedra, por lo cual se establece que si el ángulo está comprendido entre  $0$  y  $90^\circ$  se dice que el líquido moja al material y por tanto, el líquido asciende; si por el contrario el ángulo formado está comprendido entre  $90^\circ$  y  $180^\circ$ , el líquido no moja al material y desciende. Esta explicación (representada en la figura 2), sintetiza el efecto que se debe producir en una roca tratada con material hidrofugante (figura 2b), cuyo efecto no es otro que aumentar el ángulo de contacto del material pétreo, impidiendo el ascenso del agua

Independientemente de la modelización del fenómeno de ascenso capilar, hay que tener en cuenta que determinadas sustancias disueltas o contenidas en el agua pueden modificar el ángulo de contacto, actuando como agentes humectantes, y consecuentemente el comportamiento observado en laboratorio no tiene que ceñirse estrictamente al manifestado durante el ensayo.

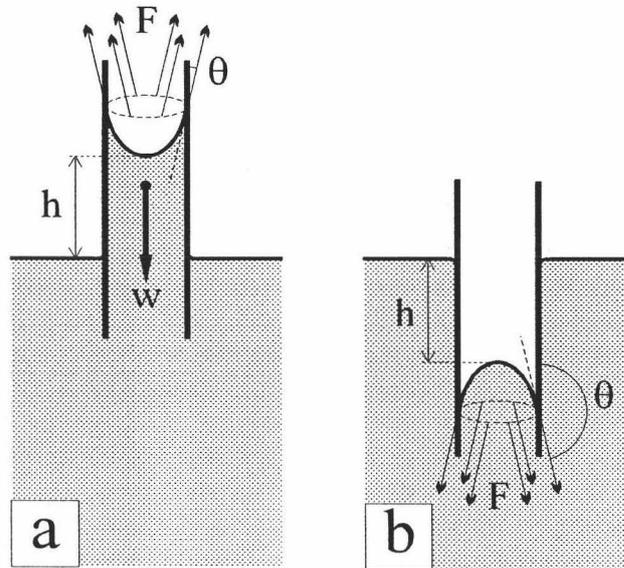


Figura 7.2 Fuerzas de tensión superficial sobre un líquido en un tubo capilar. El líquido se eleva si  $\theta$  es menor de  $90^\circ$  (a), y desciende si  $\theta$  es mayor de  $90^\circ$  (b). (tomado de Sears et al, 1979).

## 7.2. MATERIALES Y METODOS

La metodología empleada ha consistido en la preparación un total de cuarenta y ocho probetas (cuatro para cada grupo de consolidantes o protectivos empleados y cuatro de material no tratado) con unas medidas aproximadas de 5x5x15 cm.

El ensayo se ha realizado de acuerdo con las normas establecidas para la estimación de la capacidad de absorción mediante succión capilara (Fratini et al, 1989; recomendaciones RILEM, 1980; y NORMAL, 1985) Estas establecen entre otra cosas, que la forma de las probetas de ensayo han de ser cubos, cilindros o paralelepípedos, siendo esta última la adoptada en nuestro ensayo. No obstante la medida seleccionada de las probetas empleadas en este ensayo no corresponde exactamente con la relación superficie volumen propuesta por la recomendación NORMAL 11/85 según la siguiente ecuación:

$$1\text{cm}^{-1} \leq \frac{S(\text{cm}^2)}{V(\text{cm}^3)} \leq 2\text{cm}^{-1} \quad (2)$$

Esta relación tiene que estar comprendida entre 1 y 2 , y en nuestro caso oscila entre 0.95-0.97. La razón por la cual se ha dado una altura mayor a las probetas, está fundamentada en ensayos previos sobre material calcarenítico (tratado y no tratado), habiéndose podido observar en bastantes casos que la altura de ascenso capilar superaba con mucha frecuencia la altura total de la probeta (ajustadas a la norma), y por tanto el ensayo no permitía establecer diferencias importantes entre unos tratamientos y otros. En cualquier caso, y asumiendo el error que esta diferencia pueda determinar, la relación superficie volumen conseguida se aproxima bastante al valor 1, por lo que los resultados obtenidos con este ensayo no deben inducir a conclusiones muy diferentes respecto a los obtenidos con la medida propuesta por las normas.

Posteriormente al corte de las probetas, éstas se han lavado con agua desionizada y se han secado a una temperatura aproximada de  $60^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$  hasta conseguir una diferencia de pesada  $\leq 0.1\%$  de la masa de la probeta (con un intervalo de 24 horas entre cada pesada). Dada la heterogeneidad del material de cantera, y a fin de minimizar este hecho en los resultados obtenidos, tras una primera selección visual del material para la la eliminación de probetas con discontinuidades importantes y concentraciones porosas significativas, se recurrió al empleo de la medición de velocidad de transmisión de ondas elásticas para la selección final de las probetas a ensayar. Seguidamente se han aplicado los diferentes productos según descripción general (ver capítulo número II.).

La rutina de trabajo ha consistido en la colocación de estas probetas sobre una superficie mojada, concretamente dentro de una cubeta de material plástico con agua destilada e interfase de papel absorbente (tipo Whatman nº 4/41) para asegurar un flujo de humedad continua, sin llegar a mojar otra superficie que no sea la base de la probeta. Para evitar una rápida evaporación del agua de la cubeta, ésta ha sido cubierta con una tapadera de plástico protegida con papel absorbente para evitar el goteo de condensación sobre las probetas; igualmente las paredes laterales de la cubeta han sido también protegidas con este papel absorbente. Por último, el recipiente mismo ha sido colocado dentro de una campana aislante con unos valores de temperatura aproximados de  $20^{\circ}\text{C}$ , y de humedad relativa del 40% (figura 2). Estos parámetros han sido controlados mediante el empleo de un termohigrómetro electrónico marca Novasina Ms1, provisto de célula electrolítica. Los rangos de medición que incluye este aparato son los siguientes: gama de medida de humedad relativa entre 6 y 98 %, precisión 99% (entre 20 y 90 % de humedad relativ); gama de medida de temperatura entre  $-20$  y  $80^{\circ}\text{C}$  con una precisión de 99.99%.

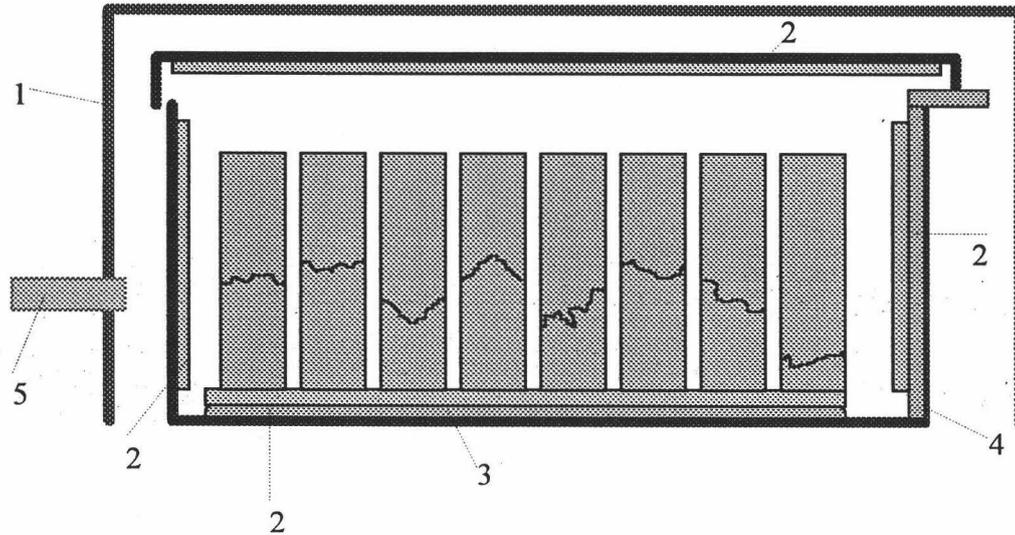


Figura 7.3. Esquema representativo del instrumental empleado para la realización del ensayo de succión capilar. 1, campana aislante; 2, papel absorbente; 3, rejilla de separación entre el fondo de la cubeta y las probetas; 4, cubeta; 5, termohigrómetro electrónico.

La rutina del ensayo ha consistido en controlar mediante pesadas los incrementos de masa y medir la altura del agua sobre las diferentes probetas a tiempos parciales. Para la evaluación del ascenso capilar se han trazado en las cuatro caras de las probetas escalas milimetradas con tinta indeleble, además, las diferentes alturas conseguidas se han verificado con un calibre tipo nonio. Las pesadas se hicieron eliminando previamente el exceso de agua depositada sobre la base de las probetas con una bayeta absorbente ligeramente humedecida, de esta forma se retiran los excesos de agua sin llegar a restar parte de la contenida en la probeta.

Los resultados que se obtienen con el ensayo son los siguientes: peso en función del tiempo ( $M_t$ ) expresado en gramos, y altura ascendida en función del tiempo ( $H_t$ ) expresada en centímetros. Hay que tener en cuenta los errores obtenidos sobre todo con la obtención de la altura ascendida en función del tiempo; estos pueden ser más acusados especialmente por que el método de medición depende de variables más subjetivas que una simple pesada y lectura de la misma. En este caso, la altura se mide por visualización de la huella que deja el agua sobre las cuatro caras de la probeta, anotándose el valor medio. Esta medida no presenta demasiados problemas siempre y cuando el material petreo sea lo suficientemente homogéneo pero, esto no ocurre con la biocalcarenita empleada en estos ensayos. Sus discontinuidades son constatables a simple vista, sobre todo por la gran inclusión de clastos y restos detríticos, favoreciendo la heterogeneidad de ascenso a través del sistema poroso del material

La cantidad o incremento de agua absorbida de la muestra, por unidad de superficie en el tiempo se calcula con la siguiente ecuación:

$$\frac{\Delta M}{S} = \frac{M_t - M_o}{S} \quad (3)$$

Donde:  $\Delta M/S$ , es el incremento de masa por unidad de superficie ( $g/cm^2$ );  $M_t$ , es el peso de la muestra en función del tiempo (g);  $M_o$ , es el peso de la muestra seca (g) y  $S$ , es la superficie de la cara de la probeta en contacto con el agua ( $cm^2$ ).

### 7.3. RESULTADOS

Los resultados que se han obtenido con este ensayo se presentan en las tablas número XXXX, (resultados de succión capilar y penetración capilar). Se incluyen los valores mínimo, máximo, medio y desviación estándar de los mismos para cada tiempo  $\sqrt{t}$  (expresado en minutos). En cada tabla se anexan los datos referentes al valor asintótico de masa por unidad de superficie y altura ( $M^*$   $g/cm^2$ ), el tiempo en el que se produce ese valor asintótico ( $t^*$   $min^{1/2}$ ), el coeficiente de succión capilar y el coeficiente de penetración capilar (CA  $g/cm^2 \cdot min^{1/2}$ ). Igualmente se adjuntan en todas las tablas los datos referentes al cálculo de la regresión en el tramo rectilíneo de las curvas de succión capilar y penetración capilar, como por ejemplo el número de casos que se han tenido en cuenta para la obtención de dicho cálculo (N), el coeficiente de correlación Pearson (Pers), la desviación estándar (std) y el error relativo (err).

Con los datos obtenidos es posible construir dos curvas, una de absorción capilar y otra de ascenso capilar, siempre en función de  $\sqrt{t}$  ( $min^{1/2}$ ). La primera se traza en función del incremento de peso experimentado por la probeta a lo largo del ensayo, la segunda curva representa la altura ascendida por el agua en función del tiempo transcurrido.

Mediante estas representaciones gráficas, además de poder observar el comportamiento de las diferentes probetas, se pueden obtener los coeficientes de absorción capilar para las diferentes muestras tratadas y no tratadas, expresados en  $g/cm^2 \cdot min^{1/2}$ , y los coeficientes de penetración capilar expresados en  $cm/min^{1/2}$ .

Las gráficas se han realizado proyectando las medias de las cuatro muestras de cada grupo y la desviación estándar correspondiente de cada uno de los valores. Esta media ha sido la empleada para evaluar posteriormente los coeficientes de absorción capilar y de penetración capilar, obtenidos mediante el cálculo de la regresión en el tramo rectilíneo de la curva.

#### Material no tratado

Según se desprende de la representación gráfica (figura ???) de los incrementos de masa/superficie de la muestra, en el grupo de material no tratado hay una fuerte succión de agua en los primeros momentos del ensayo, alrededor de los cincuenta minutos

(aproximadamente a las treinta y seis horas desde el comienzo del ensayo) con incrementos que oscilan desde 0.5 hasta 2.3 g/cm<sup>2</sup>, apareciendo un tramo rectilíneo con una pendiente considerable. Seguidamente hay una inflexión del tramo rectilíneo con incrementos de masa menos acusados, hasta tiempos de alrededor de ciento cincuenta minutos (en torno a los trece días desde el comienzo), convirtiéndose desde este punto al final del ensayo en un tramo asintótico. Puede observarse que hay una cierta heterogeneidad en el comportamiento de las muestras no tratadas por lo que se refiere a valores absolutos de incrementos de masa, aunque la forma de variación de estos es prácticamente igual en todas las muestras del grupo. Los rangos de incremento de masa varían desde 1.8 hasta 2.3 ó 2.4 g/cm<sup>2</sup> en la parte final del primer tramo, y desde 2.6 hasta 3 g/cm<sup>2</sup> en el tramo de tendencia asintótica. El coeficiente de absorción capilar calculado para este grupo es de  $753.4 \cdot 10^{-4}$  g/cm<sup>2</sup>.min<sup>1/2</sup> (tabla 1), obtenido sobre un total de 19 casos; el error relativo calculado es de 1.49 %.

Con respecto a la altura alcanzada por el agua en este grupo de material no tratado hay un incremento fortísimo en el primer momento del ensayo, concretamente en los primeros cincuenta minutos, coincidente con los datos de incremento de masa analizados anteriormente, que, conforman un tramo recto de acusada pendiente. Estos incrementos son aproximadamente de un centímetro desde el tiempo cero hasta la primera medida (al minuto) y de dos centímetros a las seis horas. Es además en este período de tiempo donde se alcanza prácticamente la altura final del fluido de las probetas no tratadas (15 centímetros aproximadamente), no variando hasta el final del ensayo.

Hay que destacar contrariamente a lo que ocurría con el aumento de peso, que no se observa (figura??), demasiada heterogeneidad en los valores de penetración capilar registrados en las diferentes probetas. El coeficiente de penetración capilar que se ha calculado para este grupo de material es de 0.53994 cm/min<sup>1/2</sup>(tabla 2), medido sobre 20 casos, y el error relativo calculado es de 2.13%.

## Tratamiento 1 (Hidróxido de calcio)

El comportamiento del material pétreo tratado con hidróxido de calcio muestra en la figura (?????) un comportamiento similar a la piedra no tratada. En el gráfico incremento de masa-tiempo se observa un aumento importante de peso en el primer tramo de la curva (unas treinta y seis horas desde el comienzo del experimento). Los incrementos registrados son de unos 2.5 g/cm<sup>2</sup>. Este tramo es esencialmente rectilíneo con una pendiente bastante acusada. A continuación se observa un incremento menor con una curva mas suave que se inicia desde el minuto 50 hasta el minuto 100, y finalmente aparece el tramo asintótico. Los incrementos de masa constatados oscilan desde 2.5 hasta 2.8 g/cm<sup>2</sup> en el tramo suave y desde 2.8 hasta 3.2 g/cm<sup>2</sup>. Los aumentos de peso son análogos a los experimentados por las muestras no tratadas e incluso ligeramente mayores en los tramos finales. El coeficiente de absorción capilar calculado para el grupo tratado con hidróxido de calcio es algo menor que en el caso de material no tratado, con un valor de  $646.9 \cdot 10^{-4}$ g/cm<sup>2</sup>.min<sup>1/2</sup> (tabla 1); ha sido calculado sobre 17 casos, siendo el error relativo de 1.99%.

En cuanto a la altura que el agua alcanza en las probetas de este grupo se observa en el gráfico correspondiente (figura???) un rápido crecimiento de la humedad sobre las paredes de las mismas. Esta llega a cubrir el total de las muestras en tiempo aproximado de 36 horas desde el comienzo del ensayo, similar al caso de las no tratadas y paralelo al comportamiento de incremento de masa. Se puede ver que hay un comportamiento muy parecido al material no tratado en un primer momento (tiempos de 5 horas desde el comienzo del experimento) con incrementos de 4 ó 5 mm., sin embargo, desde este momento hasta que se alcanza la altura máxima los saltos registrados de aproximadamente 2 cm, se producen antes que en el caso de las no tratadas. El coeficiente de penetración capilar en este grupo es de  $0.48185 \text{ cm}/\text{min}^{1/2}$  (tabla 2); medido sobre 20 casos presenta un error relativo de 2.44%. Como se puede observar este valor es prácticamente igual al grupo 1.

## Tratamiento 2 (Hidróxido de bario)

En la representación gráfica de los valores obtenidos para las muestras sometidas a este tratamiento (figura ???), se puede observar el paralelismo existente entre este y el grupo de material no tratado y tratamiento 1. En la curva media se pueden destacar varios aspectos: en primer lugar, a diferencia de los grupos 1 y 2, aparece un tramo con una pequeña inflexión curva, localizada en el valor de ordenadas 20, cuyos incrementos de masa son relativamente pequeños, llegando hasta  $0.5 \text{ g}/\text{cm}^2$  aproximadamente. Seguidamente se aprecia otro trozo recto con incrementos importantes que llegan hasta  $2 \text{ g}/\text{cm}^2$  sobre valores en el eje de ordenadas 50, para pasar a un descenso de los incrementos de peso, alcanzando la curva una tendencia asintótica. Los valores finales son muy similares a los obtenidos por el material no tratado y al tratamiento con hidróxido de calcio. En cualquier caso, aunque la pendiente dominante es menor que en los casos anteriores la casi totalidad de absorción de agua, un 80% aproximadamente, penetra en la piedra a las pocas horas del comienzo del ensayo, lo cual coincide con el material no tratado y el tratamiento número 1. De la propia forma de la curva y de la separación de los puntos que la constituyen es posible deducir que existe una retención inicial de agua motivada por la aplicación del consolidante, esta retención coincidiría con el primer tramo descrito; una vez superada esta mínima barrera el incremento sería muy elevado. El coeficiente de absorción capilar obtenido para el material tratado con hidróxido de bario es de  $713.7 \cdot 10^{-4} \text{ g}/\text{cm}^2 \cdot \text{min}^{1/2}$ ; se ha calculado sobre un total de 6 casos (tabla 1) y el error relativo es de 3.86%.

Otro aspecto significativo es que la heterogeneidad observada en este grupo, en el que a diferencia del grupo anterior, la dispersión de valores es más importante en el tramo rectilíneo de la curva incremento de masa-tiempo, si bien, existe una atenuación de esa heterogeneidad en la parte asintótica de la misma.

7-1

**ESTUDIO DE CONSOLIDANTES Y PROTECTIVOS PARA RESTAURACION DE MATERIAL PETREO**

Tabla XX.- *Succión capilar: Valores mínimo, máximo, medio (g/cm<sup>2</sup>) y desviación estándar en función del tiempo. Valores M\*, t\*, CA, N, Pers, std y error relativo. Material no tratado y tratamientos 1 y 2.*

Nº de muestras por grupo:		4		Forma:Paralelepípedos				Dimensiones:5x5x15 cm.				
$\sqrt{t}(\text{min})$	Material no tratado				Tratamiento 1				Tratamiento 2			
	min	max	media	std	min	max	media	std	min	max	media	std
1	0.062	0.160	0.113	0.048	0.031	0.042	0.038	0.005	0.003	0.012	0.008	0.004
2	0.128	0.255	0.187	0.068	0.065	0.087	0.080	0.010	0.009	0.040	0.027	0.014
3	0.172	0.339	0.257	0.085	0.103	0.144	0.128	0.018	0.015	0.087	0.056	0.031
4	0.215	0.425	0.327	0.102	0.147	0.208	0.184	0.026	0.041	0.099	0.077	0.027
5	0.260	0.514	0.399	0.118	0.194	0.275	0.242	0.034	0.062	0.123	0.099	0.029
6	0.303	0.606	0.473	0.138	0.239	0.356	0.308	0.049	0.076	0.149	0.119	0.035
7	0.349	0.696	0.548	0.154	0.291	0.458	0.385	0.069	0.109	0.176	0.147	0.030
8	0.393	0.791	0.623	0.173	0.342	0.538	0.456	0.082	0.145	0.208	0.175	0.028
9	0.436	0.881	0.695	0.191	0.394	0.618	0.530	0.096	0.176	0.239	0.204	0.028
10	0.502	1.060	0.807	0.231	0.469	0.731	0.631	0.113	0.213	0.287	0.240	0.034
11	0.556	1.155	0.893	0.249	0.527	0.821	0.711	0.128	0.245	0.321	0.276	0.034
12	0.604	1.247	0.972	0.269	0.540	0.854	0.741	0.138	0.283	0.364	0.313	0.038
13	0.646	1.332	1.047	0.288	0.548	0.955	0.790	0.172	0.308	0.405	0.354	0.047
14	0.700	1.389	1.086	0.286	0.595	1.027	0.855	0.184	0.327	0.437	0.389	0.051
15	0.723	1.465	1.149	0.310	0.657	1.040	0.906	0.171	0.364	0.530	0.458	0.071
16	0.763	1.506	1.191	0.311	0.733	1.141	0.992	0.179	0.377	0.637	0.533	0.115
17.3	0.786	1.578	1.270	0.339	0.885	1.335	1.200	0.212	0.442	0.783	0.652	0.157
18.99	0.884	1.815	1.488	0.412	1.061	1.627	1.413	0.244	0.481	1.012	0.803	0.237
21.9	0.979	1.943	1.625	0.439	1.14	1.845	1.577	0.305	0.560	1.314	1.044	0.353
26.8	1.142	2.163	1.815	0.465	1.274	2.014	1.730	0.319	0.750	1.712	1.386	0.440
34.6	1.483	2.365	2.068	0.396	1.723	2.466	2.211	0.332	1.046	2.202	1.865	0.549
46.5	1.862	2.416	2.212	0.244	2.096	2.524	2.381	0.193	1.357	2.310	2.047	0.462
60	1.973	2.447	2.265	0.207	2.210	2.553	2.430	0.152	1.974	2.427	2.282	0.212
80.5	2.183	2.624	2.465	0.194	2.348	2.661	2.524	0.130	2.321	2.558	2.447	0.121
110.6	2.343	2.809	2.634	0.203	2.581	2.867	2.739	0.118	2.608	2.739	2.674	0.075
154.1	2.413	2.884	2.713	0.208	2.682	3.015	2.884	0.142	2.717	2.850	2.783	0.074
216.3	2.460	2.916	2.760	0.205	2.737	3.064	2.946	0.143	2.788	2.930	2.852	0.070
300	2.530	2.997	2.839	0.211	2.813	3.147	3.023	0.145	2.905	3.053	2.985	0.078
420	2.608	3.142	2.967	0.246	2.982	3.278	3.170	0.130	3.051	3.215	3.138	0.089
		M*	t*	CA	N	Pers	std	ERR%				
NT		2.760#	216.3	753.4	19	0.998	0.00113	1.49				
Tr. 1		2.946#	216.3	646.9	17	0.997	0.00129	1.99				
Tr. 2		2.852#	216.3	713.7	6	0.997	0.00276	3.86				

Nota: # Valores asintóticos calculados con variaciones en masa mayores del 1% (según Doc Normal 11/85).

En relación a la curva altura-tiempo se observa cierto paralelismo entre esta gráfica y la correspondiente a incremento de masa-tiempo, que, aunque no se detecta una inflexión inicial de la misma, hay un espaciado de puntos muy próximo al principio, que se convierte posteriormente en incrementos mayores de 2 cm. Hay un tramo rectilíneo con una pendiente acusada, destacando que la altura total en la probeta se consigue en tiempos de 50 minutos. Además de coincidir este gráfico con el correspondiente a la evolución peso-tiempo, los datos

712

7 SUCCION CAPILAR

revelan una coincidencia con los dos grupos de material no tratado y tratado anteriormente descritos.

Tabla XX.- Penetración capilar: Valores mínimo, máximo, medio (cm) y desviación estándar en función del tiempo. Valores M\*, t\*, CA, N, Pers, std y error relativo. Material no tratado y tratamientos 1 y 2.

N° de muestras por grupo:		4		Forma:Paralelepípedos				Dimensiones:5x5x15 cm.				
$\sqrt{t}(\text{min})$	Material no tratado				Tratamiento 1				Tratamiento 2			
	min	max	media	std	min	max	media	std	min	max	media	std
1	0.690	0.980	0.835	0.118	0.260	0.540	0.368	0.122	0.400	0.500	0.475	0.050
2	1.190	1.470	1.285	0.132	0.650	1.120	0.903	0.224	0.750	0.900	0.823	0.066
3	1.560	1.930	1.698	0.163	1.020	1.340	1.210	0.135	1.400	1.450	1.433	0.024
4	1.750	2.340	2.103	0.258	1.230	1.810	1.503	0.266	1.650	1.750	1.688	0.048
5	2.340	3.250	2.760	0.420	1.790	2.090	1.885	0.139	1.750	1.900	1.815	0.069
6	2.540	4.470	3.505	0.913	1.980	2.470	2.163	0.213	2.150	2.300	2.238	0.063
7	3.240	5.050	4.093	0.936	2.120	3.220	2.725	0.491	2.690	2.720	2.703	0.013
8	4.190	6.590	5.230	1.104	3.090	4.290	3.755	0.496	3.050	3.350	3.225	0.132
9	4.590	7.720	6.080	1.302	4.220	5.120	4.565	0.387	3.650	3.750	3.705	0.042
10	4.810	8.810	6.738	1.640	4.300	5.900	5.023	0.659	3.750	3.850	3.775	0.050
11	5.620	8.910	7.290	1.354	4.340	6.220	5.260	0.768	3.800	3.950	3.855	0.067
12	5.930	9.370	7.720	1.407	4.690	6.840	5.795	0.881	4.050	4.150	4.100	0.058
13	6.170	9.980	8.075	1.558	4.920	6.960	6.118	0.860	4.200	4.700	4.350	0.238
14	6.640	10.190	8.458	1.453	5.220	7.430	6.488	0.922	4.300	5.200	4.600	0.408
15	6.730	10.860	8.860	1.689	5.670	7.750	6.948	0.892	4.800	5.250	4.950	0.204
16	6.930	11.400	9.473	1.861	6.040	8.740	7.765	1.184	5.250	5.650	5.375	0.189
17.3	7.390	12.040	9.953	1.918	7.490	9.960	9.093	1.121	5.610	7.850	6.715	0.986
18.99	9.070	13.670	11.673	1.912	8.930	11.910	11.018	1.409	5.900	10.400	8.650	2.021
21.9	10.180	15.050	13.275	2.142	10.120	13.070	12.183	1.384	6.950	13.300	11.013	2.792
26.8	12.950	15.110	14.535	1.057	12.900	15.060	14.500	1.067	9.500	15.070	13.650	2.767
34.6	15.030	15.120	15.078	0.044	15.010	15.060	15.033	0.021	13.900	15.070	14.750	0.567
46.5	15.030	15.120	15.078	0.044	15.010	15.060	15.033	0.021	15.000	15.070	15.025	0.031
60	15.030	15.120	15.078	0.044	15.010	15.060	15.033	0.021	15.000	15.070	15.025	0.031
80.5	15.030	15.120	15.078	0.044	15.010	15.060	15.033	0.021	15.000	15.070	15.025	0.031
110.6	15.030	15.120	15.078	0.044	15.010	15.060	15.033	0.021	15.000	15.070	15.025	0.031
154.1	15.030	15.120	15.078	0.044	15.010	15.060	15.033	0.021	15.000	15.070	15.025	0.031
216.3	15.030	15.120	15.078	0.044	15.010	15.060	15.033	0.021	15.000	15.070	15.025	0.031
300	15.030	15.120	15.078	0.044	15.010	15.060	15.033	0.021	15.000	15.070	15.025	0.031
420	15.030	15.120	15.078	0.044	15.010	15.060	15.033	0.021	15.000	15.070	15.025	0.031
		M*	t*	CA	N	Pers	std	ERR%				
NT		15.078	46.5	0.53994	20	0.996	0.01154	2.13				
Tr. 1		15.033	46.5	0.48185	20	0.995	0.01178	2.44				
Tr. 2		15.025	60.0	0.38074	22	0.986	0.01440	3.78				

El valor del coeficiente de penetración capilar que se ha obtenido para este grupo es de 0.0144 cm/min<sup>1/2</sup> sobre un total de 6 casos (tabla 2), con un error relativo de 3.78%; es similar al obtenido para el material no tratado y el tratamiento a base de hidróxido de calcio.

### Tratamiento 3 (Wacker OH)

La curva obtenida con este tipo de tratamiento (figura???) refleja el cambio tan brusco que se produce en la piedra en relación al material no tratado. En la gráfica correspondiente se puede observar una pendiente bastante suave. Se ha recurrido a ampliar la escala para poder constatar con mayor precisión el aspecto de la curva. En esta se puede ver cómo existe un incremento bastante homogéneo de agua, con la excepción de una inflexión localizada cerca del valor 90 min; puede estar motivada por la retención de líquido que produce una reducción de la porosidad. Desde el comienzo del ensayo hasta este punto, los incrementos de masa son muy pequeños, del orden de  $0.001 \text{ g/cm}^2$ . A partir de ese momento hay un crecimiento algo más acusado, con incrementos de  $0.1 \text{ g/cm}^2$ , y por último, la curva adopta una tendencia asintótica. En cualquier caso, además de existir un incremento suave de agua (en relación al material no tratado) casi la totalidad del agua absorbida se produce en tiempos superiores (en el valor de ordenadas, 300) al material no tratado y a los tratamientos 1 y 2 (hidróxido de calcio y bario). Los valores de las cuatro muestras de este ensayo son prácticamente coincidentes, lo que puede indicar una homogeneización del comportamiento del material pétreo, una vez ha sido tratada con este producto (Wacker OH).

El coeficiente de absorción capilar que se ha calculado para este grupo de muestras es de  $14.4 \cdot 10^{-4} \text{ g/cm}^2 \cdot \text{min}^{1/2}$ , (tabla 1) se ha efectuado sobre 29 casos siendo el error relativo de 1.38%.

La curva altura-tiempo presenta los siguientes aspectos: un incremento más acusado de altura en los primeros momentos del ensayo, llegando hasta valores de 0.5 cm, en tiempos inferiores a 30 minutos. A continuación, la curva se hace prácticamente horizontal al eje de ordenadas cerca del valor 90, para comenzar a incrementar la pendiente y llegar hasta valores de 1 cm de altura; desde este momento hasta el final del ensayo se convierte en asintótica. De la descripción de los distintos tramos se observa el paralelismo existente entre esta curva y la de incremento de masa-tiempo, y como se comentó anteriormente, parece que existe una retención inicial del agua que finalmente es superada. De igual forma que en el gráfico anterior, no se aprecian deshomogeneidades en el comportamiento del material.

El coeficiente de penetración capilar para este grupo de muestras es de  $0.053 \text{ cm/min}^{1/2}$ ; se ha calculado a partir de 6 casos y presenta un error relativo de 5.6%.

### Tratamiento 4 (Dynasylan MTES)

En este grupo de muestras aparece una curva con un primer tramo de mayor pendiente (aunque menor que en el caso anterior y menos prolongado en el tiempo). Hay que destacar que las muestras tratadas con monómero siliconado (Dynasylan MTES) experimentan una reducción del contenido máximo de agua absorbida, en relación al material no tratado. Por lo que respecta a la morfología de la curva se observa que existen varias zonas: un primer momento con pequeños incrementos de masa ( $0.05 \text{ g/cm}^2$ ), situados en valores de ordenadas de

80 minutos; una inflexión hacia valores asintóticos próxima a estos tiempos; un aumento más importante de masa con valores aproximados de  $0.12 \text{ g/cm}^2$  que no van mas allá del valor de ordenadas 160 minutos, y por último un tramo asintótico hasta el final del ensayo.

Por lo que respecta al comportamiento de las diversas probetas, no se observan deshomogeneidades. Por tanto, en este caso hay una homogeneización aún mayor que en el caso del silicato de etilo (Wacker OH), inducida por la impregnación del monómero siliconado.

El cálculo del coeficiente de absorción capilar se ha realizado con 27 casos y el valor que se registra es de  $8.1 \cdot 10^{-4} \text{ g/cm}^2 \cdot \text{min}^{1/2}$  (tabla 2); el error relativo es de 2.46%. Como se puede ver, el coeficiente que se obtiene con este tratamiento es drásticamente menor que para el material no tratado.

Con respecto a la curva altura-tiempo (figura ???) existe un importante paralelismo con la de incremento de masa-tiempo. Destacar en primer lugar que la altura máxima alcanzada no excede de 1 cm, en segundo lugar se observan también los tres tramos comentados anteriormente. Por lo que respecta al comportamiento de las distintas probetas, con este tratamiento la homogeneidad es prácticamente total.

El coeficiente de penetración capilar ( $0.013 \text{ cm/min}^{1/2}$ ) se ha obtenido a partir de 16 casos (tabla 2); el error relativo es de 7.6%.

### Tratamiento 5 (Rhodorsil H-224)

Con este tratamiento la curva incremento de masa-tiempo obtenida, presenta una pendiente suave, ligeramente superior al tratamiento con monómero siliconado. (figura???). Contrariamente a los tratamientos como silicato de etilo (Wacker OH) y monómero siliconado (Dinasytan MTES) la diferenciación de las distintas partes no es tan simple. Se observa un incremento inicial de agua que llega hasta  $0.15 \text{ g/cm}^2$ , situado en tiempos aproximados de 90 minutos, seguidamente decrece (hay un cambio de pendiente) y por último este incremento se vuelve asintótico. Los valores máximos que se alcanzan son de  $0.3 \text{ g/cm}^2$ , en este caso no parece detectarse una retención inicial de agua

La heterogeneidad observada con este tratamiento sólo queda constatada en la parte final de la curva incremento de masa-tiempo, donde aparecen muy pocos puntos dispersos. El coeficiente de absorción capilar calculado para este producto es de  $10.7 \cdot 10^{-4} \text{ g/cm}^2 \cdot \text{min}^{1/2}$  (tabla 2), se ha calculado sobre un total de 29 casos y el error relativo es de 2.8%.

Con respecto a los incrementos de altura, en la figura ???, se observa que no se produce en los primeros momentos. A partir del valor 50, se detectan aumentos en el nivel alcanzado por el líquido en las probetas (1.5 cm en el valor de ordenadas 150), y posteriormente la curva se vuelve asintótica. En el gráfico insertado se puede ver de manera mas clara el funcionamiento descrito, donde se repite el escaso aumento de altura en esos

7-3

**ESTUDIO DE CONSOLIDANTES Y PROTECTIVOS PARA RESTAURACION DE MATERIAL PETREO**

primeros momentos; le siguen una serie de saltos y estabilizaciones de altura, hasta llegar al máximo (1.5 cm) y desde aquí hasta el final del ensayo la curva adopta una tendencia asintótica.

Tabla XX.- *Succión capilar: Valores mínimo, máximo, medio (g/cm<sup>2</sup>) y desviación estándar en función del tiempo. Valores M\*, t\*, CA, N, Pers, std y error relativo. Tratamientos 3, 4 y 5.*

Nº de muestras por grupo:		4				Forma:Paralelepípedos				Dimensiones:5x5x15 cm.			
T√min	Tratamiento 3				Tratamiento 4				Tratamiento 5				
	min	max	media	std	min	max	media	std	min	max	media	std	
1	0.002	0.004	0.003	0.001	0.000	0.004	0.001	0.002	0.000	0.000	0.000	0.000	
2	0.004	0.005	0.004	0.000	0.000	0.004	0.002	0.002	0.000	0.000	0.000	0.000	
3	0.005	0.006	0.006	0.001	0.001	0.006	0.002	0.002	0.000	0.000	0.000	0.000	
4	0.007	0.009	0.007	0.001	0.001	0.006	0.003	0.002	0.000	0.000	0.000	0.000	
5	0.007	0.011	0.009	0.002	0.002	0.007	0.003	0.003	0.000	0.001	0.001	0.001	
6	0.010	0.011	0.010	0.000	0.002	0.007	0.004	0.002	0.000	0.003	0.001	0.001	
7	0.011	0.014	0.013	0.001	0.002	0.008	0.004	0.002	0.000	0.003	0.001	0.001	
8	0.013	0.015	0.013	0.001	0.003	0.008	0.005	0.002	0.001	0.003	0.002	0.001	
9	0.013	0.016	0.014	0.002	0.003	0.008	0.006	0.002	0.002	0.004	0.003	0.001	
10	0.013	0.018	0.015	0.002	0.004	0.009	0.006	0.002	0.003	0.004	0.003	0.001	
11	0.014	0.020	0.016	0.002	0.005	0.009	0.008	0.002	0.003	0.005	0.004	0.001	
12	0.015	0.021	0.017	0.003	0.008	0.014	0.010	0.003	0.004	0.006	0.005	0.001	
13	0.016	0.024	0.019	0.004	0.009	0.016	0.011	0.003	0.005	0.007	0.006	0.001	
14	0.017	0.026	0.021	0.004	0.009	0.019	0.013	0.004	0.006	0.008	0.007	0.001	
15	0.020	0.031	0.024	0.005	0.010	0.022	0.014	0.005	0.006	0.010	0.008	0.001	
16	0.023	0.035	0.028	0.005	0.011	0.023	0.015	0.006	0.007	0.012	0.009	0.002	
17.3	0.028	0.043	0.033	0.007	0.012	0.025	0.017	0.006	0.008	0.014	0.011	0.003	
18.99	0.031	0.047	0.036	0.007	0.012	0.025	0.018	0.005	0.010	0.018	0.013	0.004	
21.9	0.032	0.049	0.039	0.007	0.013	0.027	0.019	0.006	0.012	0.022	0.016	0.005	
26.8	0.035	0.055	0.042	0.009	0.014	0.029	0.020	0.006	0.016	0.038	0.023	0.010	
34.6	0.048	0.061	0.053	0.006	0.021	0.037	0.029	0.007	0.023	0.053	0.037	0.012	
46.5	0.062	0.071	0.065	0.004	0.021	0.043	0.033	0.009	0.033	0.063	0.047	0.012	
60	0.070	0.086	0.074	0.007	0.025	0.046	0.037	0.009	0.069	0.089	0.077	0.010	
80.5	0.108	0.127	0.119	0.009	0.057	0.083	0.070	0.011	0.091	0.118	0.103	0.011	
110.6	0.146	0.236	0.185	0.039	0.078	0.111	0.095	0.014	0.132	0.176	0.154	0.019	
154.1	0.215	0.291	0.250	0.031	0.103	0.142	0.121	0.016	0.158	0.214	0.185	0.024	
216.3	0.292	0.355	0.322	0.026	0.112	0.157	0.132	0.019	0.195	0.269	0.227	0.033	
300	0.388	0.437	0.409	0.024	0.116	0.165	0.138	0.021	0.232	0.363	0.290	0.059	
420	0.392	0.456	0.423	0.034	0.125	0.172	0.145	0.020	0.234	0.364	0.292	0.058	
		M*	t*	CA	N	Pers	std	ERR%					
Tr. 3		0.423#	420	14.4	29	0.996	0.00002	1.38					
Tr. 4		0.138#	300	8.1	27	0.994	0.00002	2.46					
Tr. 5		0.292	420	10.7	29	0.989	0.00003	2.80					

Nota: # Valores asintóticos calculados con variaciones en masa mayores del 1% (según Doc Normal 11/85).

En cuanto a la posible heterogeneidad que se observa, es en todo análoga a lo indicado en el gráfico anteriormente descrito, dado que los puntos dispersos aparecen al final de la curva, justo en la parte asintótica.

A-h

7 SUCCION CAPILAR

Tabla XX.- Penetración capilar: Valores mínimo, máximo, medio (cm) y desviación estándar en función del tiempo. Valores M\*, t\*, CA, N, Pers, std y error relativo. Tratamientos 3, 4 y 5.

Nº de muestras por grupo: 4		Forma: Paralelepípedos				Dimensiones: 5x5x15 cm.							
T√min	Tratamiento 3				Tratamiento 4				Tratamiento 5				
	min	max	media	std	min	max	media	std	min	max	media	std	
1	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	
2	0.000	0.100	0.025	0.050	0.000	0.100	0.025	0.050	0.000	0.000	0.000	0.000	
3	0.000	0.100	0.050	0.058	0.000	0.150	0.075	0.065	0.000	0.000	0.000	0.000	
4	0.100	0.100	0.100	0.000	0.000	0.200	0.095	0.082	0.000	0.000	0.000	0.000	
5	0.100	0.320	0.180	0.105	0.050	0.220	0.113	0.075	0.000	0.000	0.000	0.000	
6	0.100	0.350	0.213	0.103	0.050	0.220	0.125	0.076	0.000	0.000	0.000	0.000	
7	0.200	0.350	0.270	0.081	0.050	0.220	0.143	0.081	0.000	0.000	0.000	0.000	
8	0.250	0.390	0.335	0.060	0.050	0.250	0.163	0.103	0.000	0.000	0.000	0.000	
9	0.250	0.390	0.335	0.060	0.050	0.250	0.163	0.103	0.000	0.000	0.000	0.000	
10	0.250	0.390	0.335	0.060	0.050	0.260	0.168	0.104	0.000	0.000	0.000	0.000	
11	0.250	0.400	0.363	0.075	0.050	0.260	0.168	0.104	0.000	0.000	0.000	0.000	
12	0.250	0.420	0.368	0.079	0.050	0.300	0.185	0.124	0.000	0.000	0.000	0.000	
13	0.300	0.420	0.383	0.056	0.100	0.350	0.220	0.115	0.000	0.000	0.000	0.000	
14	0.300	0.420	0.383	0.056	0.100	0.350	0.238	0.111	0.000	0.000	0.000	0.000	
15	0.350	0.420	0.400	0.034	0.110	0.350	0.255	0.117	0.000	0.000	0.000	0.000	
16	0.350	0.430	0.403	0.036	0.110	0.380	0.273	0.122	0.000	0.000	0.000	0.000	
17.3	0.350	0.430	0.403	0.036	0.120	0.400	0.285	0.128	0.000	0.000	0.000	0.000	
18.99	0.390	0.430	0.415	0.017	0.130	0.400	0.303	0.125	0.000	0.000	0.000	0.000	
21.9	0.390	0.430	0.418	0.019	0.130	0.410	0.305	0.128	0.000	0.000	0.000	0.000	
26.8	0.400	0.430	0.423	0.015	0.150	0.450	0.320	0.131	0.050	0.100	0.075	0.029	
34.6	0.430	0.440	0.433	0.005	0.180	0.450	0.328	0.118	0.100	0.150	0.113	0.025	
46.5	0.430	0.450	0.440	0.008	0.200	0.450	0.333	0.110	0.200	0.300	0.250	0.058	
60	0.430	0.450	0.443	0.010	0.220	0.460	0.353	0.116	0.400	0.500	0.425	0.050	
80.5	0.510	0.610	0.560	0.044	0.340	0.620	0.448	0.131	0.450	0.600	0.513	0.075	
110.6	0.610	0.940	0.783	0.182	0.420	0.700	0.528	0.135	1.250	1.750	1.425	0.222	
154.1	1.050	1.270	1.118	0.104	0.500	0.750	0.613	0.111	1.300	1.750	1.438	0.210	
216.3	1.150	1.300	1.213	0.075	0.500	0.850	0.663	0.149	1.400	1.750	1.500	0.168	
300	1.150	1.300	1.213	0.075	0.550	0.900	0.700	0.158	1.500	1.800	1.588	0.144	
420	1.150	1.300	1.213	0.075	0.550	0.900	0.700	0.158	1.500	1.800	1.588	0.144	
		M*	t*	CA	N	Pers	std	ERR%					
Tr. 3		0.403	16	0.05300	6	0.994	0.00300	5.6					
Tr. 4		0.163	8	0.01300	16	0.982	0.00100	7.6					
Tr. 5		1.588	300	0.01022	7	0.995	0.00141	13.7					

El coeficiente de penetración capilar está calculado sobre 7 casos, es de 0.01022 cm/min<sup>1/2</sup> (tabla 2), con un error relativo de 13.7%.

### Tratamiento 6 (Rhodorsil RC-80)

Los resultados de incremento de masa-tiempo, obtenidos con este tratamiento quedan reflejados en la figura número???. Como se puede ver, el aspecto que presenta la curva es bastante regular y homogénea, con valores muy cercanos al eje de ordenadas y poca pendiente,

lo que indica que ha habido un pequeño incremento inicial de masa para posteriormente, convertirse en una curva asintótica. Una ampliación de esta gráfica (insertada en la parte superior de la figura) permite observar algunos detalles. Durante los primeros 50 minutos, la cantidad de agua absorbida es prácticamente despreciable; a partir de este momento se produce una cierta succión que alcanza el valor máximo de incremento (situado cerca del valor 100) y por último aparece el tramo asintótico. Esta inflexión es similar a la observada con tratamientos como silicato de etilo y monómero siliconado, y puede responder a la anteriormente comentada retención inicial de líquido, debida a una oclusión de poros en la superficie.

La escas dispersión de valores indica una alta homogeneización inducida por este tratamiento. El valor del coeficiente de absorción capilar calculado es de  $13 \cdot 10^{-4} \text{ g/cm}^2 \cdot \text{min}^{1/2}$ . Este coeficiente ha sido obtenido sobre un total de 10 casos (tabla 3), siendo el error relativo resultante de 4.6%.

Por lo que respecta a los valores de incremento de altura-tiempo (figura ???), en primer lugar la altura máxima no supera 1 cm, y esta se alcanza en tiempos inferiores al valor 50. Ampliando la curva (figura superior), aparece en principio una ausencia total de agua ascendida que queda localizada en tiempos de 20, (unas 8 horas desde el comienzo del ensayo), inmediatamente después destaca un tramo rectilíneo con una pequeña inflexión (similar al caso incremento de masa-tiempo), y por último el tramo asintótico. En cualquier caso, la máxima altura registrada se localiza aproximadamente en el valor 60 minutos (60 horas desde el comienzo del experimento), con una medida de pocos milímetros (6 ó 7 mm.).

De forma similar que en la curva incremento de masa-tiempo, no se aprecia dispersión en los valores de las cuatro muestras estudiadas. El coeficiente de penetración capilar que se ha calculado para este tratamiento es de  $0.0124 \text{ cm/min}^{1/2}$ ; se ha obtenido sobre un total de 13 casos y el error relativo es de 6.6%.

## Tratamiento 7 (Paraloid B72)

Los resultados que se han obtenido con este producto se representan en la figura número (????????), paralelamente en las tablas número (?????) se presentan los coeficientes de absorción capilar y de ascenso capilar.

En la curva incremento de masa-tiempo obtenida con este tratamiento se observa una mínima retención inicial de agua (localizada en tiempos aproximadamente de 10 ó 15 minutos), a continuación se produce de forma muy rápida un incremento de masa que alcanza valores de  $2 \text{ gr/cm}^2$  en tiempos muy cortos (alrededor de 50 minutos). Seguidamente este incremento decrece apareciendo el característico tramo de tendencia asintótica, con valores finales de incremento de masa de  $3 \text{ gr/cm}^2$ .

Con respecto a la primera inflexión comentada, parece ser que responde a la retención de líquido inicial, inducida por la aplicación del copolímero acrílico, no obstante el efecto

hidrofugante de este producto es mínimo, si bien, es un fenómeno visible en el conjunto de todas las probetas medidas con este tratamiento. De igual forma, hay una determinada homogeneización en las probetas, sobre todo en los dos primeros tramos de la curva, donde la dispersión de puntos es prácticamente nula; contrariamente en el tramo asintótico vuelve a observarse una heterogeneidad importante, con oscilaciones en cuanto al valor medio de  $0.5 \text{ gr/cm}^2$ .

El paralelismo existente entre esta curva y la obtenida con material biocalcarenítico no tratado es muy importante; exceptuando la primera inflexión el resto es prácticamente igual; la pendiente en el tramo rectilíneo de la curva y el valor final alcanzado, son muy similares.

El coeficiente de absorción capilar que se ha calculado para este grupo de material es de  $652 \cdot 10^{-4} \text{ g/cm}^2 \cdot \text{min}^{1/2}$ , se ha obtenido sobre un total de 11 casos y el error relativo es de 7.02 %.

Con respecto a la curva de penetración capilar hay varios aspectos interesantes. La primera observación es que no hay una gran correlación entre esta y la de incremento de masa-tiempo por lo que respecta a forma. Desglosando la morfología aparece un primer tramo de escasa o nula pendiente; esta parte puede ser coincidente con el primer tramo observado en la curva de incremento de masa-tiempo y puede corresponder a la barrera hidrófuga depositada en la superficie del material pétreo. Seguidamente la pendiente crece débilmente y vuelve decrecer (aspecto asintótico) en tiempos de 60 ó 70 minutos. En cualquier caso, en estos dos primeros tramos las alturas registradas no superan los 0.5 centímetros, y tienen una duración en el tiempo de 60 horas aproximadamente desde el comienzo del ensayo. A partir de este punto hay un salto importante en cuanto a ganancia de altura, con incrementos de 5 ó 6 cm. en el plazo de 3 días. Alcanzada esta altura la curva se vuelve plana hasta el final del ensayo, siendo la altura máxima de 7.5 y 8 cm.

En cuanto a la posible dispersión de valores, se observa una gran homogeneidad en el primer tramo; posteriormente hay una dispersión, registrándose oscilaciones en el tramo final de la curva de medio centímetro. El valor del coeficiente de penetración capilar es de  $0.0555 \text{ cm/min}^{1/2}$ , se ha obtenido a partir de 26 casos, presentando un error relativo de 6.2%.

## Tratamiento 8 (Rhodopas B)

Los resultados obtenidos con este tratamiento se presentan en la figura número (???) y tabla (3). Como se observa en la gráfica de incremento de masa-tiempo hay una succión acelerada de agua que se localiza en los primeros momentos del ensayo. Un volumen aproximado del 85% de agua succionada penetra en el material pétreo tratado, en tiempos relativamente breves (aproximadamente a las 100 horas desde el comienzo del ensayo) con valores de  $2 \text{ g/cm}^2$ . El incremento total medido en este grupo al final de la prueba se sitúa entre  $2.3$  y  $3 \text{ g/cm}^2$ . Contrariamente al caso de la resina acrílica, no se observa en esta curva un primer tramo de inflexión inicial o de hidrofobicidad.

**ESTUDIO DE CONSOLIDANTES Y PROTECTIVOS PARA RESTAURACION DE MATERIAL PETREO**

Con respecto a la homogeneización que pueda provocar la aplicación del tratamiento, esta es prácticamente nula, dado que existe una dispersión de valores importante desde el inicio hasta el final del ensayo.

Tabla XX.- *Succión capilar: Valores mínimo, máximo, medio (g/cm<sup>2</sup>) y desviación estándar en función del tiempo. Valores M\*, t\*, CA, N, Pers, std y error relativo. Tratamientos 6, 7 y 8.*

Nº de muestras por grupo:		4				Forma:Paralelepípedos				Dimensiones:5x5x15 cm.			
T√min	Tratamiento 6				Tratamiento 7				Tratamiento 8				
	min	max	media	std	min	max	media	std	min	max	media	std	
1	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.001	0.001	0.000	0.001	0.009	0.004	0.004	
2	0.000	0.000	0.000	0.000	0.003	0.005	0.003	0.001	0.004	0.054	0.026	0.024	
3	0.000	0.001	0.000	0.000	0.005	0.017	0.010	0.006	0.018	0.107	0.053	0.040	
4	0.000	0.002	0.000	0.001	0.011	0.025	0.018	0.006	0.068	0.145	0.094	0.036	
5	0.000	0.003	0.001	0.001	0.023	0.049	0.037	0.012	0.076	0.187	0.146	0.053	
6	0.000	0.004	0.002	0.002	0.038	0.091	0.060	0.025	0.113	0.242	0.200	0.059	
7	0.000	0.005	0.002	0.002	0.056	0.120	0.087	0.030	0.155	0.363	0.260	0.085	
8	0.001	0.006	0.003	0.002	0.086	0.160	0.120	0.033	0.196	0.493	0.322	0.124	
9	0.001	0.007	0.003	0.003	0.140	0.201	0.163	0.029	0.226	0.598	0.377	0.157	
10	0.002	0.008	0.004	0.003	0.188	0.252	0.209	0.029	0.297	0.712	0.449	0.182	
11	0.003	0.009	0.005	0.003	0.252	0.321	0.276	0.032	0.373	0.817	0.514	0.205	
12	0.004	0.010	0.006	0.003	0.330	0.430	0.371	0.043	0.440	0.931	0.578	0.236	
13	0.006	0.011	0.007	0.002	0.456	0.569	0.500	0.051	0.504	1.041	0.657	0.258	
14	0.007	0.012	0.009	0.002	0.531	0.677	0.597	0.060	0.542	1.153	0.738	0.280	
15	0.009	0.014	0.011	0.002	0.654	0.794	0.737	0.059	0.566	1.276	0.824	0.311	
16	0.010	0.017	0.013	0.003	0.752	0.888	0.839	0.063	0.613	1.398	0.886	0.349	
17.3	0.012	0.020	0.016	0.004	0.868	1.006	0.943	0.066	0.667	1.490	0.964	0.361	
18.99	0.014	0.025	0.020	0.006	0.977	1.166	1.067	0.087	0.731	1.598	1.045	0.380	
21.9	0.017	0.029	0.023	0.007	1.112	1.308	1.208	0.109	0.841	1.704	1.144	0.382	
26.8	0.019	0.043	0.031	0.010	1.238	1.640	1.435	0.178	1.117	1.779	1.351	0.302	
34.6	0.023	0.065	0.043	0.017	1.451	2.141	1.846	0.295	1.274	1.886	1.670	0.279	
46.5	0.033	0.078	0.054	0.018	2.052	2.304	2.167	0.107	1.394	2.134	1.863	0.325	
60	0.078	0.094	0.086	0.007	2.125	2.513	2.304	0.162	1.871	2.294	2.085	0.177	
80.5	0.100	0.113	0.105	0.006	2.195	2.604	2.389	0.170	1.982	2.373	2.184	0.170	
110.6	0.113	0.152	0.132	0.016	2.289	2.713	2.496	0.175	2.088	2.492	2.305	0.186	
154.1	0.122	0.154	0.140	0.014	2.392	2.834	2.613	0.181	2.189	2.621	2.422	0.198	
216.3	0.126	0.159	0.146	0.014	2.485	2.965	2.727	0.199	2.308	2.724	2.535	0.198	
300	0.129	0.178	0.158	0.021	2.645	3.128	2.906	0.199	2.434	2.861	2.676	0.216	
420	0.130	0.179	0.160	0.021	2.677	3.196	2.971	0.216	2.581	3.003	2.805	0.204	
		M*	t*	CA	N	Pers	std	ERR%					
Tr. 6		0.160#	420	13.0	10	0.992	0.00006	4.60					
Tr. 7		2.971#	420	652.3	11	0.979	0.00458	7.02					
Tr. 8		2.805#	420	534.3	16	0.988	0.00226	4.20					

Nota: # Valores asintóticos calculados con variaciones en masa mayores del 1% (según Doc Normal 11/85).

El valor del coeficiente de absorción capilar se ha medido sobre 16 casos y es de  $534.3 \cdot 10^{-4} \text{ g/cm}^2 \cdot \text{min}^{1/2}$ , presentado un error relativo de 4.2%. Este valor sensiblemente inferior

al obtenido con el tratamiento de la resina acrílica es muy similar también al obtenido con el material no tratado (ver figuras?????).

Tabla XX.- Penetración capilar: Valores mínimo, máximo, medio (cm) y desviación estándar en función del tiempo. Valores  $M^*$ ,  $t^*$ , CA, N, Pers, std y error relativo. Tratamientos 6, 7 y 8.

Nº de muestras por grupo:	4				Forma:Paralelepípedos				Dimensiones:5x5x15 cm.			
T√min	Tratamiento 6				Tratamiento 7				Tratamiento 8			
	min	max	media	std	min	max	media	std	min	max	media	std
1	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
2	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
3	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.100	0.050	0.058
4	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.100	0.050	0.058
5	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.100	0.200	0.125	0.050
6	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.100	0.025	0.050	0.100	0.300	0.150	0.100
7	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.100	0.050	0.058	0.100	0.300	0.175	0.096
8	0.000	0.000	0.000	0.000	0.100	0.100	0.100	0.000	0.200	0.300	0.225	0.050
9	0.000	0.000	0.000	0.000	0.100	0.100	0.100	0.000	0.200	0.300	0.275	0.050
10	0.000	0.000	0.000	0.000	0.100	0.200	0.150	0.058	0.300	0.300	0.300	0.000
11	0.000	0.100	0.025	0.050	0.100	0.200	0.175	0.050	0.300	0.400	0.325	0.050
12	0.000	0.100	0.050	0.058	0.100	0.200	0.175	0.050	0.300	0.400	0.375	0.050
13	0.000	0.100	0.075	0.050	0.100	0.200	0.175	0.050	0.300	0.500	0.400	0.082
14	0.100	0.100	0.100	0.000	0.200	0.300	0.275	0.050	0.400	0.600	0.500	0.082
15	0.100	0.100	0.100	0.000	0.200	0.300	0.275	0.050	0.900	1.200	1.100	0.141
16	0.100	0.200	0.125	0.050	0.300	0.400	0.350	0.058	1.300	1.900	1.725	0.287
17.3	0.100	0.200	0.175	0.050	0.300	0.400	0.375	0.050	2.100	3.500	2.500	0.673
18.99	0.200	0.300	0.225	0.050	0.400	0.500	0.475	0.050	3.500	7.000	5.175	1.434
21.9	0.200	0.400	0.300	0.082	0.600	0.900	0.775	0.150	5.300	7.500	6.325	0.903
26.8	0.300	0.600	0.425	0.126	0.800	1.300	1.025	0.222	7.100	8.300	7.750	0.500
34.6	0.400	0.600	0.475	0.096	0.900	1.700	1.325	0.330	9.400	10.400	9.825	0.435
46.5	0.500	0.700	0.600	0.082	1.500	1.800	1.625	0.126	11.300	13.200	12.075	0.818
60	0.550	0.750	0.638	0.085	3.800	4.500	4.075	0.310	14.200	15.060	14.660	0.449
80.5	0.600	0.750	0.663	0.063	6.280	7.350	6.920	0.457	15.030	15.110	15.068	0.033
110.6	0.650	0.750	0.675	0.050	6.900	7.650	7.238	0.320	15.030	15.110	15.068	0.033
154.1	0.650	0.750	0.675	0.050	6.950	7.910	7.353	0.415	15.030	15.110	15.068	0.033
216.3	0.650	0.750	0.675	0.050	7.150	8.100	7.500	0.418	15.030	15.110	15.068	0.033
300	0.650	0.750	0.688	0.048	7.500	8.500	7.750	0.500	15.030	15.110	15.068	0.033
420	0.650	0.750	0.688	0.048	7.500	8.500	7.750	0.500	15.030	15.110	15.068	0.033
		$M^*$	$t^*$	CA	N	Pers	std	ERR%				
Tr. 6		0.1	15	0.01240	13	0.976	0.00083	6.6				
Tr. 7		7.750	420	0.05551	26	0.957	0.00345	6.2				
Tr. 8		15.068	110.6	0.20450	9	0.965	0.02103	10.2				

La curva altura-tiempo muestra un tramo inicial con poca pendiente que se prolonga al menos durante 5 horas desde el comienzo del ensayo, con crecimientos de altura que no superan el centímetro. A continuación hay un fuerte aumento en la velocidad de ascensión hasta que la probeta queda totalmente cubierta de agua; este ascenso finaliza a los 4 días desde el inicio del

experimento. En este ejemplo se observa una mayor homogeneización de valores que en el caso de la curva incremento de masa-tiempo.

El coeficiente de penetración capilar, medido sobre un total de 9 casos, es de  $0.20450 \text{ cm/min}^{1/2}$  con un error relativo del 10.2%.

### **Tratamiento 9 (Rhodorsil RC-80 y Paraloid B72)**

Los resultados que se han obtenido con este tratamiento (figuras???) ponen de manifiesto cómo con la aplicación de este producto se reduce drásticamente la cantidad de agua que asciende por capilaridad. En la curva incremento de masa-tiempo se observa un tramo de ligera pendiente y finalmente se alcanzan valores asintóticos. En la ampliación incluida en la gráfica se observa que el aumento máximo de masa alcanzado es muy bajo (alrededor de  $0.1 \text{ g/cm}^2$ ). El comienzo del tramo asintótico de estas muestras se produce unos 9 días desde el comienzo de la prueba.

El efecto de homogeneización producido por este tratamiento es óptimo; como se puede ver en la figura (????) sólo aparece una ligerísima dispersión de valores, justamente final de la curva. El coeficiente de absorción capilar para este tratamiento es de  $9.1 \cdot 10^{-4} \text{ g/cm}^2 \cdot \text{min}^{1/2}$ , se ha medido sobre 26 casos y presenta un error relativo del 2.1%.

En relación a la curva altura-tiempo (figura ???), decir que su aspecto es relativamente similar a la de incremento de masa-tiempo, exceptuando una inflexión inicial. Hay posteriormente una elevación de la humedad por las paredes de las probetas y a continuación una estabilización de la misma con la aparición del tramo asintótico. En la ampliación de esta curva se aprecia más claramente este fenómeno: valores de 0 cm. en los primeros momentos del ensayo (unas pocas horas desde el comienzo del ensayo), crecimiento de altura de pocos milímetros hasta llegar a 0.5 cm; inflexión o estancamiento del aumento de altura; de nuevo un tímido aumento y aparición del tramo asintótico. El valor máximo de altura alcanzada es inferior a un centímetro, comenzando el tramo asintótico a los 5 días desde el comienzo del ensayo. La homogeneización que provoca la aplicación de este tratamiento es visible también en esta curva, donde la dispersión de valores es nula.

El coeficiente de penetración capilar es de  $0.04136 \text{ cm/min}^{1/2}$ , medido sobre 9 casos, con un error relativo del 13.9%.

### **Tratamiento 10 (Rhodorsil RC-80 y Rhodopas B)**

En la figura (???) se presentan los resultados que se han obtenido con este tratamiento. La curva incremento de masa-tiempo tiene unas características morfológicas bastante parecidas a las observadas con el tratamiento anterior. En la ampliación de la misma se observa un crecimiento muy suave y gradual que llega a alcanzar valores de incremento de masa

aproximados de  $0.1 \text{ g/cm}^2$ . Desde este punto hasta el final del ensayo los incrementos decrecen apareciendo el tramo asintótico. Este máximo se produce a los 10 ó 12 días desde el inicio del experimento. De igual forma que ocurre con el tratamiento anterior, hay un efecto de homogeneización en el material biocalcarenítico, puesto que no hay valores dispersos y todos practicamente coinciden con el valor medio.

El coeficiente de absorción capilar para este grupo de material tratado es de  $8.2 \cdot 10^{-4} \text{ g/cm}^2 \cdot \text{min}^{1/2}$ ; se ha calculado sobre un total de 26 casos y presenta un error relativo del 1.2%.

La curva incremento de altura-tiempo vuelve a poner de manifiesto el paralelismo existente entre este tratamiento y el anterior aunque a diferencia de la mezcla acril-silicónica no se observa ninguna retención inicial de humedad, evidenciada por la ausencia de una inflexión inicial. El agua asciende por las paredes de la probeta lentamente, con incrementos muy ligeros hasta que comienza a estabilizarse y detenerse. El comienzo del tramo asintótico se produce unas 36 horas desde el comienzo del ensayo; el valor máximo que se alcanza al final de la prueba es de alrededor de un centímetro de altura. El cálculo del coeficiente de penetración capilar medido con este tratamiento está realizado con 17 casos, es de  $0.0277 \text{ cm/min}^{1/2}$  y presenta un error relativo del 12.5%.

### **Tratamiento 11 (Rhodorsil RC-80, Paraloid B72 y Rhodopas B)**

Hay de nuevo una gran semejanza entre este tratamiento y los anteriores (grupos 10 y 11). La ampliación de la curva refleja un incremento de masa muy suave que finaliza una vez que han transcurrido 14 días desde el comienzo del ensayo. En este punto hay un descenso brusco del incremento de masa, tendiendo la curva a una línea paralela al eje de ordenadas. En ninguno de los casos ensayados (cuatro probetas) se registran valores de incremento de masa superiores a  $0.1 \text{ g/cm}^2$ , lo que unido a la ausencia de dispersión de valores respecto de la media a lo largo de toda la curva, indica un buen efecto de homogeneización del material pétreo después de la aplicación de este tratamiento. El coeficiente de ascenso capilar en este grupo de material tratado es de  $7.6 \cdot 10^{-4} \text{ g/cm}^2 \cdot \text{min}^{1/2}$ ; medido sobre 26 casos tiene un error relativo del 2.6%.

La curva de incremento de altura-tiempo que se ha obtenido es también muy similar a los dos tratamientos anteriores; en la misma se observa el incremento inicial de pocos milímetros (5 ó 6 mm) localizado en tiempos de 45 minutos (unas 36 horas desde el comienzo del ensayo). Seguidamente la altura se estabiliza y aparece el tramo asintótico hasta el final del ensayo, con valores máximos de altura de un centímetro aproximadamente.

Al igual que en los casos anteriores (grupos 10 y 11), hay una inflexión de la curva en el tramo asintótico que se ubica a los 20 días aproximadamente desde el inicio de la prueba. El efecto de homogeneización que se observa con este tratamiento es importante, dado que la dispersión de valores entre las diversas probetas es nula.

**ESTUDIO DE CONSOLIDANTES Y PROTECTIVOS PARA RESTAURACION DE MATERIAL PETREO**

El valor del coeficiente de penetración capilar (tabla???) obtenido para este grupo de material tratado es de 0,02786 cm/min<sup>1/2</sup>; se ha medido sobre 20 casos y el error es de 2.6%.

*(Handwritten signature)*

*Tabla XX.- Succión capilar: Valores mínimo, máximo, medio (g/cm<sup>2</sup>) y desviación estándar en función del tiempo. Valores M\*, t\*, CA, N, Pers, std y error relativo. Tratamientos 9, 10 y 11.*

Nº de muestras por grupo: 4		Forma:Paralelepípedos				Dimensiones:5x5x15 cm.						
T√min	Tratamiento 9				Tratamiento 10				Tratamiento 11			
	min	max	media	std	min	max	media	std	min	max	media	std
1	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
2	0.000	0.001	0.001	0.000	0.000	0.002	0.000	0.001	0.000	0.002	0.000	0.001
3	0.000	0.002	0.001	0.001	0.000	0.003	0.001	0.002	0.000	0.003	0.001	0.001
4	0.001	0.003	0.002	0.001	0.000	0.005	0.002	0.002	0.000	0.004	0.001	0.002
5	0.001	0.004	0.002	0.001	0.001	0.006	0.002	0.003	0.000	0.005	0.002	0.002
6	0.001	0.005	0.003	0.002	0.001	0.007	0.003	0.003	0.001	0.007	0.003	0.003
7	0.002	0.005	0.003	0.002	0.002	0.008	0.004	0.003	0.002	0.007	0.003	0.002
8	0.002	0.005	0.003	0.002	0.003	0.009	0.005	0.003	0.002	0.007	0.004	0.002
9	0.003	0.005	0.004	0.001	0.003	0.010	0.005	0.003	0.003	0.008	0.005	0.002
10	0.003	0.006	0.004	0.001	0.004	0.010	0.006	0.003	0.004	0.009	0.006	0.002
11	0.005	0.006	0.005	0.000	0.005	0.011	0.007	0.003	0.005	0.010	0.007	0.002
12	0.006	0.006	0.006	0.000	0.006	0.012	0.008	0.003	0.006	0.010	0.007	0.002
13	0.006	0.008	0.007	0.001	0.006	0.012	0.009	0.003	0.006	0.011	0.009	0.002
14	0.007	0.009	0.008	0.001	0.007	0.013	0.010	0.003	0.008	0.011	0.010	0.001
15	0.007	0.011	0.009	0.002	0.008	0.014	0.011	0.003	0.010	0.013	0.011	0.001
16	0.007	0.012	0.010	0.002	0.008	0.014	0.012	0.003	0.011	0.014	0.012	0.001
17.3	0.008	0.015	0.012	0.003	0.009	0.016	0.013	0.003	0.012	0.016	0.014	0.002
18.99	0.009	0.017	0.013	0.003	0.010	0.017	0.014	0.003	0.013	0.018	0.015	0.002
21.9	0.010	0.019	0.015	0.004	0.011	0.019	0.015	0.003	0.015	0.020	0.017	0.002
26.8	0.012	0.023	0.018	0.004	0.012	0.023	0.018	0.004	0.017	0.022	0.019	0.002
34.6	0.015	0.029	0.023	0.006	0.014	0.027	0.022	0.006	0.020	0.028	0.022	0.004
46.5	0.025	0.038	0.033	0.006	0.018	0.038	0.031	0.009	0.022	0.039	0.031	0.007
60	0.047	0.059	0.054	0.005	0.045	0.060	0.050	0.007	0.043	0.062	0.050	0.009
80.5	0.062	0.080	0.070	0.008	0.059	0.075	0.064	0.007	0.053	0.077	0.063	0.011
110.6	0.085	0.123	0.099	0.017	0.081	0.108	0.091	0.012	0.066	0.098	0.079	0.015
154.1	0.102	0.150	0.114	0.024	0.092	0.133	0.108	0.017	0.075	0.108	0.088	0.016
216.3	0.103	0.176	0.122	0.036	0.096	0.151	0.119	0.023	0.076	0.111	0.090	0.017
300	0.103	0.178	0.123	0.037	0.096	0.159	0.123	0.026	0.078	0.112	0.091	0.017
420	0.106	0.180	0.126	0.036	0.110	0.170	0.134	0.026	0.080	0.123	0.099	0.018
		M*	t*		CA	N			Pers	std		ERR%
Tr. 9		0.123	300		9.1	26			0.996	0.00002		2.1
Tr. 10		0.123#	300		8.2	26			0.997	0.00001		1.2
Tr. 11		0.091	300		7.6	26			0.995	0.00002		2.6

Nota: # Valores asintóticos calculados con variaciones en masa mayores del 1% (según Doc Normal 11/85).

Este último dato es sensiblemente inferior al observado con el tratamiento a base de mezclar resina silicónica Rhodorsil RC-80 y resina vinílica Rhodopas B, mientras que si guarda una relación muy buena con el tratamiento obtenido por mezcla de resina silicónica Rhodorsil RC-80 y resina acrílica Paraloid B72. En cualquier caso, estos valores deben de

apuntar más hacia la propia heterogeneidad de la piedra que hacia una pérdida de efectividad del tratamiento efectuado.

Tabla XX.- Penetración capilar: Valores mínimo, máximo, medio (cm) y desviación estándar en función del tiempo. Valores M\*, t\*, CA, N, Pers, std y error relativo. Tratamientos 9, 10 y 11.

Nº de muestras por grupo:	4				Forma:Paralelepípedos				Dimensiones:5x5x15 cm.			
T√min	Tratamiento 9				Tratamiento 10				Tratamiento 11			
	min	max	media	std	min	max	media	std	min	max	media	std
1	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
2	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.100	0.050	0.058	0.000	0.100	0.075	0.050
3	0.000	0.000	0.000	0.000	0.100	0.400	0.200	0.141	0.100	0.200	0.125	0.050
4	0.000	0.000	0.000	0.000	0.100	0.400	0.275	0.150	0.100	0.200	0.150	0.058
5	0.000	0.000	0.000	0.000	0.300	0.400	0.350	0.058	0.100	0.200	0.175	0.050
6	0.000	0.000	0.000	0.000	0.400	0.500	0.425	0.050	0.100	0.300	0.200	0.082
7	0.000	0.000	0.000	0.000	0.400	0.500	0.475	0.050	0.100	0.300	0.200	0.082
8	0.000	0.000	0.000	0.000	0.500	0.500	0.500	0.000	0.200	0.300	0.275	0.050
9	0.000	0.000	0.000	0.000	0.500	0.500	0.500	0.000	0.300	0.400	0.325	0.050
10	0.000	0.000	0.000	0.000	0.500	0.500	0.500	0.000	0.300	0.400	0.350	0.058
11	0.000	0.100	0.075	0.050	0.500	0.600	0.525	0.050	0.300	0.400	0.350	0.058
12	0.000	0.200	0.125	0.096	0.500	0.600	0.525	0.050	0.300	0.500	0.375	0.096
13	0.000	0.200	0.150	0.100	0.500	0.600	0.550	0.058	0.300	0.500	0.400	0.082
14	0.100	0.400	0.325	0.150	0.500	0.600	0.550	0.058	0.300	0.500	0.425	0.096
15	0.100	0.400	0.325	0.150	0.600	0.600	0.600	0.000	0.300	0.500	0.450	0.100
16	0.100	0.400	0.325	0.150	0.600	0.700	0.625	0.050	0.400	0.600	0.525	0.096
17.3	0.100	0.500	0.375	0.189	0.600	0.700	0.675	0.050	0.400	0.600	0.525	0.096
18.99	0.150	0.600	0.450	0.212	0.600	0.700	0.675	0.050	0.500	0.700	0.625	0.096
21.9	0.300	0.600	0.500	0.141	0.600	0.800	0.700	0.082	0.500	0.700	0.625	0.096
26.8	0.400	0.600	0.525	0.096	0.650	0.900	0.775	0.104	0.500	0.750	0.638	0.111
34.6	0.400	0.600	0.525	0.096	0.650	1.000	0.800	0.147	0.600	0.800	0.700	0.082
46.5	0.500	0.650	0.563	0.075	0.700	1.000	0.825	0.126	0.600	0.900	0.725	0.126
60	0.550	0.650	0.613	0.048	0.700	1.000	0.850	0.122	0.750	0.900	0.788	0.075
80.5	0.600	0.700	0.650	0.058	0.700	1.000	0.850	0.122	0.750	1.000	0.813	0.125
110.6	0.600	0.700	0.663	0.048	0.750	1.000	0.863	0.103	0.750	1.000	0.825	0.119
154.1	0.650	0.700	0.675	0.029	0.900	1.000	0.950	0.058	0.800	1.000	0.900	0.082
216.3	0.650	0.700	0.688	0.025	1.000	1.200	1.100	0.115	1.000	1.100	1.025	0.050
300	0.850	0.900	0.888	0.025	1.200	1.250	1.225	0.029	1.150	1.250	1.188	0.048
420	0.850	0.900	0.888	0.025	1.200	1.250	1.225	0.029	1.150	1.250	1.188	0.048
		M*	t*	CA	N	Pers	std	ERR%				
Tr. 9		0.325	15	0.04136	9	0.938	0.00576	13.9				
Tr. 10		0.525	12	0.02771	17	0.899	0.00349	12.5				
Tr. 11		0.350	11	0.02786	20	0.994	0.00074	2.6				

otros conceptos relacionados con el funcionamiento intrínseco de los tratamientos aplicados (concretamente con las

157-197

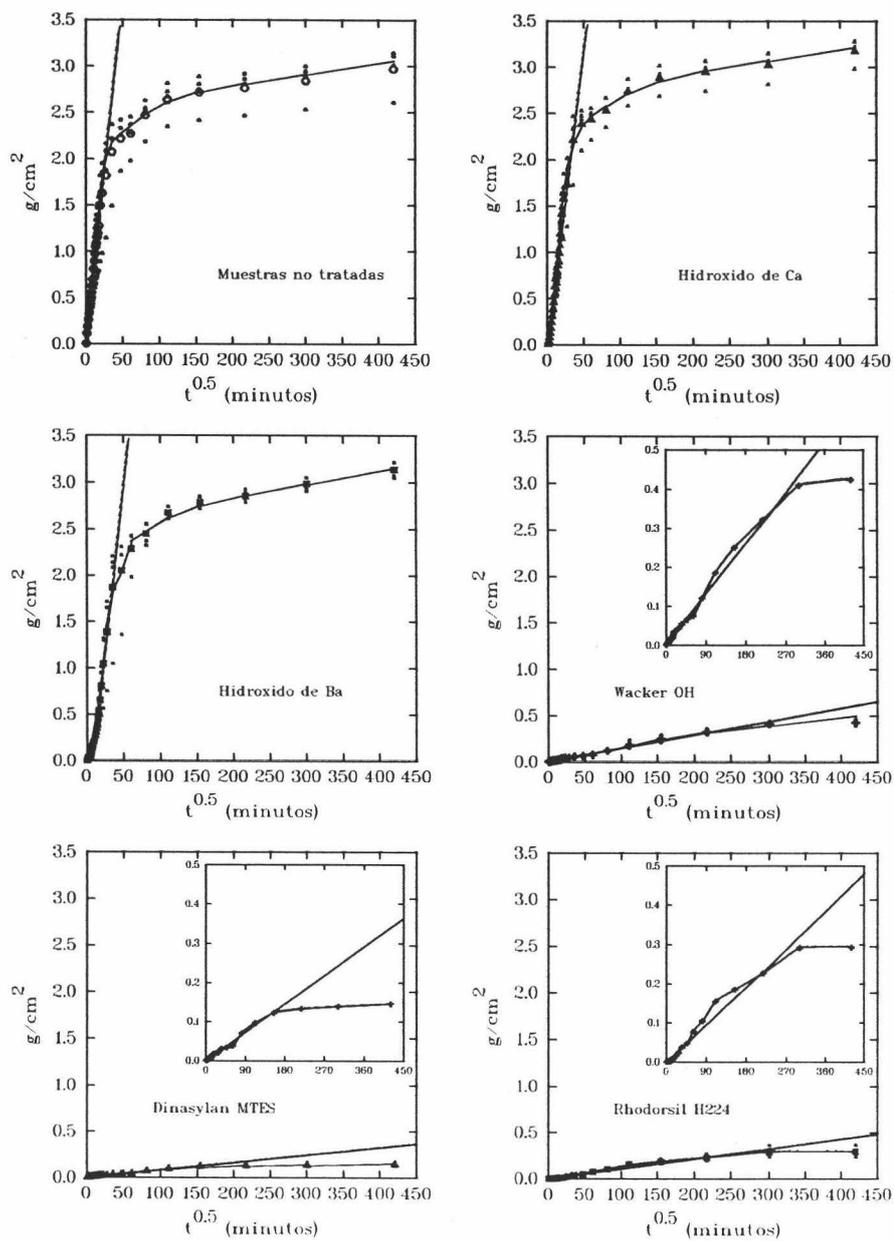


Figura 7.3 Curvas medias de succión capilar ( $g/cm^2$ -tiempo), para el material no tratado y tratado con diversos agentes consolidantes y protectivos.

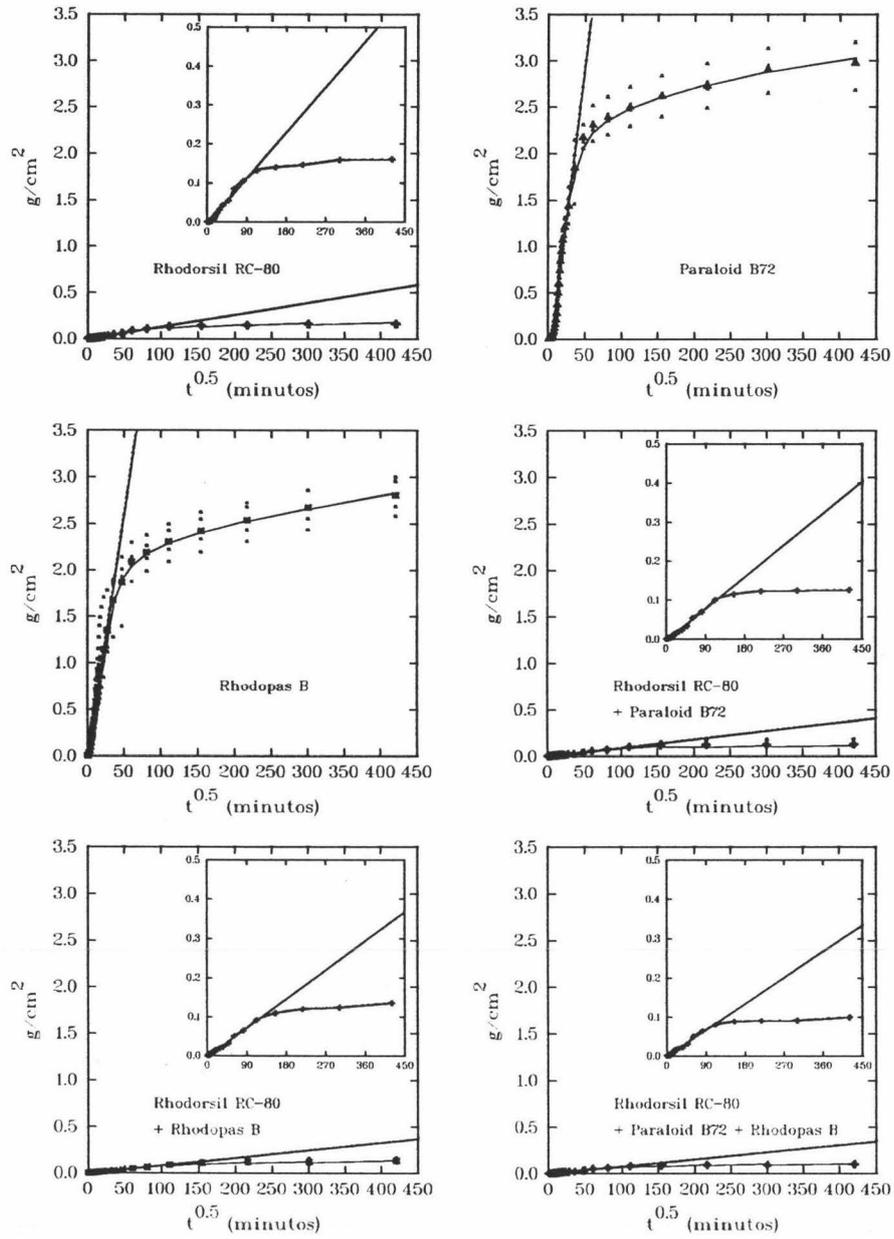


Figura 7.6 Curvas medias de succión capilar ( $g/cm^2$ -tiempo), para el material no tratado y tratado con diversos agentes consolidantes y protectivos.

ESTUDIO DE CONSOLIDANTES Y PROTECTIVOS PARA RESTAURACION DE MATERIAL PETREO

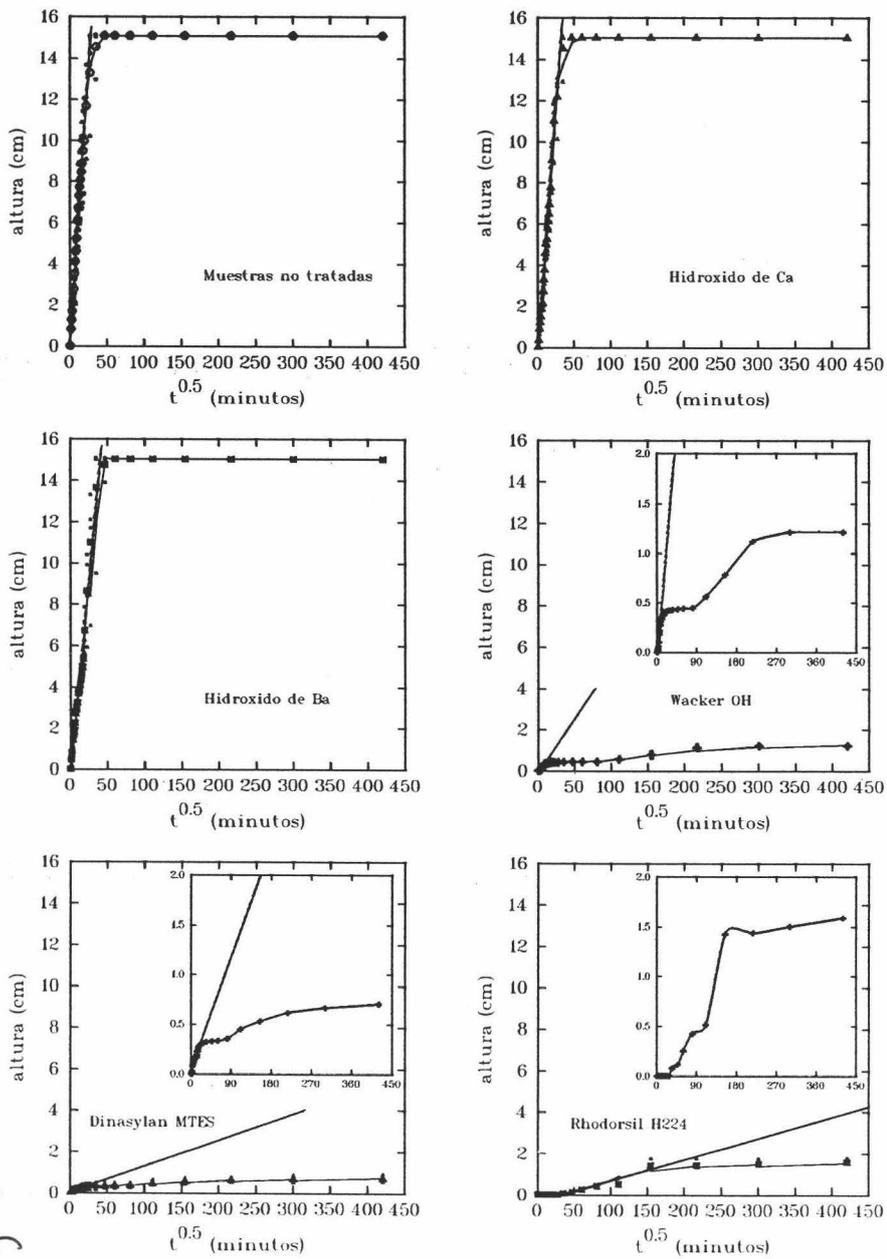


Figura 7.5 Curvas medias de penetración capilar (cm-tiempo), para el material no tratado y tratado con diversos agentes consolidantes y protectivos.

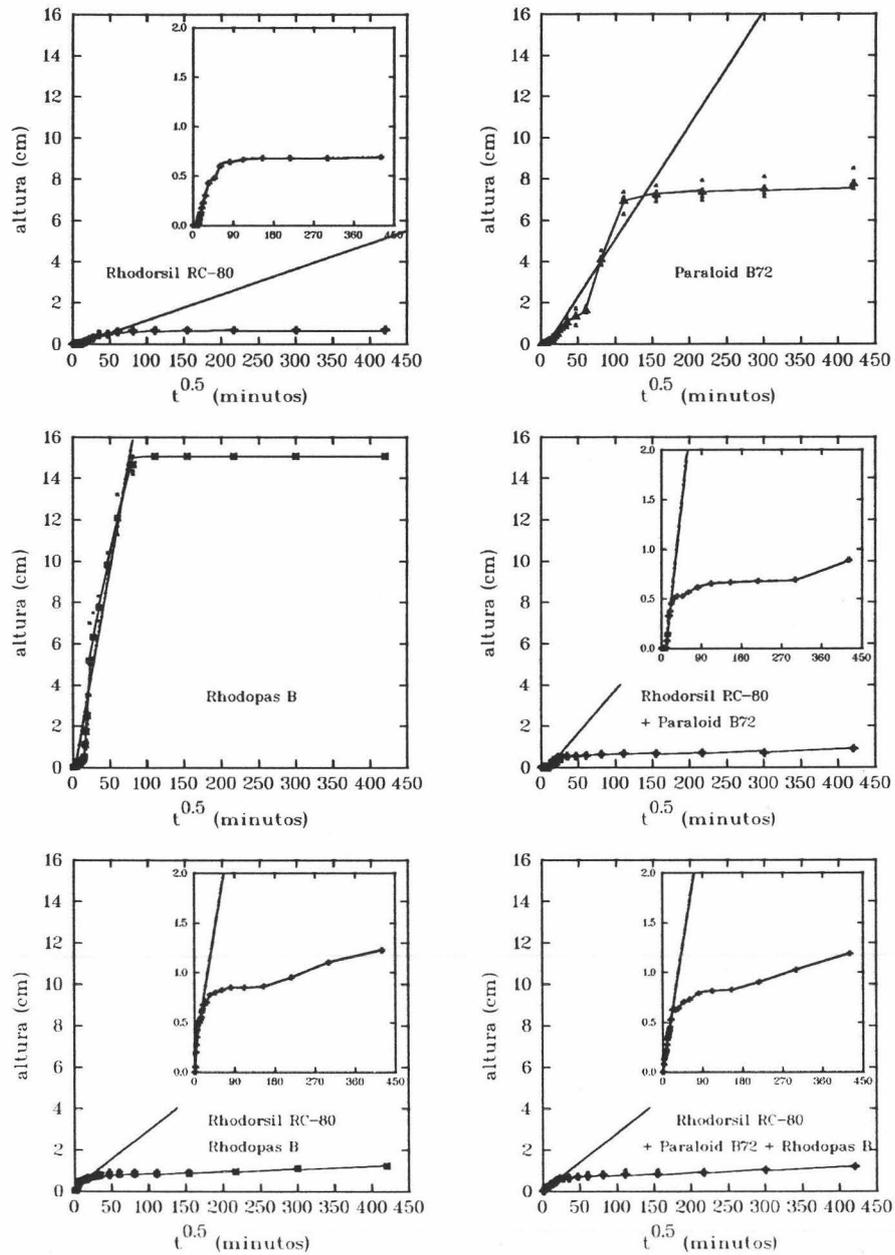


Figura 7.6 Curvas medias de penetración capilar (cm-tiempo), para el material no tratado y tratado con diversos agentes consolidantes y protectivos.

## 7.4 DISCUSION Y CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos permiten observar las incidencias de los diferentes tratamientos respecto del material no tratado; de esta manera, una primera conclusión sería que un número considerable de los productos aplicados (consolidantes, protectivos o ambos) reducen drásticamente la cantidad de agua que asciende por este tipo de roca, exceptuando los consolidantes inorgánicos (hidróxido de calcio y bario) y los consolidantes/protectivos orgánicos (resinas acrílica y vinílica respectivamente). Como expresión gráfica de lo expuesto en la figura???, se ha representado en el eje de ordenadas los grupos que constituyen el material de ensayo y en el eje de abcisas el coeficiente de ascenso capilar ( $\text{g}/\text{cm}^2 \cdot \text{min}^{1/2}$ ) de cada uno de ellos.

Como se puede observar, existe un primer grupo constituido por el material no tratado, tratamiento con hidróxido de calcio, hidróxido de bario, resina acrílica (Paraloid B72) y resina vinílica (Rhodopas B), cuyos coeficientes de ascenso capilar son bastante elevados, además dentro de este grupo hay que destacar cómo el tratamiento con hidróxido de bario arroja valores prácticamente coincidentes con el de calcarenita no tratada, y la similitud entre la resina acrílica (Paraloid B72) y el tratamiento con hidróxido de calcio. En cualquier caso, el mínimo valor registrado es el de la resina vinílica Rhodopas B; no supone una mejora superior al 30% respecto de la capacidad de absorción de la biocalcarenita sin tratar.

Otro grupo sería el constituido por el tratamiento consolidante a base de silicato de etilo (Wacker OH) y el consolidante protectorio constituido por la resina silicónica (Rhodorsil RC-80), ambos con valores parecidos aunque presentan una diferencia notable respecto del anterior grupo. Seguidamente se pueden englobar los tratamientos con monómero siliconado (Dynasytan METS), prepolímero siliconado (Rhodorsil H-224) mezcla acril-silicónica (Rhodorsil RC-80 y Paraloid B72), vinil-silicónica (Rhodorsil RC-80 y Rhodopas B) y acril-vinil-silicónica (Rhodorsil RC-80, Paraloid B72 y Rhodopas B). Por lo general todos ellos inducen variaciones importantes, sobre todo los que tienen propiedades hidrófugas, generando cambios porcentuales del 100%, respecto del material no tratado.

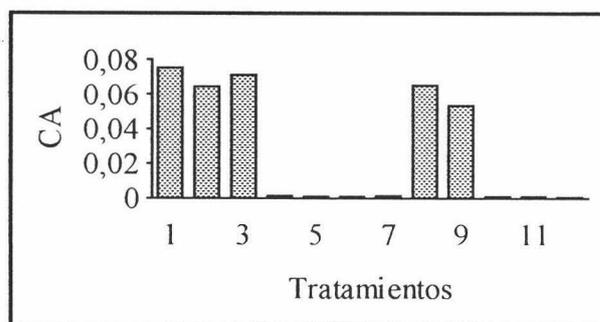


Figura 7.7. Variación del coeficiente de succión capilar CA ( $\text{g}/\text{cm}^2 \cdot \text{min}^{1/2}$ ) en función del grupo estudiado (1, material no tratado, 2, tratamiento 1...etc)

Existe ciertos paralelismos como los presentados por Villegasen 1989, se observa que el tratamiento con la resina acrílica presenta una moderada efectividad, sin embargo, hemos de considerar que este dato corresponde a un periodo de ensayo no superior a 8 días. Por el contrario, en periodos sucesivos (hasta 4 meses, caso como el presentado en esta memoria de investigación), los incrementos de absorción en las probetas tratadas con Paraloid B-72 siguen produciéndose en mayor medida que en la muestra no tratada, alcanzando valores finales superiores incluso a los de esta última.

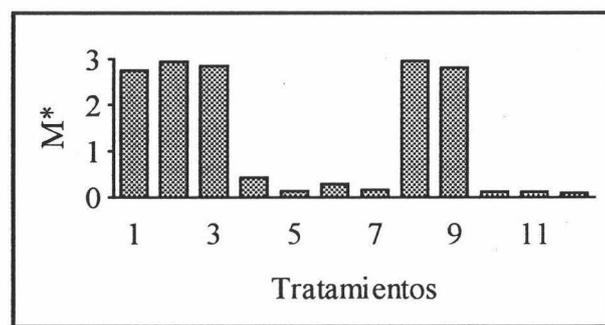


Figura 7.8 Variación del valor asintótico  $M^*$  ( $\text{g}/\text{cm}^2$ ) en función del grupo estudiado (1, material no tratado, 2, tratamiento 1...etc)

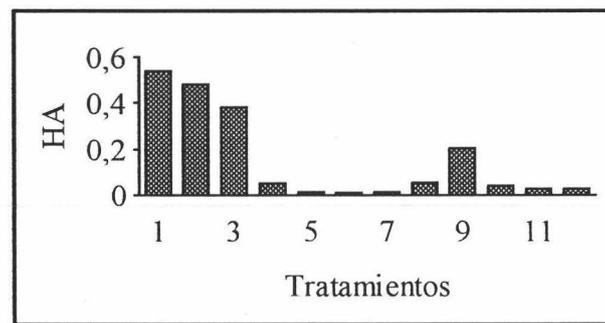


Figura 7.9 Variación del coeficiente de penetración capilar HA ( $\text{cm}\cdot\text{min}^{1/2}$ ) en función del grupo estudiado (1, material no tratado, 2, tratamiento 1...etc)

Esto indica que ensayos de este tipo, realizados en períodos cortos de tiempo pueden ofrecer resultados parciales y por tanto la evaluación del funcionamiento de un determinado producto puede estar sujeta a un mayor número de errores; téngase en cuenta que la experiencia que se ha realizado en esta memoria ha tenido una duración de unos cuatro meses, sin que se haya podido obtener un valor asintótico  $M^* \leq 1\%$  en todos los casos medidos (ver tablas?????).

Con estas consideraciones se puede deducir que los tratamientos con material inorgánico (calcio y bario) y polímeros orgánicos (resina acrílica y vinílica) no sólo no disminuyen la cantidad de agua que penetraría por el material no tratado, sino que en algunos casos la aumentan. Este fenómeno queda constatado en la figura ?????, que representa el valor asintótico de masa  $M^*$ , frente a los diferentes tratamientos, dando una idea aproximada de la cantidad máxima de agua que absorbe cada grupo de material.

Como motivo de discusión parece interesante analizar la escasa efectividad, que en términos globales presenta el tratamiento con la resina acrílica Paraloid B-72, dada la disparidad observada entre los comportamientos de succión y penetración capilar. Así, mientras que las probetas consiguen la casi totalidad de ganancia de peso en tiempos análogos a los del material no tratado, e incluso inferiores, no ocurre así respecto a la penetración capilar, esto es, mientras que la máxima altura visible de humedad en las probetas no tratadas se alcanza antes de dos días de comenzar el ensayo, las tratadas con Paraloid B-72 necesitan hasta cuatro meses (tiempo de duración del ensayo), para alcanzar la máxima altura de humedad visible medida (unos 7 cm). Descartamos posibles errores de pesadas o medidas como explicación a esta discordancia, dada la homogeneidad de valores entre todas las muestras de este ensayo. En igual sentido conviene apuntar la coincidencia o semejanza de comportamiento en tratamientos con productos de características análogas, como por ejemplo la resina vinílica.

La observación simultánea de las curvas de absorción y penetración muestran una primera fase con nulas ganancias de peso por absorción de agua y nulo nivel de ascensión visible de humedad. En la siguiente fase la altura alcanzada por la humedad no sobrepasa los 2 cm, mientras que el incremento de peso alcanzado es superior al 90%. Finalmente se produce un importante ascenso del nivel de humedad (5 ó 6 cm), mientras que los incrementos de masa son muy pequeños.

Los cuatro momentos que se han observado son los siguientes: en el primero de ellos el agua no sube nada por las paredes de la probeta, esto es constatable en la curva de succión capilar, donde se observa que tampoco hay incremento de masa y por tanto aparece una inflexión localizada en los primeros momentos del ensayo (unas pocas horas desde el comienzo del ensayo). Seguidamente una segunda fase correspondería a una altura visible de aproximadamente un centímetro de altura localizada a las 10 horas desde el comienzo; este incremento de altura se corresponde con un incremento de masa muy importante (superior al 50% del total alcanzado). El tercer momento estaría distaría tres días desde el comienzo del ensayo, con una altura de 2 cm, y con un incremento de masa casi del 95%. La cuarta fase tendría un incremento importantísimo de altura, entre 5 y 6 cm, localizable a la semana desde el inicio del experimento; contrariamente los incrementos de masa ya son muy pequeños en este momento con una tendencia asintótica.

A partir de la figura número 6 se puede intentar comprender gráficamente el fenómeno. En consecuencia el primer momento (figura 6A) correspondería a la retención de agua que genera la aplicación de este tratamiento, es decir la barrera hidrófuga que se ha podido observar mediante la medición del ángulo de contacto en el capítulo correspondiente (desde  $97^\circ$

hasta 100°). Esta barrera hidrófoba se supera rápidamente (fase 2), aproximadamente unas 12 horas después del comienzo del ensayo, sobre todo por que la penetrabilidad de la resina acrílica no es demasiado buena (5mm) y, por ello se localizaría en los poros de mayor diámetro (figura 6B). Esto favorece el rápido incremento del agua a través de los poros mas pequeños, invadiendo prácticamente todo el interior de la probeta y registrándose incrementos de masa superiores al 50%. Como consecuencia de la hidrófobencia de la resina acrílica la humedad no encuentra demasiada facilidad para salir al exterior, siendo sólo visible una pequeña porción de aproximadamente un centímetro.

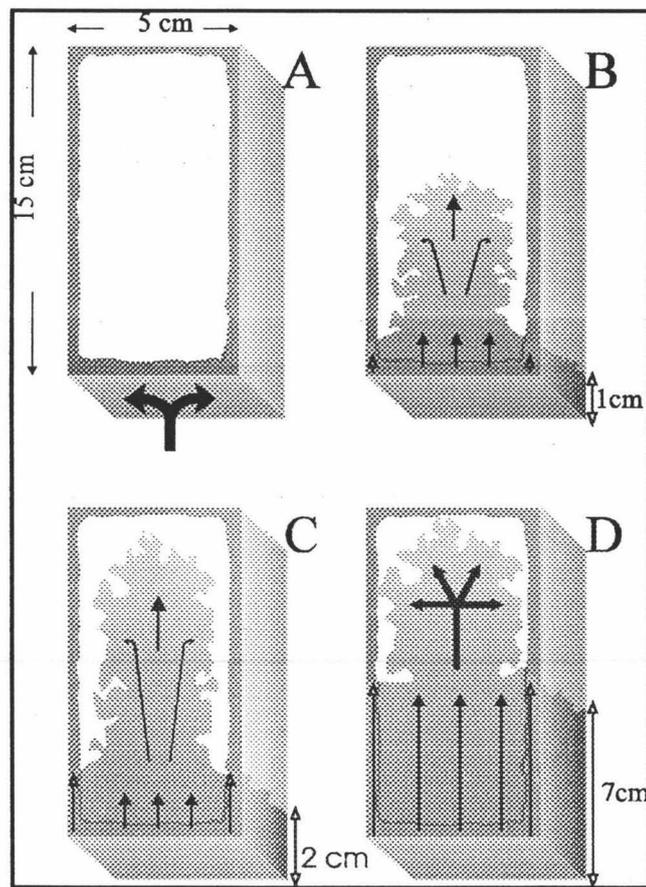


Figura 7.10 Modelo explicativo del comportamiento discordante entre succión capilar y penetración capilar observado durante la realización del ensayo con el material tratado con la resina acrílica Paraloid B72.

La tercera fase consiste en el incremento de masa de agua hasta un 90% del total registrado (figura 6C), este incremento se produce transcurridos unos 4 días desde el comienzo del ensayo, consiguiéndose una altura de dos centímetros. La última fase localizada a los 8 días

desde el inicio del ensayo, no aporta variaciones de masa significativas (figura 6D), mientras que en este tiempo se experimenta una subida incremento de altura (5 centímetros). Como se ha comentado anteriormente este incremento que paralelamente se mantiene hasta el final del ensayo, puede corresponder al ascenso de agua que experimenta el propio producto (Paraloid B72) por el continuado contacto con el agua.

Con respecto al funcionamiento de la resina vinílica (Rhodopas B), cabe destacar que este no es muy diferente al de la acrílica Paraloid B72, dado que si bien el coeficiente de capilaridad es ligeramente menor que en este ejemplo, la penetración capilar que experimenta es casi el doble que en el caso del consolidante acrílico. Este ejemplo sería consecuencia de la baja hidrorrepelencia de este producto alrededor de 90° con una considerable cantidad de consolidante y la peor penetrabilidad del mismo, lo cual condiciona que la resina se deposite una vez evaporado el disolvente en poros de gran diámetro (mayores que en el caso de la resina acrílica) y por tanto todo el sistema de poros de menor tamaño queden libres. Igualmente esta débil penetrabilidad condiciona la ausencia de consolidante en poros de tamaño intermedio y, por tanto, una vez que el agua ha penetrado, no encuentra demasiados problemas para poder salir al exterior.

La ausencia de efectividad que se ha comentado queda constatada en trabajos precedentes (García Pascua et al, 1994); en el mismo se hace un estudio de diferentes productos consolidantes y protectivos empleados en conservación de material pétreo, tales como una resina epoxídica, silicato de etilo, resina silicónica, oligómero siliconado, resina acrílica y naturalmente una resina vinílica compuesta por acetato de vinilo y maleinato de dibutilo.

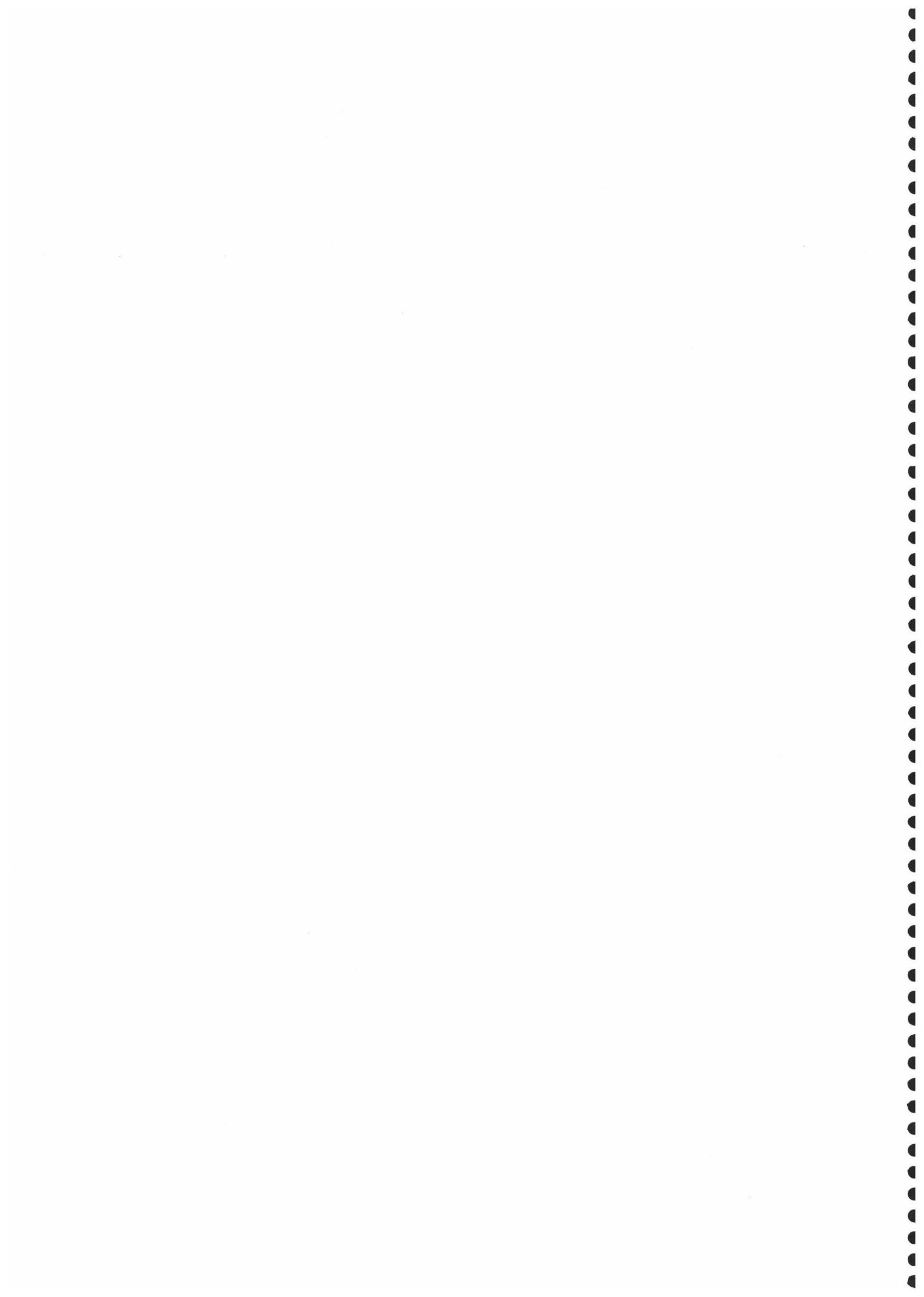
En este trabajo los peores resultados obtenidos en ensayos de succión capilar son los que ofrece la resina vinílica. Los coeficientes que se aportan en este estudio no son naturalmente comparables con los obtenidos en esta memoria de investigación, dado que el tipo de roca es totalmente diferente, no obstante proporciona una idea bastante aproximada de su baja capacidad para evitar el ascenso de soluciones fluidas a través del sistema poroso de rocas con un importante número de huecos. En cualquier caso la utilidad principal de esta resina en intervenciones de restauración que necesiten de adhesión, o bien, como aditivo para fabricación de morteros de reintegración (Monraval et al, 1990 y Carrera et al, 1990).

Por último, los tratamientos inorgánicos englobados en este primer grupo, responden ciertamente a lo esperado de ellos y consecuentemente no impiden en modo alguno el ascenso del agua de capilaridad. En primer lugar estos tratamientos no actúan como hidrorrepelentes dado que presentan una naturaleza polar y, por tanto, favorecen la captación de humedad. En segundo lugar, tampoco retardan la entrada de agua como pueda ocurrir con otros productos no hidrófugos (silicato de etilo), que independientemente de que presenten un efecto hidrorrepelente motivado por diferentes causas, impiden el ascenso de humedad porque ocluyen parcialmente el sistema poroso de estas rocas. Este efecto tampoco se produce con estos productos dado que su penetrabilidad es prácticamente nula, y por consiguiente los depósitos consolidantes se localizan preferentemente en la superficie o como máximo en grandes poros del material pétreo (Schnabel 1992).

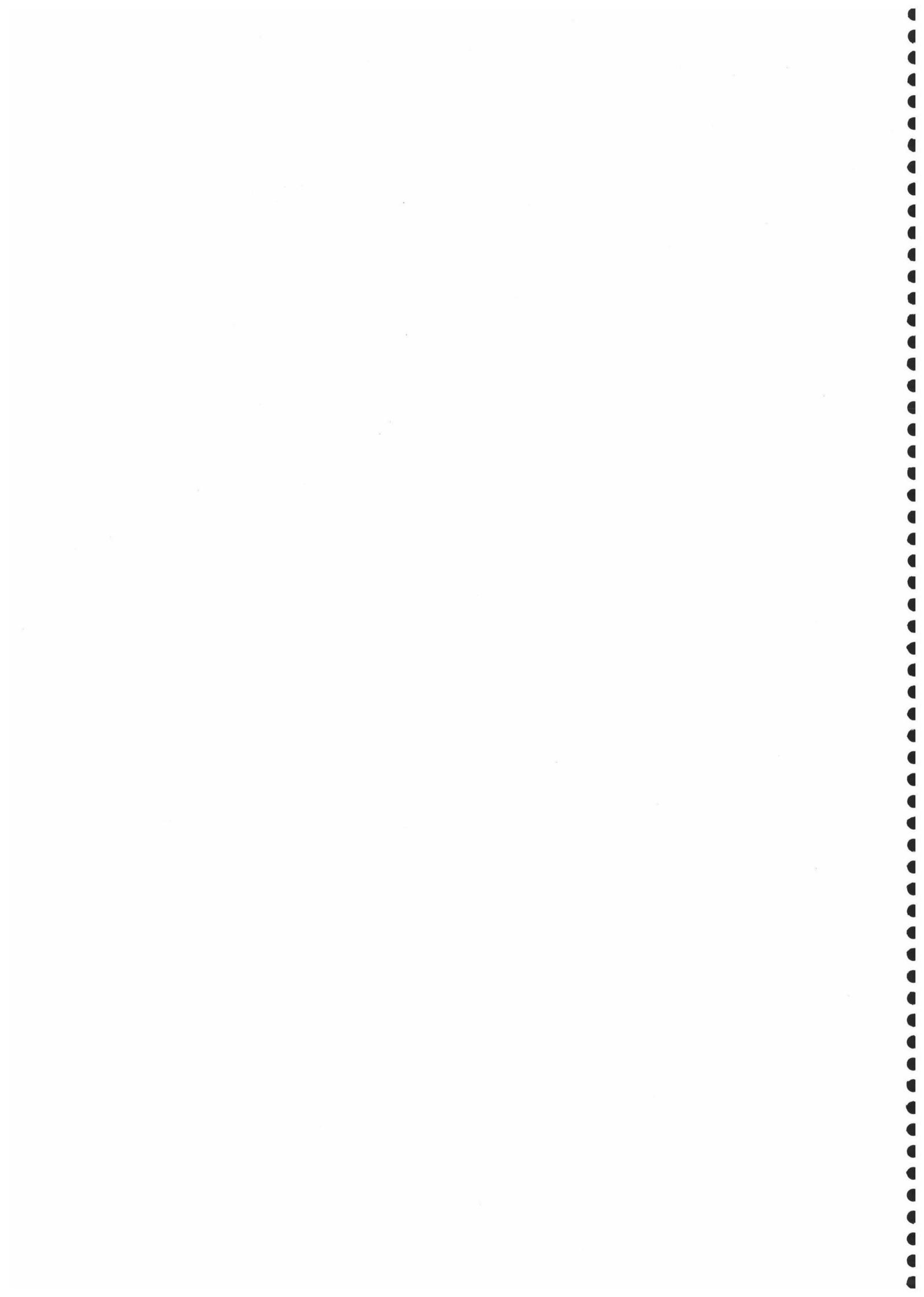
Finalmente, Los tratamientos restantes mejoran bastante el comportamiento del material pétreo no tratado. En orden de menor a mayor efectividad global, conviene comentar a continuación la respuesta de los mismos. El primero de ellos (Wacker OH) genera una disminución importantísima de la cantidad de agua absorbida en relación al material no tratado, este comportamiento no está motivado por las características de hidrorrepelencia que pueda presentar este producto (dado que sólo es consolidante), sino por la reducción de porosidad que produce la precipitación de sílice amorfa en el interior del sistema poroso de la piedra. En cualquier caso, se ha podido constatar un efecto de hidrorrepelencia motivado por una hidrólisis poco adecuada del silicato de etilo, y por consiguiente con una polimerización defectuosa (ver capítulo de ángulo de contacto). Similares resultados presenta el test realizado con la resina silicónica aunque estos son mejores en cuanto a la disminución del agua de ascenso capilar que el tratamiento con el consolidante a base de silicato de etilo. Estos resultados son lógicos debidos a la doble acción del producto Rhodorsil RC 80 (consolidante y protectora) y, por tanto hay que tener en cuenta de una parte la disminución de porosidad que genera el tratamiento consolidante (silicato de etilo), y de otra la hidrorrepelencia que provoca la presencia del polisiloxano (Marcos, 1992).

Otros tratamientos que presentan características parecidas son el monómero siliconado Dynasytan MTES y el prepolímero siliconado Rhodorsil H224, ambos tienen una acción exclusivamente protectora reduciendo bastante la cantidad de agua de ascenso capilar, sobre todo el primero, que presenta un coeficiente de absorción capilar menor que el prepolímero siliconado, aunque es más sensible a las condiciones de temperatura y humedad relativa (Charola et al, 1984).

Por último las mezclas son las que ofrecen mejores resultados; en primer lugar todas las mezclas ensayadas presentan muy buenas características en cuanto a hidrorrepelencia se refiere, este hecho es constable por que tienen los coeficientes de succión capilar mas bajos CA (figura 3) y además el valor asintótico de incremento de masa calculado  $M^*$  es también el más bajo (figura 4). Contrariamente no ocurre lo mismo con el coeficiente de penetración capilar calculado para estas mezclas (relación altura-tiempo) donde los valores mas bajos registrados son para los compuestos silicónicos. Por otro lado, existen pequeñas diferencias entre unas mezclas y otras de tal forma que la que aparentemente tiene mejores características de la tres ensayadas es la mezcla acril-vinil-silicónica.



## **8 SATURACION-DESORCION**



# 8. SATURACION-DESORCION

## 8.1. INTRODUCCION

En este capítulo, se han recopilado dos experiencias que podrían ser descritas de forma independiente, aunque por su grado de conexión me ha parecido más oportuno desarrollarlas de forma conjunta. El primero de ellos consiste en sumergir probetas de material no tratado y tratado con los diferentes productos en agua, en tiempos determinados. Este ensayo pretende, como tantos otros, evaluar el comportamiento del material no tratado, y los efectos que producen los tratamientos aplicados.

El segundo ensayo comienza una vez que ha finalizado el anterior, consistente en medir y controlar la velocidad de evaporación del agua que previamente ha penetrado en las probetas. De igual forma que el ensayo de inmersión total, el control de la velocidad de evaporación bajo condiciones fijas de temperatura y humedad relativa, se realiza en función del tiempo. La utilidad del ensayo, pretende igualmente caracterizar el comportamiento del material pétreo, y en que medida los tratamientos aplicados interfieren con la dinámica seguida por la roca no tratada.

Los objetivos pretendidos en ambos casos son: en primer lugar caracterizar la roca-soporte exenta de cualquier tratamiento, y en segundo lugar, evaluar el comportamiento de la

misma una vez que ha sido tratada con diferentes productos (consolidantes y/o protectivos), utilizando como blanco el material no tratado, previamente caracterizado.

Los fundamentos de ambos ensayos son los siguientes: una determinada roca sumergida en agua, tenderá a absorber más cantidad de agua cuando el volumen de huecos contenidos en dicha roca sea más elevado; igualmente, la velocidad de absorción será mayor cuanto mayores sean los huecos por los que ha de acceder el fluido. Este primer planteamiento pone de manifiesto la utilidad del experimento, el cual, sirve para clasificar los comportamientos de diferentes materiales. De igual forma, una vez que estos han sido tratados, tanto la cantidad máxima de agua absorbida, como la velocidad en que esta ha penetrado, son indicadores del grado de consolidación (cierre de huecos o poros), y del grado de hidrofugación obtenidos.

El segundo caso se plantea una vez que las muestras han sido saturadas; a partir de este momento el agua contenida en la roca tiende a evaporarse, por el fenómeno de difusión, el cual induce que la cantidad de agua líquida alojada en el interior de la probeta tiende a ser trasladada a la superficie de la misma. A continuación que el agua líquida presente en la roca ha desaparecido, el agua en forma de vapor tiende a salir de la misma por las diferencias de presión parcial de vapor de agua.

En consecuencia, este desarrollo pondría de manifiesto la idoneidad de determinados tratamientos, posibilitando que el agua alojada en el interior pueda salir libremente en sus dos posibilidades: líquida o vapor, con lo cual, este ensayo es una herramienta adecuada en la caracterización de materiales de construcción, y en la evaluación del comportamiento de tratamientos de conservación y restauración.

Prueba de lo anteriormente comentado, son los múltiples trabajos de investigación que utilizan estos ensayos en la evaluación de las alteraciones de materiales pétreos, y en la determinación de la calidad de tratamientos de consolidación y protección; sirvan como ejemplos los desarrollados por: Furlan y Pancella (1981); Frediani et al. (1982); Charola et al. (1985); Piacenti et al. (1985); Villegas (1989); Guidetti et al. (1992); García de Miguel et al. (1992-1994); Vannucci et al. (1994); De Grado et al. (1994), y Navarro et al. (1994)

## **8.2. MATERIALES Y METODOS**

El número de probetas empleadas para estos dos ensayos han sido 48, repartidas en 12 grupos (1 grupo correspondiente al material no tratado y 11 para los tratamientos). Las probetas utilizadas han sido cubos de 5x5x5 cm, mientras que el número de muestras empleadas en cada caso han sido 4 para cada grupo, según recomendación del Documento NORMAL (7/81). El procedimiento de corte y preparación de las muestras, ha sido el que se ha descrito en el capítulo número II; igualmente, la metodología de aplicación de los diferentes productos, las condiciones de secado y polimerización de los tratamientos, y las condiciones de

secado de las probetas antes de proceder al ensayo de inmersión, quedan recogidas en el capítulo anteriormente comentado.

Para el desarrollo del ensayo de inmersión se han empleado cubetas de material plástico; en el fondo de las mismas, se ha colocado una rejilla igualmente de plástico con la finalidad de evitar que las bases de las probetas sometidas a este ensayo tuvieran el mínimo contacto con el fondo de la cubeta, y así, asegurar una óptima movilidad del agua por todo el volumen de las mismas. Además, durante la rutina de trabajo se ha utilizado una bayeta absorbente y una balanza de precisión.

El procedimiento de medida y obtención de datos ha sido el siguiente: las probetas son introducidas en la cubeta y a continuación se cubren de agua (desionizada). Seguidamente se van pesando a intervalos de tiempo ( $\sqrt{\text{min}}$ ), previa eliminación del exceso de agua con una bayeta absorbente ligeramente humedecida.

Con los datos de peso obtenidos en cada tiempo se elaboran las curvas de absorción,  $\Delta$  Masa (%)-tiempo ( $\sqrt{\text{min}}$ ). Estos valores se calculan según la siguiente ecuación:

$$\Delta M = \frac{M_t - M_0}{M_0} 100 \quad (1)$$

donde  $M_t$ , es el peso (g) de la probeta en función del tiempo, y  $M_0$ , es el peso (g) seco de la probeta.

Una vez finalizado el ensayo, se ha obtenido el valor máximo de imbibición IA (%) (Documento NORMAL 7/81), definido por la siguiente ecuación:

$$IA = \frac{M_{\text{max}} - M_{\text{of}}}{M_{\text{of}}} 100 \quad (2)$$

donde  $M_{\text{max}}$ , corresponde al valor de la masa (g) de la probeta imbibida de agua al final de la prueba, y  $M_{\text{of}}$ , corresponde a la masa (g) de la probeta seca.

Dado que para la realización de este ensayo no se precisan condiciones determinadas de temperatura y humedad relativa, los errores que se pueden cometer derivan del proceso manual de pesada y de la fase previa a la misma, es decir, a la eliminación del exceso de humedad con la bayeta absorbente.

En relación a los materiales y métodos seguidos en el ensayo de secado, las probetas empleadas han sido las mismas que en el ensayo de imbibición, una vez finalizado éste (Documento NORMAL 29/88). El procedimiento de medida para la obtención de datos ha sido

el siguiente: finalizada la prueba de imbibición, a las muestras se les retira el exceso de agua con una bayeta absorbente ligeramente humedecida, y se pesan. Seguidamente se colocan dentro de un recipiente (deseCADOR) el cual contiene gel de sílice con indicador de humedad (cloruro de cobalto); este producto actúa como solución tampón, con lo cual, la humedad relativa es constante. Durante la realización del ensayo se debe de controlar que el gel de sílice contenido en el desecador, mantenga el color azul, de no ser así se debe de cambiar inmediatamente

El desecador está provisto de una rejilla de material plástico, para que el contacto de las probetas sobre la superficie del desecador sea muy pequeña, asegurando por tanto, una evaporación lo más homogénea posible. Por último, el desecador se coloca en una estufa con una temperatura de  $20 \pm 1^\circ\text{C}$ .

A intervalos de tiempo se controlan las diferencias de pesada (g) que experimentan las probetas, con lo cual es posible construir las curvas de secado  $\Delta\text{Masa (\%)-tiempo } (\sqrt{\text{min}})$ . Los valores empleados para construir dichas curvas, se calculan según la ecuación número (1)

Además de obtener estos resultados, una vez finalizado el ensayo se calcula el índice de secado ID a partir del cálculo de la integral de la curva, según la siguiente ecuación (Documento NORMAL 29/88):

$$ID = \frac{\int_{t_0}^{t_f} f(\Delta M) dt}{IA \cdot t_f} \quad (3)$$

donde  $f(\Delta M)$ , es el contenido de agua expresado en tantos por ciento, respecto de la masa seca, en función del tiempo. IA, equivale al contenido de agua inicial expresado en tantos por ciento, obtenido al final de la prueba de imbibición, respecto del peso seco;  $t_f$  es el tiempo final de la prueba, y  $t_0$ , es el tiempo inicial de la prueba, es decir: cero.

El cálculo de la integral, para obtener el índice de secado (ID), se ha realizado en este ensayo según el método de Simpson a partir de la siguiente ecuación:

$$\frac{t_f - t_0}{3n} [IA + M_f + 2(M_2 + M_4 + \dots + M_{n-2}) + 4(M_1 + M_3 + \dots + M_{n-1})] \quad (4)$$

donde IA, equivale al contenido de agua inicial expresado en tantos por ciento, obtenido al final de la prueba de imbibición, respecto del peso seco;  $M_f$  es el contenido de agua en el tiempo final de la prueba, expresado en tantos por ciento, respecto del peso seco;  $t_0$ , es el tiempo inicial de la prueba, es decir: cero; n, es el número de intervalos establecidos para el cálculo, y  $t_f$  es el tiempo final de la prueba.

Los errores que se pueden obtener con este ensayo pueden ser mayores que en el caso anterior, dado que éste se desarrolla bajo condiciones constantes de temperatura y humedad relativa, con lo cual, pequeñas variaciones en las mismas pueden generar variaciones discordantes en las pesadas obtenidas.

### 8.3. RESULTADOS

Los resultados que se han obtenido con ambos ensayos se presentan de varias formas: datos tabulados, que corresponden a los valores mínimo, máximo, medio y desviación estándar de cada grupo medido (4 muestras), expresados en incrementos porcentuales respecto de la masa seca, tanto para el caso del ensayo de absorción, como el de secado o desorción. Además, en cada una de las tablas de saturación se incluyen los valores de IA(%), es decir la capacidad de imbibición para cada uno de los grupos estudiados, en el momento de la finalización del ensayo (4 meses), y en el caso de las de desorción los valores de ID, valores que representan el índice de secado. Téngase en cuenta que los valores de IA, y los valores de ID, indican una menor absorción de agua y un mayor secado, cuanto menores son.

Otro aspecto fundamental en el desarrollo de este apartado, son las representaciones gráficas de los valores medios de incremento de cada grupo, con respecto al tiempo. La presentación gráfica de estos datos se ha diseñado de tal forma que en cada caso estudiado (material no tratado y los diferentes tratamientos), aparece la gráfica correspondiente al ensayo de saturación y junto a este, el de desorción, de manera que en un mismo apartado es posible visualizar la evolución seguida por las muestras desde el momento en que son intruducidas en la cubeta con agua, y alcanzan un nivel de imbibición determinado, hasta la completa evaporación del agua que se ha alojado en las mismas.

#### Material no tratado

La evolución que presenta el grupo de material no tratado en relación al ensayo de absorción se puede observar en la figura número 1, y en la tabla número ??????. Como queda de manifiesto hay un fuerte de incremento de masa inmediatamente después de ser sumergidas las probetas en el agua, cuyos valores porcentuales se sitúan próximos al 12% al minuto de la inmersión. Este incremento supone más de un 50% respecto de la cantidad máxima de agua absorbida al final del ensayo. Transcurrido el primer minuto, el incremento de masa cuantificado en cada intervalo de tiempo es de un 1% aproximadamente, lo cual se traduce en una débil pendiente de la curva a partir de este momento. Estos resultados, ponen de manifiesto la elevada velocidad de absorción que posee la roca no tratada, donde ha bastado un tiempo mínimo para que las probetas sumergidas en agua absorban una cantidad elevadísima de agua (mayor al 50%). El valor final que se consigue de incremento de masa, una vez concluido el ensayo es de un 18% aproximado, respecto al peso seco de la probeta: este valor se toma como índice de saturación (IA), y se ha obtenido según la ecuación número (2).

**ESTUDIO DE CONSOLIDANTES Y PROTECTIVOS PARA RESTAURACION DE MATERIAL PETREO**

*Tabla 8.1 Saturación: Incremento de masa por inmersión (% en peso). Valores mínimo, máximo, medio y desviación estándar en función del tiempo. Material no tratado y tratamientos 1 y 2 (Hidróxidos de calcio y de bario). IA(%). Capacidad de imbibición a los 4 meses.*

Nº de muestras por grupo:		4		Forma: cubos		Dimensiones: 5x5x5 cm.						
T√min	No tratado				Tratamiento 1				Tratamiento 2			
	min	max	media	std	min	max	media	std	min	max	media	std
0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
1	10.11	14.12	12.17	1.46	3.60	13.01	7.68	3.57	11.68	12.50	12.25	0.33
2.23	10.78	14.15	12.37	1.25	6.34	14.11	10.42	2.84	11.99	12.56	12.39	0.23
3.16	10.85	14.16	12.40	1.23	8.05	14.14	11.27	2.16	12.00	12.60	12.41	0.24
4.47	10.87	14.21	12.43	1.24	9.84	14.15	11.84	1.53	12.01	12.64	12.43	0.24
6.32	10.90	14.26	12.47	1.25	10.02	14.15	11.96	1.47	12.05	12.65	12.44	0.23
8.94	10.94	14.34	12.55	1.27	10.05	14.17	11.98	1.47	12.06	12.66	12.46	0.24
12.64	11.00	14.51	12.65	1.31	10.12	14.20	12.02	1.46	12.08	12.67	12.50	0.24
18.43	11.20	14.75	12.84	1.32	10.27	14.26	12.12	1.43	12.14	12.70	12.54	0.23
24.08	11.46	14.93	13.07	1.30	10.47	14.39	12.28	1.41	12.20	12.81	12.62	0.24
36.05	11.90	15.04	13.37	1.21	10.70	14.50	12.50	1.36	12.30	12.95	12.74	0.26
52.34	12.23	15.17	13.58	1.14	11.06	14.65	12.74	1.29	12.48	13.15	12.91	0.27
74.96	12.58	15.41	13.87	1.12	11.33	14.80	12.91	1.25	12.68	13.38	13.10	0.28
106.67	12.94	15.62	14.14	1.10	11.78	14.92	13.15	1.15	12.92	13.52	13.31	0.24
151.32	13.82	16.76	15.21	1.17	12.83	15.74	14.13	1.06	13.36	14.23	13.94	0.34
214.33	14.51	17.52	15.95	1.17	13.98	17.48	15.37	1.30	14.58	15.87	15.46	0.52
298.56	15.06	17.99	16.46	1.15	14.48	17.89	15.80	1.27	15.02	16.31	15.91	0.52
418.97	16.33	19.85	18.07	1.35	16.08	19.86	17.36	1.47	17.27	18.25	17.86	0.36
IA (%)	18.07±1.35				17.36±1.47				17.86±0.36			

En relación a la dispersión de valores observados a lo largo de todo el ensayo, existe una desviación bastante homogénea de aproximadamente un 2%.

Por otra parte, la curva de secado o desorción, muestra una evolución totalmente diferente a la vista en el caso de saturación (figura número 1, y tabla número ?????). Hay que hacer notar que el tiempo necesario para alcanzar los valores porcentuales de incremento de masa, conseguidos en el primer minuto del ensayo de saturación (12%), ha sido de aproximadamente 10 horas desde el comienzo del ensayo, y para el completo secado de la probeta, esto tiempos se elevan hasta los 7 días desde el comienzo del ensayo. Estos valores indican que contrariamente a la rápida absorción que experimentan las muestras no tratadas, el secado de las mismas (en condiciones constantes de temperatura y humedad relativa), se produce de forma muy lenta.

Tabla 8.2 Desorción: Incremento de masa por inmersión (% en peso). Valores mínimo, máximo, medio y desviación estándar en función del tiempo. Material no tratado y tratamientos 1 y 2 (Hidróxidos de calcio y de bario). ID. Índice de secado.

Nº de muestras por grupo:		4		Forma: cubos		Dimensiones: 5x5x5 cm.						
T√min	No tratado				Tratamiento 1				Tratamiento 2			
	min	max	media	std	min	max	media	std	min	max	media	std
0	16.33	19.85	18.07	1.35	16.08	19.86	17.36	1.47	17.27	18.25	17.86	0.36
1	16.13	19.85	18.01	1.42	16.04	19.83	17.33	1.47	17.25	18.22	17.84	0.36
2.23	15.74	19.75	17.86	1.52	15.91	19.80	17.24	1.51	17.21	18.22	17.83	0.38
3.16	15.71	19.72	17.82	1.52	15.88	19.77	17.22	1.51	17.17	18.17	17.79	0.38
4.47	15.67	19.64	17.76	1.50	15.86	19.74	17.20	1.50	17.16	18.15	17.77	0.37
6.32	15.53	19.56	17.66	1.52	15.84	19.67	17.15	1.48	17.06	18.12	17.71	0.40
8.94	15.26	19.37	17.47	1.55	15.68	19.48	16.95	1.48	17.01	18.05	17.66	0.39
12.64	14.61	18.92	17.00	1.63	15.26	19.07	16.53	1.49	16.92	17.89	17.54	0.37
18.43	12.80	17.43	15.56	1.77	13.99	17.84	15.16	1.58	16.34	17.19	16.91	0.34
24.08	10.11	15.37	13.39	2.01	10.37	15.75	12.46	1.99	15.43	16.21	15.87	0.33
36.05	5.82	12.26	10.15	2.57	5.49	12.65	9.14	2.54	14.17	14.90	14.53	0.35
52.34	1.07	5.90	3.95	1.80	0.80	6.43	3.06	2.07	11.03	11.95	11.40	0.35
74.96	0.08	0.17	0.13	0.04	0.00	0.00	0.00	0.00	0.51	1.38	0.90	0.33
106.67	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
151.32	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
214.33	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
298.56	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
ID	0.7229				0.7202				0.7992			

El índice de secado de estas muestras (ID), que se ha calculado una vez finalizado el ensayo es de 0.7229 (tabla ??????).

### Tratamiento 1 (Hidróxido de calcio)

Al igual que el caso anterior (material no tratado), las probetas tratadas con hidróxido de calcio evolucionan de manera similar (figura 1). En los 5 primeros minutos del ensayo, las muestras sumergidas experimentan incrementos de masa superiores al 50%, respecto de la masa final. A partir de este momento, los incrementos que se observan son pequeños (menores al 1%) en cada uno de los intervalos restantes, lo que condiciona que el aspecto de la curva obtenida sea de una débil pendiente desde este instante. La dispersión de valores que existe, es algo mayor en los primeros momentos del ensayo (aproximadamente un 3%), decreciendo a medida que transcurre el tiempo (tabla????). El índice de imbibición obtenido para esta serie (IA) es de un 17% aproximadamente.

Por lo que respecta a la evolución de secado de estas muestras (figura número 1 y tabla ???), el paralelismo existente con el caso anterior es también grande. Para volver a llegar a los niveles de saturación obtenidos en los primeros minutos del ensayo de saturación, son necesarias aproximadamente 24 horas desde el comienzo del ensayo de secado. Por otra parte, el secado total de las muestras se produce a los 4 días desde el comienzo del ciclo. Nuevamente

estos valores evidencian la rápida absorción de agua, y la lenta evaporación de la misma, cuyo índice de secado (ID) es también muy similar al anterior: 0.7202.

## Tratamiento 2 (Hidróxido de bario)

El caso de las muestras tratadas a base de hidróxido de bario, supone una repetición del grupo de muestras no tratadas. Tanto la evolución en el ensayo de saturación, como en el de desorción es coincidente (figura número 1 y tablas ???). Destacar por tanto como única variante, que los valores obtenidos presentan una dispersión menor que los dos casos anteriores (nunca llega a superar el 1%), y que en el ensayo de desorción el secado se produce de forma más lenta. El índice de imbibición (IA), que se ha obtenido es de un 18% aproximadamente, mientras que el de secado (ID), es de 0.7992.

Una consideración de carácter general indicaría que los 2 tratamientos inorgánicos, además de no presentar ninguna hidrorrepelencia, no han conseguido ocluir en nada la porosidad de la roca no tratada, con lo cual, la penetrabilidad del agua hacia el interior de la probeta se ha producido de forma rápida.

## Tratamiento 3 (Wacker OH)

La evolución que siguen las muestras tratadas con este producto quedan reflejadas en la figura 1, y en las tablas ?????. Se observa cómo en los primeros momentos hay un débil incremento de masa, teniendo en cuenta que este tratamiento no posee propiedades hidrorrepelentes. Los valores de incremento porcentual de masa no superan el 2% hasta las 10 horas desde el comienzo del ensayo; desde este momento el incremento de masa es de un 1% hasta los 4 días aproximadamente desde el comienzo del ensayo. Desde este momento hasta el final del ensayo (4 meses), los incrementos de masa son de un 2% en cada intervalo de tiempo, llegando a alcanzar el valor máximo IA(%) un 15% (tabla????).

Está bastante claro que aunque el tratamiento no posea grupos hidrorrepelentes, el consolidante ha cerrado gran parte de la porosidad, con lo cual, la entrada de agua se produce de forma más lenta, y lógicamente, la cantidad final de agua queda reducida de manera importante (casi un 4%, con respecto al material no tratado). La pequeña dispersión de valores, indica que ha existido un efecto homogeneizador a partir de la aplicación del producto.

En relación al secado de estas muestras, tanto los valores de la tabla número ????, como el gráfico correspondiente de la figura número 1, indican que la velocidad con que se evapora el agua es muy similar a como se produce en la roca sin ningún tipo de tratamiento. Como ejemplo cabría destacar, que el tiempo que necesitan estas muestras para conseguir valores de incremento de masa de un 5%, es de 2 días desde el comienzo del ensayo, mientras que estos mismos valores en el ensayo de saturación se alcanzan casi a los 8 días desde el

comienzo del ensayo. El índice de secado (ID) que se ha calculado para este grupo de muestras es de 0.7615 (tabla ???).

Comparando estos resultados con la roca no tratada, las modificaciones que puede generar este tratamiento son en cualquier caso beneficiosas.

Tabla 8.3 Saturación: Incremento de masa por inmersión (% en peso). Valores mínimo, máximo, medio y desviación estándar en función del tiempo. Tratamientos 3, 4 y 5 (Wacker OH, Dinasytan MTES y Rhodorsil H-224). IA(%). Capacidad de imbibición a los 4 meses.

Nº de muestras por grupo:	4				Forma:	cubos								Dimensiones:	5x5x5 cm.			
T $\sqrt{\text{min}}$	Tratamiento 3				Tratamiento 4				Tratamiento 5									
	min	max	media	std	min	max	media	std	min	max	media	std						
0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00					
1	0.53	0.74	0.64	0.08	0.32	0.39	0.36	0.03	0.17	0.35	0.27	0.07						
2.23	0.73	0.92	0.83	0.08	0.45	0.66	0.56	0.08	0.27	0.46	0.37	0.09						
3.16	0.74	1.02	0.91	0.11	0.48	0.73	0.64	0.09	0.37	0.53	0.44	0.05						
4.47	0.84	1.13	1.01	0.11	0.57	0.86	0.76	0.12	0.42	0.60	0.49	0.07						
6.32	0.91	1.28	1.11	0.14	0.63	0.99	0.87	0.15	0.45	0.73	0.55	0.11						
8.94	1.02	1.53	1.28	0.19	0.72	1.13	1.00	0.17	0.50	0.84	0.61	0.14						
12.64	1.17	1.96	1.54	0.29	0.76	1.25	1.10	0.20	0.55	0.95	0.67	0.16						
18.43	1.57	2.32	1.92	0.27	0.88	1.45	1.24	0.22	0.59	1.09	0.74	0.21						
24.08	1.94	2.95	2.46	0.38	1.07	1.65	1.45	0.22	0.64	1.22	0.81	0.23						
36.05	2.16	3.12	2.69	0.36	1.28	1.94	1.73	0.26	0.71	1.34	0.89	0.26						
52.34	2.22	3.29	2.95	0.43	1.59	2.33	2.07	0.29	0.77	1.49	1.00	0.29						
74.96	2.95	4.01	3.58	0.41	1.92	2.86	2.52	0.35	1.02	1.88	1.29	0.35						
106.67	4.47	6.29	5.66	0.72	2.46	3.40	3.11	0.38	2.21	3.17	2.47	0.41						
151.32	7.15	8.99	8.35	0.71	3.23	4.83	4.30	0.63	3.16	4.27	3.47	0.46						
214.33	10.13	13.25	11.91	1.12	5.44	8.63	7.45	1.21	5.26	7.16	5.89	0.76						
298.56	12.74	14.89	14.22	0.87	7.73	12.66	10.55	1.85	7.83	10.91	9.26	1.20						
418.97	13.52	15.80	15.02	0.90	10.62	15.49	13.58	1.84	13.96	15.99	15.03	0.76						
IA(%)	15.02±0.90				13.58±1.84				15.03±0.76									

### Tratamiento 4 (Dinasytan MTES)

En la figura número 2 se representan los datos de saturación y desorción, obtenidos tras la aplicación de este tratamiento. Como se puede observar en la misma, existe un pequeño incremento de masa en los primeros momentos del ensayo, que no llega a superar el 3% hasta pasados los 4 días desde el comienzo del ensayo. Desde este momento hasta el final del ensayo, los incrementos aumentan hasta conseguirse aproximadamente un 13% (IA, tabla número ???). Los efectos que ha generado este tratamiento son aceptables, puesto que la retención de líquido es evidente; igualmente, teniendo en cuenta que las propiedades del tratamiento son hidrorrepelentes, y que la cantidad de materia activa depositada en la roca es muy pequeña, es posible determinar que la reducción de aproximadamente un 6% en el índice de imbibición

(IA), que experimentan las probetas tratadas con Dinasytan MTES, con respecto a la roca no tratada, ha sido muy aceptable.

La dispersión de valores que se observa es pequeña en los primeros momentos del ensayo, si bien, aumenta en los últimos intervalos del mismo.

Por otra parte en la tabla número ???, se presentan los valores de desorción conseguidos con este tratamiento (figura número 2). La evolución que se observa en la eliminación de agua es muy buena, similar a la que ha seguido la roca no tratada. El índice de secado que se ha calculado para este tratamiento (ID), según la ecuación número (4) es de 0.7736.

### **Tratamiento 5 (Rhodorsil H-224)**

Los resultados obtenidos con las muestras tratadas con este producto se presentan en la tabla número ????, y gráficamente en la figura número 2. La evolución que se observa con este tratamiento en el caso del ensayo de saturación es la siguiente: ha y una retención importante de agua durante bastante tiempo, de esta forma no se observan incrementos de masa superiores al 1% hasta pasados 2 días desde el comienzo del ensayo. Desde este momento hasta la finalización del ensayo, los incrementos aumentan, siendo el valor máximo de incremento de masa de un 15%; este valor representa una reducción del 4%, el índice de imbibición obtenido para el material no tratado.

La dispersión de datos no es excesivamente elevada en todo el ensayo, situándose de forma aproximada en un 1%.

En relación a la evolución del secado los valores (tabla número ???), quedan representados en la figura número 2, indicando que se ha producido una veloz evaporación del agua alojada en el interior de estas probetas. Esta evolución es similar a la obtenida con el material no tratado, quedando las muestras totalmente secas en el mismo tiempo que las muestras medidas sin ningún tipo de tratamiento. El índice de desorción (ID) que se ha calculado para este grupo de muestras es de 0.7704.

### **Tratamiento 6 (Rhodorsil RC-80)**

En el caso de las muestras tratadas con el consolidante y protectivo Rhodorsil RC-80 (figura 2 y tabla número????), hay un cambio importante en relación con la evolución que han seguido los tratamientos anteriores. En el caso del ensayo de saturación, los incrementos porcentuales de masa son muy pequeños desde el comienzo del ensayo hasta pasados 4 días, en este momento los valores porcentuales superan el 1%. A partir de aquí, hasta el final del ensayo los valores aumentan de forma progresiva, hasta alcanzar un valor máximo del 12%. El índice de imbibición (IA) que se ha obtenido con este grupo de muestras, refleja la reducción de casi

un 7% con respecto al material no tratado, lo que inevitablemente indica la calidad del tratamiento aplicado.

Tabla 8.4 Desorción: Incremento de masa por inmersión (% en peso). Valores mínimo, máximo, medio y desviación estándar en función del tiempo. Tratamientos 3, 4 y 5 (Wacker OH, Dinasytan MTES y Rhodorsil H-224). ID. Índice de secado.

Nº de muestras por grupo:		4				Forma: cubos				Dimensiones: 5x5x5 cm.			
T√min	Tratamiento 3				Tratamiento 4				Tratamiento 5				
	min	max	media	std	min	max	media	std	min	max	media	std	
0	13.52	15.80	15.02	0.90	10.62	15.49	13.58	1.84	13.96	15.99	15.03	0.76	
1	13.49	15.76	15.00	0.91	10.61	15.48	13.57	1.84	13.94	15.99	15.02	0.76	
2.23	13.46	15.71	14.96	0.90	10.58	15.47	13.56	1.85	13.91	15.93	14.98	0.75	
3.16	13.43	15.68	14.94	0.90	10.56	15.45	13.54	1.85	13.85	15.89	14.95	0.76	
4.47	13.40	15.62	14.90	0.89	10.51	15.42	13.51	1.86	13.83	15.83	14.91	0.74	
6.32	13.37	15.55	14.84	0.87	10.42	15.36	13.44	1.87	13.77	15.77	14.86	0.75	
8.94	13.30	15.45	14.74	0.85	10.24	15.30	13.34	1.92	13.71	15.60	14.73	0.72	
12.64	13.13	15.19	14.50	0.81	9.81	15.21	13.15	2.05	13.57	15.47	14.52	0.77	
18.43	12.52	14.41	13.60	0.71	8.48	14.80	12.47	2.41	12.55	14.67	13.64	0.89	
24.08	11.40	13.67	12.17	0.90	6.11	14.14	11.27	3.07	10.60	13.60	12.41	1.20	
36.05	8.33	12.67	10.12	1.62	2.40	13.17	9.31	4.10	7.40	12.14	10.60	1.92	
52.34	2.59	10.14	5.96	2.90	1.07	10.77	6.98	3.59	3.36	8.87	7.12	2.20	
74.96	0.13	1.77	0.73	0.65	0.13	1.80	0.87	0.61	0.26	1.27	0.86	0.37	
106.67	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
151.32	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
214.33	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
298.56	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
418.97	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
ID	0.7615				0.7736				0.7704				

La dispersión de valores que se observa en este ensayo es muy pequeña, aunque al final del mismo hay un ligero aumento de éstos, con un máximo de aproximadamente  $\pm 4\%$ , de difícil explicación.

En relación a la curva de secado que se ha obtenido con este grupo de muestras (figura número 2), se observa una pérdida de masa muy importante en un breve espacio de tiempo (tabla número ???). El secado total de las muestras se produce en el mismo tiempo que las muestras no tratadas, siendo el índice de secado (ID) de 0.7093; este valor es menor incluso que el obtenido con el grupo de muestras no tratadas.

A la luz de estos resultados: lenta saturación y rápida evaporación, el comportamiento del tratamiento resulta muy aceptable.

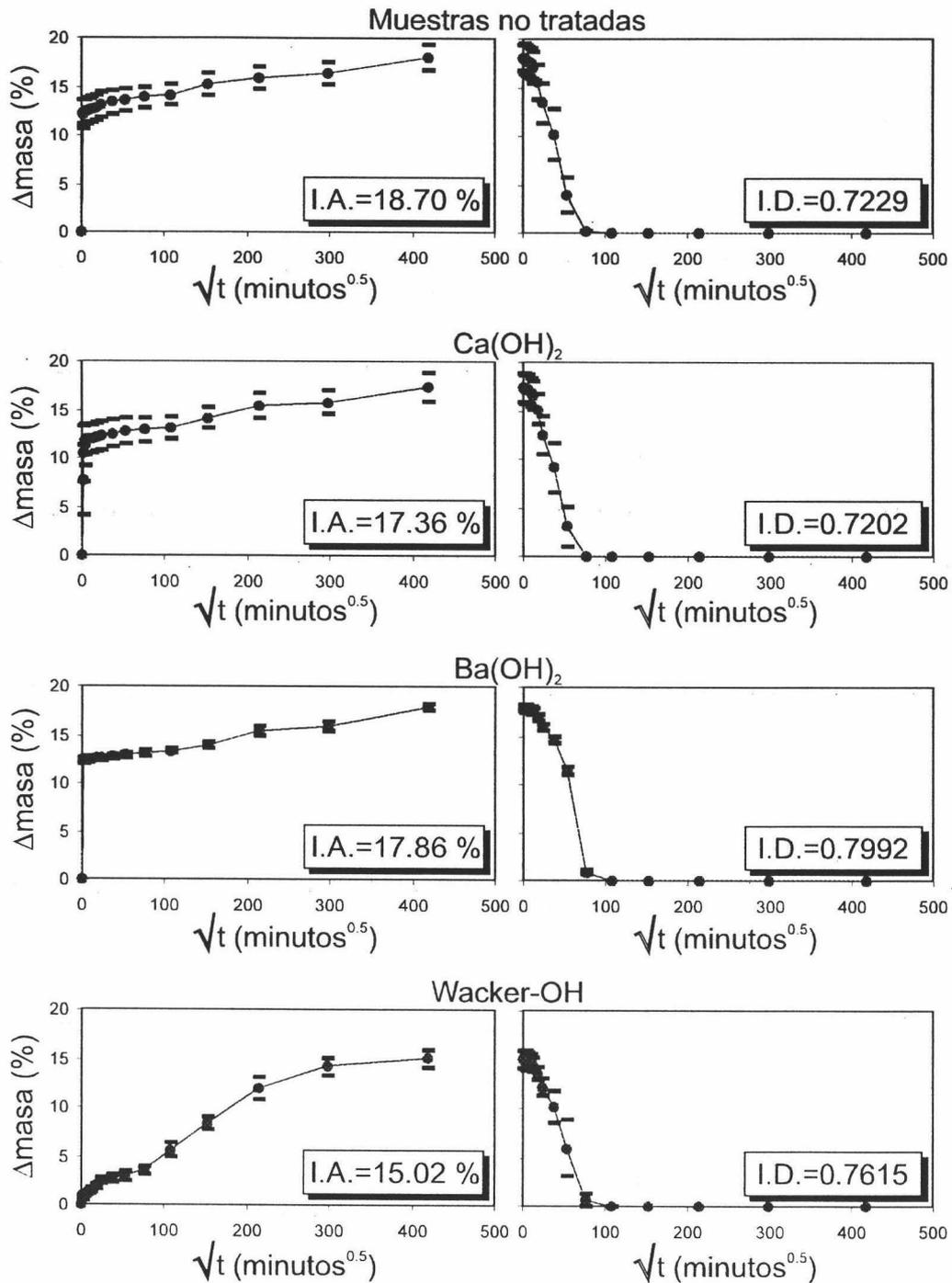


Figura 8.1 Curvas de saturación y desorción para el material no tratado y tratado con diversos agentes consolidantes y protectivos

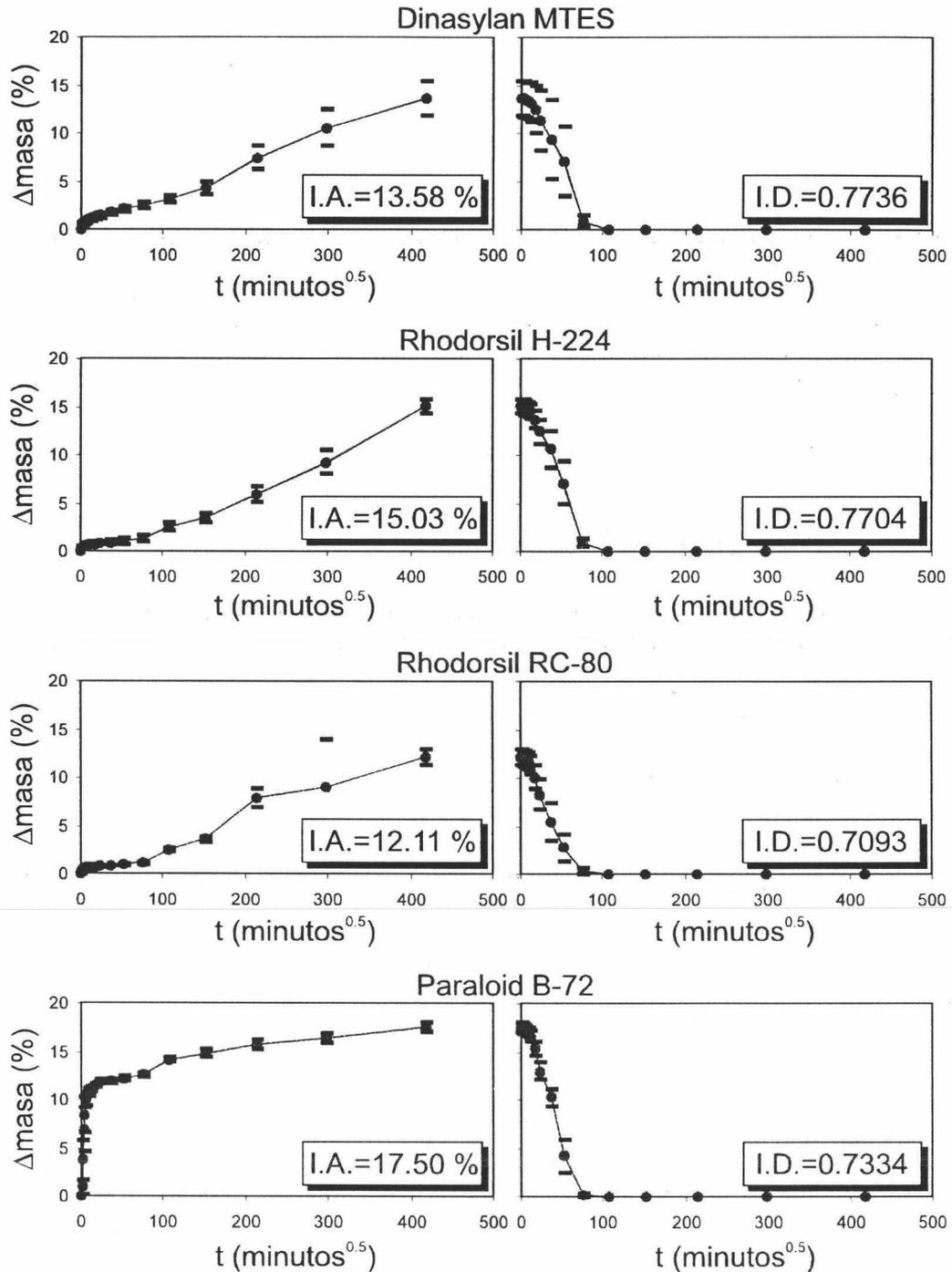


Figura 8.2 Curvas de saturación y desorción para el material no tratado y tratado con diversos agentes consolidantes y protectivos.

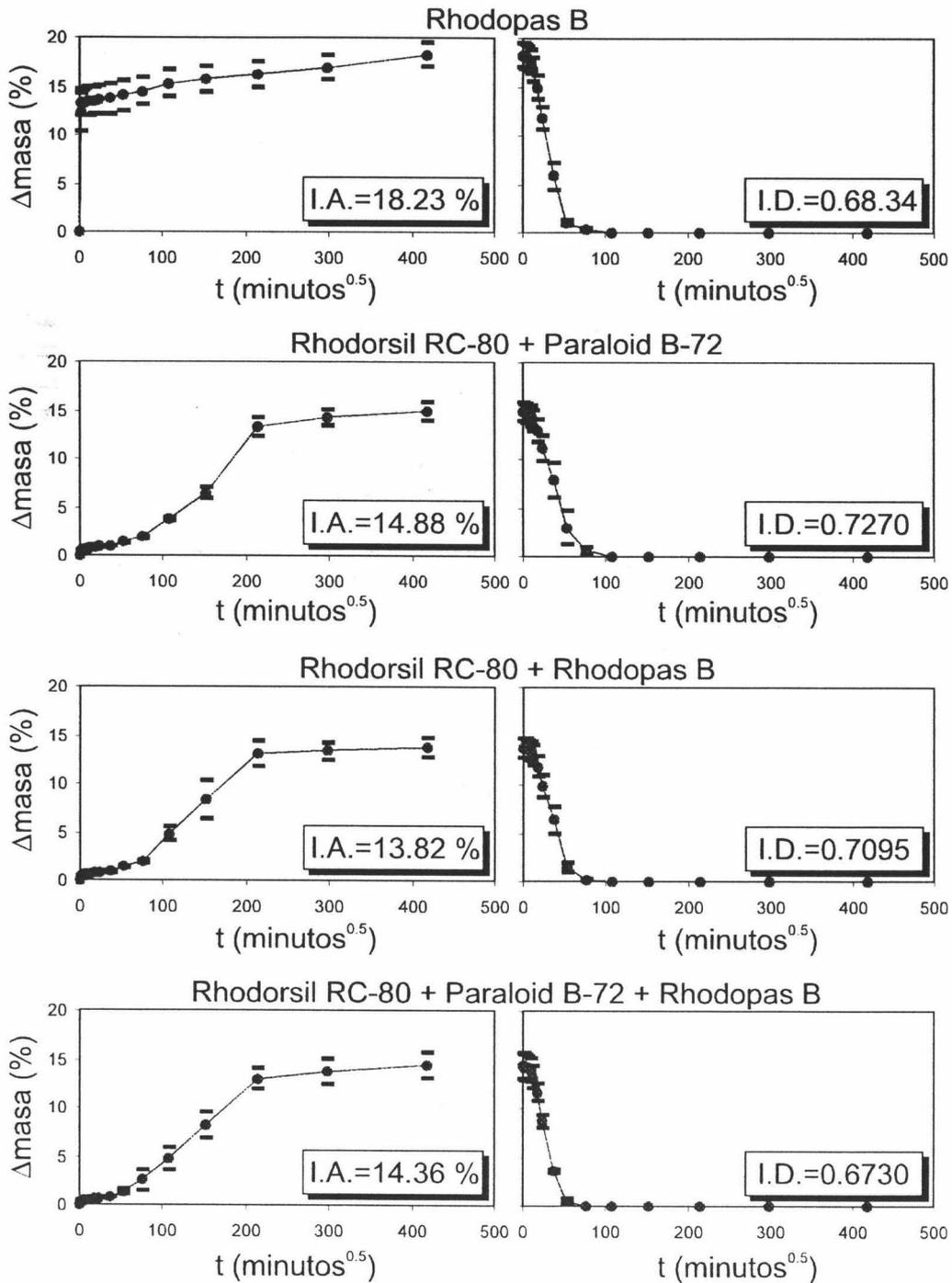


Figura 8.3 Curvas de saturación y desorción para el material no tratado y tratado con diversos agentes consolidantes y protectivos

## Tratamiento 7 (Paraloid B-72)

Para el caso correspondiente a las muestras tratadas con el producto acrílico Paraloid B-72, la evolución tanto en el ensayo de saturación, como en el de desorción es muy similar a la seguida en el material no tratado y con los tratamientos 1, y 2 (hidróxido de calcio y de bario).

Por lo que respecta a los resultados correspondientes al ensayo de saturación (tabla número ?????) en la representación gráfica (figura 2), se observa cómo desde el primer momento en que son intruducidas las probetas en agua hay un incremento de masa importante, si bien, este incremento no es tan acusado como en el caso del material no tratado. De esta forma, podemos comprobar que una vez que ha transcurrido una hora y media desde el comienzo del ensayo, las muestras tratadas con este producto presentan incrementos porcentuales de masa superiores al 50% del total absorbido al final del mismo. A partir de este momento los incrementos se reducen, siendo del orden del 1% en cada intervalo medido.

Tabla 8.5 Saturación: Incremento de masa por inmersión (% en peso). Valores mínimo, máximo, medio y desviación estándar en función del tiempo. Tratamientos 6, 7 y 8 (Rhodorsil RC-80, Paraloid B-72 y Rhodopas B). IA(%). Capacidad de imbibición a los 4 meses.

Nº de muestras por grupo:	4				Forma:	cubos								Dimensiones:	5x5x5 cm.			
T√min	Tratamiento 6				Tratamiento 7				Tratamiento 8									
	min	max	media	std	min	max	media	std	min	max	media	std						
0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00					
1	0.11	0.26	0.17	0.05	0.37	2.29	0.91	0.80	10.26	14.62	12.26	1.97						
2.23	0.25	0.39	0.32	0.06	1.59	6.03	3.73	2.06	11.70	14.94	13.23	1.32						
3.16	0.40	0.51	0.45	0.04	3.27	9.17	6.83	2.30	11.71	14.98	13.25	1.32						
4.47	0.51	0.66	0.56	0.06	5.52	10.63	8.43	1.86	11.75	14.98	13.29	1.32						
6.32	0.54	0.70	0.61	0.06	9.31	11.03	10.04	0.62	11.75	15.08	13.35	1.36						
8.94	0.57	0.72	0.64	0.05	10.28	11.23	10.72	0.36	11.78	15.17	13.44	1.41						
12.64	0.61	0.74	0.66	0.05	10.69	11.41	11.10	0.29	11.78	15.17	13.47	1.43						
18.43	0.65	0.78	0.71	0.05	11.19	11.71	11.45	0.19	11.79	15.23	13.52	1.44						
24.08	0.68	0.86	0.76	0.06	11.50	12.12	11.85	0.23	11.81	15.29	13.59	1.48						
36.05	0.76	0.93	0.82	0.07	11.60	12.20	11.93	0.22	11.87	15.42	13.70	1.51						
52.34	0.83	1.02	0.91	0.07	11.84	12.48	12.18	0.24	12.31	15.81	14.03	1.50						
74.96	0.98	1.26	1.07	0.11	12.33	12.79	12.56	0.22	12.72	16.25	14.51	1.47						
106.67	2.21	2.64	2.38	0.16	13.87	14.61	14.17	0.30	13.72	16.86	15.32	1.36						
151.32	3.31	4.00	3.56	0.26	14.46	15.42	14.81	0.38	14.22	17.37	15.73	1.36						
214.33	6.85	9.50	7.93	0.99	15.10	16.60	15.74	0.55	14.79	17.92	16.24	1.34						
298.56	0.41	12.80	8.98	4.99	15.63	17.02	16.34	0.51	15.63	18.47	16.92	1.20						
418.97	11.30	13.17	12.11	0.80	16.93	18.28	17.50	0.50	16.89	19.79	18.23	1.23						
IA(%)	12.11±0.80				17.50±0.50				18.23±1.23									

El índice de imbibición (IA) que se ha calculado en este grupo de muestras es ligeramente menor que en el del material no tratado, aunque muy similar a los casos de los consolidantes inorgánicos: este valor es del 17 % aproximadamente.

Por lo que respecta a la curva de secado obtenida con este tratamiento (figura 2), vemos que hay una evolución lenta en la pérdida del agua que ha penetrado en el ensayo anterior. Aunque el índice de secado (ID) calculado para este grupo de probetas, cuyo valor (0.7334) es ligeramente superior con respecto al material no tratado hay que apuntar que el secado completo de las probetas se produce en el mismo tiempo que el grupo sin tratamiento. Esto indica lógicamente, que hay una dificultad notoria a la hora de permitir la evaporación del agua que ha penetrado fácilmente en la piedra tratada, con lo cual, la calidad de este tratamiento, ante estos ensayos es muy baja.

### **Tratamiento 8 (Rhodopas B)**

El caso de este grupo es prácticamente coincidente a lo observado con el material no tratado. Los resultados obtenidos con el ensayo de saturación (tabla ???), se representan en la figura número 3. Como se observa en la misma, el incremento de masa que experimentan las probetas tratadas con Rhodopas B, es muy elevado desde el primer momento del ensayo. Este incremento es de un 12%, en el primer minuto de inmersión, lo que equivale a un incremento superior al 50% en relación al incremento final. A continuación del primer minuto, la ganancia porcentual de masa es de aproximadamente un 1% en cada intervalo registrado, lo que indica que la pendiente de la curva obtenida es muy pequeña, a partir de este tiempo. La dispersión de valores que se observa es muy similar en todos los registros, situándose en un 2% aproximadamente. El índice de imbibición (IA) que se ha calculado con este grupo de muestras, es prácticamente coincidente al del grupo de muestras no tratadas, siendo de 18.23%.

Por otra parte, la evolución en el secado de las muestras tratadas con este producto, indica que la pérdida de agua se produce de forma muy rápida (figura número 3), siendo el índice de secado (ID) menor incluso que el obtenido con el material no tratado. El valor que se ha calculado es de 0.6834 (tabla número ??); el comportamiento observado parece totalmente lógico, si tenemos en cuenta que en el ensayo de saturación la entrada de agua se produce de forma inmediata.

### **Tratamiento 9 (Rhodorsil RC-80 y Paraloid B-72)**

Los resultados obtenidos en el ensayo de saturación para este tratamiento (tabla número????), quedan representados en la figura número 3. Si observamos la evolución de incremento de masa que experimentan las probetas tratadas con la mezcla acril-silicónica, podemos observar que hay una ganancia muy pequeña en los primeros momentos del ensayo. Los valores porcentuales de incremento no superan el 1% de masa, hasta transcurridas 21 horas desde el comienzo del ensayo. Desde este momento, la masa porcentual aumenta progresivamente hasta localizarse aproximadamente en un 13%. Este valor se consigue a los 33 días desde el comienzo del ensayo, y desde este momento hasta el final del mismo los incrementos son muy pequeños, adoptando la curva una forma asintótica. El índice de imbibición (IA) alcanzado con este grupo de muestras es de 14%, lo que supone una

disminución de casi un 5% con respecto a las muestras no tratadas. La dispersión de valores es muy pequeña durante todo el ensayo, aumentado de forma paulatina a medida que este finaliza.

En relación a la curva de secado, los valores se presentan en la tabla número ???, y su representación gráfica en la figura número 3. La evolución que se observa con este tratamiento es muy similar a la observada para el grupo de muestras no tratadas, consiguiéndose el secado

Tabla 8.6 Desorción: Incremento de masa por inmersión (% en peso). Valores mínimo, máximo, medio y desviación estándar en función del tiempo. Tratamientos 6, 7 y 8 (Rhodorsil RC-80, Paraloid B-72 y Rhodopas B). ID. Índice de secado.

Nº de muestras por grupo:	4				Forma:	cubos								Dimensiones:	5x5x5 cm.			
T√min	Tratamiento 6				Tratamiento 7				Tratamiento 8									
	min	max	media	std	min	max	media	std	min	max	media	std						
0	11.30	13.17	12.11	0.80	16.93	18.28	17.50	0.50	16.89	19.79	18.23	1.23						
1	11.31	13.17	12.11	0.80	16.92	18.28	17.49	0.50	16.86	19.79	18.22	1.24						
2.23	11.27	13.16	12.09	0.81	16.91	18.28	17.47	0.51	16.82	19.78	18.20	1.24						
3.16	11.22	13.12	12.04	0.81	16.87	18.23	17.42	0.50	16.80	19.77	18.16	1.25						
4.47	11.17	13.07	11.98	0.83	16.82	18.18	17.37	0.50	16.72	19.63	18.04	1.23						
6.32	11.07	12.99	11.88	0.84	16.72	18.10	17.27	0.51	16.62	19.50	17.91	1.22						
8.94	10.83	12.89	11.72	0.88	16.54	17.96	17.08	0.53	16.36	19.20	17.58	1.23						
12.64	10.25	12.71	11.35	0.97	16.10	17.59	16.62	0.59	15.60	18.37	16.83	1.19						
18.43	8.49	11.90	10.05	1.25	14.68	16.32	15.33	0.66	13.66	16.55	14.99	1.20						
24.08	6.26	10.49	8.27	1.52	11.83	14.00	13.03	0.95	10.40	12.94	11.74	1.16						
36.05	3.37	8.56	5.41	1.93	9.08	11.50	10.29	0.93	3.84	7.39	5.82	1.31						
52.34	1.65	5.12	2.76	1.37	2.29	6.50	4.19	1.66	0.70	1.32	1.05	0.26						
74.96	0.02	0.85	0.29	0.33	0.04	0.43	0.20	0.15	0.21	0.44	0.35	0.09						
106.67	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00						
151.32	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00						
214.33	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00						
298.56	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00						
418.97	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00						
ID	0.7093				0.7334				0.6834									

completo de las mismas en el mismo tiempo. El valor del índice de secado (ID), que se ha calculado para este tratamiento es de 0.7270.

### Tratamiento 10 (Rhodorsil RC-80 y Rhodopas B)Paraloid B-72)

La evolución que se observa en este grupo de muestras tratadas con la mezcla vinil-silicónica es muy similar al caso anterior. Tanto en el caso del ensayo de saturación, como en el de desorción (figura número 3), la similitud es importante.

Cabe destacar que el índice de imbibición obtenido (IA) es ligeramente inferior al tratamiento anterior, cuyo valor es de 13.82% (tabla número ???). Por otra parte el índice de desorción (ID) que se ha calculado para este grupo es de 0.7095.

Tabla 8.7 Saturación: Incremento de masa por inmersión (% en peso). Valores mínimo, máximo, medio y desviación estándar en función del tiempo. Tratamientos 9, 10 y 11 (Mezcla acril-silicónica, Mezcla vinil-silicónica y mezcla acril-vinil-silicónica). IA(%). Capacidad de imbibición a los 4 meses.

Nº de muestras por grupo:		4		Forma: cubos		Dimensiones: 5x5x5 cm.						
T√min	Tratamiento 9				Tratamiento 10				Tratamiento 11			
	min	max	media	std	min	max	media	std	min	max	media	std
0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
1	0.25	0.28	0.26	0.01	0.25	0.39	0.31	0.06	0.28	0.33	0.30	0.02
2.23	0.41	0.51	0.44	0.04	0.37	0.54	0.45	0.08	0.35	0.44	0.39	0.03
3.16	0.53	0.57	0.54	0.01	0.41	0.62	0.51	0.08	0.37	0.45	0.41	0.04
4.47	0.55	0.62	0.58	0.02	0.45	0.67	0.56	0.09	0.40	0.51	0.46	0.04
6.32	0.62	0.71	0.66	0.03	0.51	0.72	0.62	0.10	0.44	0.55	0.49	0.04
8.94	0.67	0.77	0.70	0.04	0.55	0.79	0.67	0.10	0.48	0.60	0.54	0.04
12.64	0.69	1.06	0.81	0.15	0.60	0.83	0.71	0.09	0.50	0.65	0.57	0.06
18.43	0.75	1.06	0.86	0.13	0.68	0.91	0.79	0.10	0.58	0.71	0.64	0.05
24.08	0.82	1.06	0.92	0.10	0.77	0.96	0.87	0.08	0.67	0.77	0.71	0.04
36.05	0.90	1.08	0.98	0.07	0.83	1.06	0.95	0.09	0.75	0.85	0.80	0.04
52.34	1.31	1.57	1.41	0.10	1.27	1.60	1.39	0.13	1.10	1.87	1.39	0.29
74.96	1.76	2.05	1.92	0.12	1.81	2.27	1.98	0.18	1.71	4.25	2.58	1.03
106.67	3.45	3.97	3.77	0.20	3.97	5.94	4.82	0.72	3.56	6.53	4.74	1.17
151.32	5.58	7.07	6.43	0.57	6.57	11.62	8.33	1.98	6.35	9.86	8.18	1.36
214.33	12.23	14.43	13.33	1.00	11.55	15.05	13.06	1.30	11.66	14.72	13.00	1.11
298.56	13.04	15.53	14.27	0.88	12.52	14.89	13.38	0.92	12.05	15.44	13.77	1.27
418.97	13.60	16.25	14.88	0.94	12.84	15.38	13.82	0.96	12.56	16.04	14.36	1.31
IA(%)	14.88±0.94				13.82±0.96				14.36±1.31			

### Tratamiento 11 (Rhodorsil RC-80, Paraloid B-72 y Rhodopas B)

Al igual que los casos anteriores (mezcla acril-silicónica, y vinil-silicónica), los resultados de este grupo son en gran medida coincidentes (figura número 3). El valor del índice de imbibición (IA) de este grupo es de 14% aproximadamente (tabla número ???), mientras que el de secado (ID) es de 0.6730. Este último valor es similar al conseguido con el tratamiento número 8 (Rhodopas B), siendo el menor índice que se ha conseguido en todos los grupos medidos, lo que indica que la velocidad de evaporación es muy rápida.

Tabla 8.8 Desorción: Incremento de masa por inmersión (% en peso). Valores mínimo, máximo, medio y desviación estándar en función del tiempo. Tratamientos 9, 10 y 11 (Mezcla acril-silicónica, Mezcla vinil-silicónica y mezcla acril-vinil-silicónica). ID. Índice de secado.

Nº de muestras por grupo:		4		Forma: cubos		Dimensiones: 5x5x5 cm.						
T√min	Tratamiento 9				Tratamiento 10				Tratamiento 11			
	min	max	media	std	min	max	media	std	min	max	media	std
0	13.60	16.25	14.88	0.94	12.84	15.38	13.82	0.96	12.56	16.04	14.36	1.31
1	13.58	16.23	14.86	0.94	12.83	15.38	13.81	0.96	12.55	16.03	14.35	1.31
2.23	13.54	16.22	14.85	0.95	12.80	15.37	13.79	0.97	12.54	16.03	14.34	1.31
3.16	13.47	16.21	14.82	0.97	12.79	15.35	13.76	0.97	12.54	15.99	14.32	1.30
4.47	13.43	16.14	14.77	0.96	12.75	15.28	13.71	0.96	12.48	15.93	14.26	1.30
6.32	13.35	16.05	14.67	0.96	12.70	15.21	13.65	0.95	12.42	15.85	14.19	1.29
8.94	13.13	15.93	14.50	0.99	12.57	15.10	13.49	0.98	12.25	15.57	13.96	1.25
12.64	12.59	15.55	14.08	1.05	12.20	14.71	13.01	1.02	11.70	14.82	13.30	1.17
18.43	11.26	14.43	12.94	1.14	10.79	13.65	11.84	1.09	10.36	12.97	11.71	0.96
24.08	9.22	12.67	11.19	1.28	8.63	11.73	9.85	1.15	7.95	9.35	8.64	0.63
36.05	5.33	9.84	7.81	1.80	4.65	8.49	6.31	1.41	3.48	3.92	3.66	0.16
52.34	1.02	4.84	3.03	1.74	1.08	2.40	1.50	0.53	0.36	0.88	0.55	0.20
74.96	0.16	1.27	0.59	0.42	0.16	0.43	0.23	0.11	0.00	0.00	0.00	0.00
106.67	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
151.32	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
214.33	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
298.56	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
418.97	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
ID	0.7270				0.7095				0.6730			

## 8.4. DISCUSION Y CONCLUSIONES

Una vez que se han expuesto los resultados, un primer apartado incluiría el análisis del material no tratado. Como se ha podido comprobar en los resultados, las características en cuanto al elevado volumen de huecos de esta roca, la hacen especialmente sensible a cualquier fenómeno relacionado con el movimiento de agua. En este sentido, los resultados obtenidos tanto para el ensayo de absorción como con el de secado o desorción guardan un gran paralelismo con los aportados por Villegas (1989), y Rodríguez-Navarro (1994). Tanto en el primer ejemplo, como en el segundo, las muestras estudiadas por los citados investigadores alcanzan en los primeros minutos del ensayo un incremento de masa superior al 50%, con respecto a la masa total absorbida al final del ensayo.

En relación a la velocidad de secado de este grupo de muestras no tratadas, los resultados aportados por Rodríguez-Navarro (1994), son en toda medida coincidentes con los que aquí obtenidos, dado que el secado total de las probetas se produce en los dos casos alrededor de los 6 días desde el comienzo del ensayo.

Los dos ejemplos aportados, corroboran suficientemente los resultados que se han obtenido en el desarrollo de esta memoria de investigación, con lo cual, el blanco establecido para clasificar el comportamiento de los distintos tratamientos es aceptable.

En la clasificación de éstos, hay que tener en cuenta varias consideraciones: en primer lugar se debe de aceptar que aquellos tratamientos cuya velocidad de absorción sea lenta, y la velocidad de secado sea rápida, teóricamente presentarán mejores cualidades que los que no la tengan. En segundo lugar, tanto los índices de imbibición (IA), como los de desorción (ID) cuyos valores sean menores, indican un mejor funcionamiento ante estos ensayos.

*Tabla 8.9 Valores medios y desviación del incremento de masa (%) constatado en los ensayos de saturación y desorción transcurridas 21 horas desde el comienzo del ensayo*

Tratamiento	Saturación		Desorción	
	Media	Std	Media	Std
NT	13.37	1.21	10.15	2.57
Trat. 1	12.50	1.36	9.14	2.54
Trat. 2	12.74	0.26	14.53	0.35
Trat. 3	2.69	0.36	10.12	1.62
Trat. 4	1.73	0.26	9.31	4.10
Trat. 5	0.89	0.26	10.60	1.92
Trat. 6	0.82	0.07	5.41	1.93
Trat. 7	11.93	0.22	10.29	0.93
Trat. 8	13.70	1.51	5.82	1.31
Trat. 9	0.98	0.07	7.81	1.80
Trat. 10	0.95	0.09	6.31	1.41
Trat. 11	0.80	0.04	3.66	0.16

Hay que tener en cuenta también, que el desarrollo de los ensayos realizado en este trabajo de investigación, se ha prolongado durante un tiempo de 4 meses, con lo cual, es lógico observar en las gráficas resultantes, y en los datos tabulados que el incremento de masa experimentado por gran parte de los tratamientos es aproximado al obtenido con el material no tratado (o por lo menos hay unos incrementos considerables). Estos datos no serían así, si los ensayos se hubieran realizado en los tiempos habituales que suelen utilizar un gran número de investigadores, por lo que en este apartado se han seleccionado los valores de incremento de masa obtenidos tanto en el ensayo de saturación como en el de desorción, en un tiempo establecido de 24 horas desde el comienzo del ensayo (tabla ?????). De esta forma, creo que la clasificación del comportamiento de los diferentes productos será más evidente.

Siguiendo esta línea, es posible diferenciar un máximo de tres grupos, en función de su comportamiento: productos cuyo efecto de consolidación o de hidrofugación es nulo, tratamientos que mejoran notablemente las características del material no tratado, y tratamientos que actúan de manera excelente. El primer grupo se caracteriza por no mejorar en absoluto el comportamiento del material no tratado, ralentizando en algunos casos la cinética de

evaporación; con el segundo tratamiento, los resultados obtenidos al cabo de 24 horas aproximadamente son aceptables, es decir, permiten el paso de una cantidad discreta de agua, siendo sus velocidades de evaporación similares a las observadas con el material no tratado. En el último grupo la cantidad de agua que ha penetrado a las 24 horas, rara vez supera el 1%, con respecto al peso seco de la roca, mientras que la velocidad de evaporación del agua se produce de forma muy rápida, siendo los porcentajes de pérdida de masa medidos en estos tiempos, como mínimo iguales al material no tratado, y en la gran mayoría de los casos muy inferiores.

En el primer grupo se incluyen los tratamientos inorgánicos (hidróxido de calcio y de bario), y los orgánicos acrílico y vinílico respectivamente (Paraloid B-72 y Rhodopas B). Como se ha podido comprobar en el apartado precedente las características de todos ellos son bastante similares a las observadas con el material no tratado. La razón por la cual estos tratamientos no impiden que el agua penetre está bastante clara: además de no penetrar prácticamente nada, con lo cual el cierre de porosidad es prácticamente insignificante, la hidrorrepelencia de todos ellos es muy pequeña. Todos estos datos tienen paralelismo con algunos resultados obtenidos en esta memoria de investigación (capilaridad, ángulo de contacto y penetrabilidad), por lo que este comportamiento era previsible.

El único tratamiento de los aquí englobados, que presenta determinada discordancia es el acrílico Paraloid B-72, dado que como se ha observado posee cierta hidrorrepelencia y su penetrabilidad no es excesivamente mala. En cualquier caso, parece que los materiales sometidos a este tipo de tratamiento una vez sumergidos en agua, son altamente susceptibles de ser mojados. Villegas (1989), así lo pone de manifiesto, en su trabajo de investigación, donde después de estudiar diversos tratamientos consolidantes y protectivos en varios tipos de rocas calizas, comprueba que los materiales pétreos impregnados con el consolidante y protector acrílico Paraloid B-72, raramente modifican de manera positiva el comportamiento de las mismas.

Un aspecto interesante a la hora de evaluar la baja hidrorrepelencia que demuestra este producto inmerso en agua, estaría relacionado con el disolvente en que está disuelto. Trabajos como el de Charola et al. (1985), demuestran que soluciones de Paraloid B-72 al 10% en tolueno, poseen una menor hidrorrepelencia que aquellas que han sido disueltas en acetona o tricloroetano, una vez que ha sido aplicadas sobre una roca caliza.

Por último, cabe aportar a este comentario que además de no ser buen hidrófugo, en bastantes ocasiones ralentiza la evaporación del agua, sobre todo en el momento en que la cantidad de agua alojada en el interior de la roca es pequeña, contrariamente a lo que ocurre con el compuesto vinílico, el cual no actúa como hidrófugo, pero facilita enormemente la evaporación del agua intruducida (García-Pascua, 1994).

El segundo grupo lo conformarían el consolidante Wacker OH, y el protector Dinasytan MTES. El comportamiento de ambos no es malo es los primeros momentos del ensayo, puesto que la cantidad máxima de agua absorbida para tiempos de 24 horas es de aproximadamente un 2%. En relación al consolidante, su actuación está determinada por la

gran cantidad de huecos que ha cerrado con respecto a la roca no tratada, impidiendo la rápida entrada de agua, además, al final del ensayo hay una disminución moderadamente aceptable del agua introducida. Este comportamiento está ejemplificado en trabajos como el de Villegas (1989), donde se observa la reducción de agua que induce la aplicación de este tratamiento, siendo del orden de un 3%. Igualmente este rango de disminución queda constatado en los trabajos de García-Pascua (1994), Chiari et al, (1994), y Lombardi (1994).

En relación al protectivo Dinasytan MTES, la reducción en la entrada de agua que genera es aceptable, dado que aunque posee unas buenas propiedades hidrorrepelentes, la poca cantidad de materia activa depositada no posibilita el cierre de poros, y por ello una vez que ha transcurrido el tiempo el agua penetra hacia el interior de la piedra.

Este grupo de productos actúa adecuadamente permitiendo la salida del agua que se ha alojado en el interior de la roca, puesto que los niveles de agua que se han registrado en tiempos de 24 horas, son similares al material no tratado, e incluso menores.

La última consideración está referida al grupo cuyos efectos han sido muy buenos; está compuesto por los tratamientos Rhodorsil H-224, Rhodorsil RC-80, Mezcla acril-silicónica, mezcla vinil-silicónica, y mezcla acril-vinil-silicónica. En ninguno de los casos estudiados el contenido de agua supera el 1% a las 24 horas del comienzo del ensayo. Este hecho se debe al doble efecto (consolidante y protectivo) de la gran mayoría de los tratamientos, y a la elevada hidrorrepelencia del protectivo Rhodorsil H-224, unido a la gran cantidad de material residual que se deposita en el interior de la roca.

El comportamiento de estos productos es lógico si tenemos en cuenta que además de ocluir una gran cantidad de poros, mediante consolidación, la materia depositada presenta además grupos hidrofobos, confiriéndole una elevada hidrorrepelencia. A modo de ejemplo, la reducción del incremento de masa (entrada de agua) que generan estos tratamientos a las 24 horas desde el comienzo del ensayo, en relación a los resultados obtenidos con el material no tratado, es de aproximadamente un 95%, y de un 40% una vez que ha finalizado el ensayo. Bajo mi punto de vista, la mejoría conseguida es notable, si tenemos en cuenta que es muy difícil que se den situaciones reales de inmersiones prolongadas durante tanto tiempo.

Independientemente de que todos los tratamientos englobados en este grupo poseen unas propiedades excelentes, habría que destacar el tratamiento Rhodorsil RC-80, sobre todo por que las mezcla están realizadas a partir del mismo.

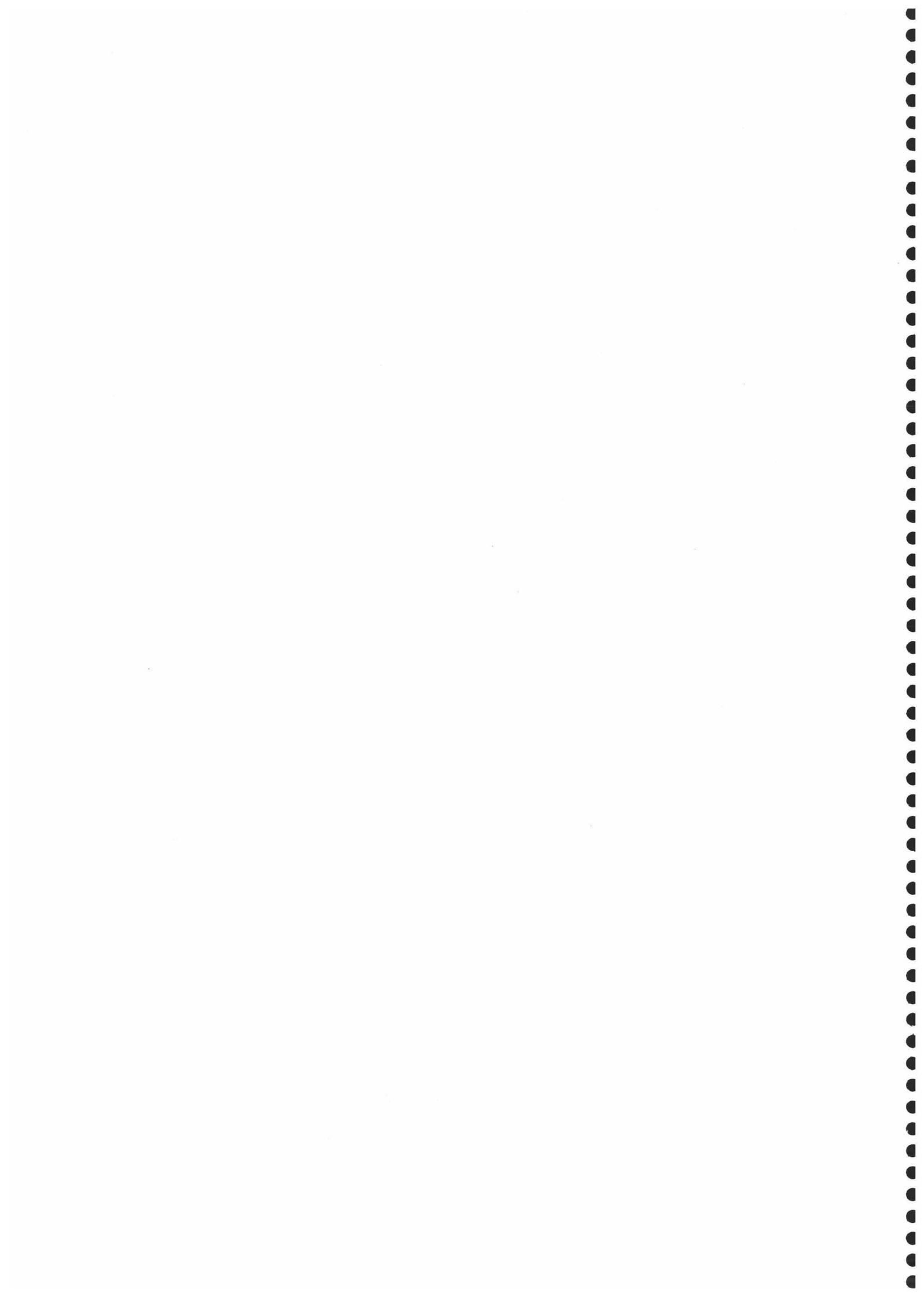
En otro sentido, la velocidad de evaporación que poseen estos tratamientos, es cuando menos similar a la observada con el material no tratado, y en un gran número de casos la evaporación se produce de manera mucho más rápida; destacan nuevamente como los tratamientos más óptimos en esta línea, el consolidante Rhodorsil-RC 80 y de forma muy significativa la mezcla acril-vinil-silicónica, con una mejoría de los niveles de evaporación, a las 24 horas desde el comienzo del ensayo, de un 30% aproximadamente.



---

---

## **9 PERMEABILIDAD AL VAPOR DE AGUA**



# 9. PERMEABILIDAD AL VAPOR DE AGUA

## 9.1. INTRODUCCION

El siguiente ensayo, pretende evaluar la capacidad de transferencia de humedad en forma de vapor, que se produce en el seno poroso de la roca de las canteras de Escúzar, y cómo se modifica dicha conducta en función de la aplicación de los diferentes tratamientos estudiados.

El experimento consiste en controlar la cantidad de vapor de agua, que atraviesa un cuerpo de espesor determinado en una unidad de tiempo, y en condiciones determinadas de temperatura y humedad relativa, gracias al efecto que genera la diferencia de presión parcial de vapor de agua (NORMAL 21/85). La permeabilidad al vapor de agua de un determinado tipo de roca con o sin tratamiento, quedaría expresada en  $\text{g/m}^2 \cdot 24 \text{ h}$ . Algunos trabajos como los que a continuación se citan ejemplifican la utilidad de esta técnica (Stefanaggi, 1975; Weber, 1976; Furlan y Pancella, 1981; Valle et al, 1985; Camaiti et al, 1989; Guidetti et al, 1992; Commissione NORMAL, 1993; Ferreira et al, 1994, y Alonso, 1994)

Los resultados que se obtienen con este ensayo permiten discriminar entre la idoneidad a la hora de aplicar un tratamiento. La importancia que tiene la humedad en los procesos de alteración y durabilidad de los materiales rocosos, viene dada porque un elevado porcentaje de la humedad que circula por los materiales rocosos lo hace en forma de vapor. De igual forma la modificación de este valor puede condicionar que la humedad que asciende desde el subsuelo, no pueda salir al exterior porque el tratamiento aplicado modifica o impide la movilidad del vapor de agua, generando sin duda una interfase entre la zona tratada respecto de la no tratada.

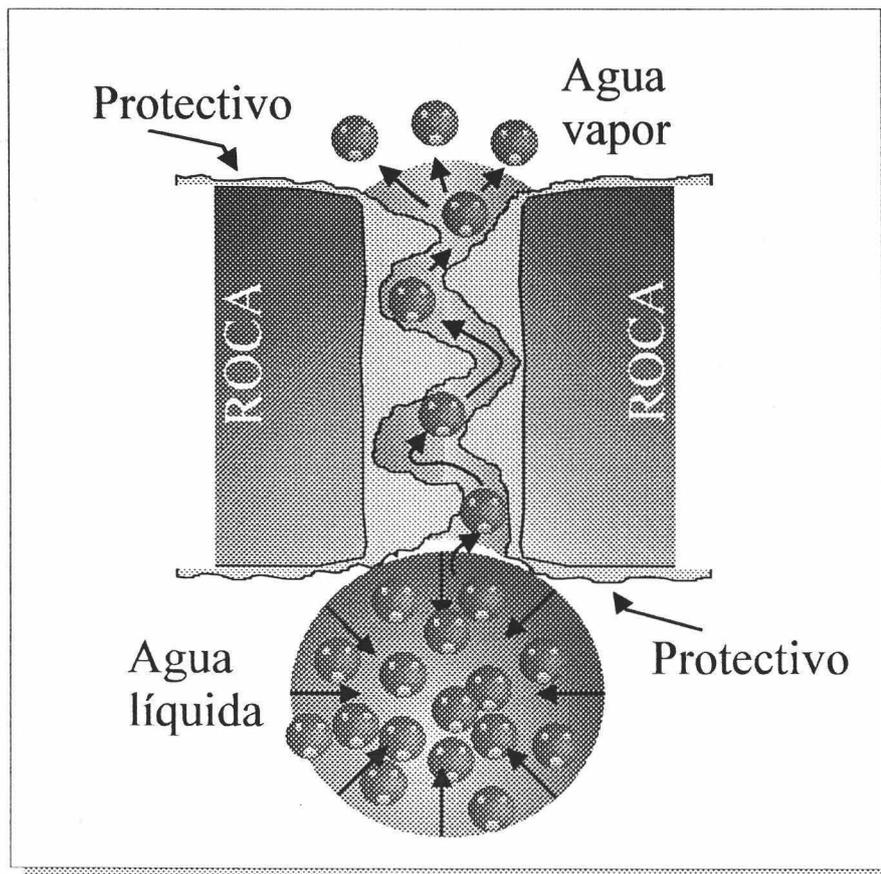


Figura 9.1 Esquema representativo de la evacuación o transferencia de humedad en forma de vapor, a través de la red porosa.

El ensayo, se fundamenta en la movilidad del flujo de vapor de agua a través del sistema poroso de una roca, como respuesta a una diferencia de presión de aire; este diferencial

provoca un movimiento difusivo de las moléculas de agua desde el interior de la roca hacia el exterior. La interferencia en dicho flujo que puede provocar un determinado tratamiento consolidante o protector, radica en la cantidad de materia depositada en el sistema poroso de la roca, pero fundamentalmente se basa en la estructura nanoporosa que posea el producto, determinando ello que las moléculas de agua en forma de vapor puedan circular entre las estructuras cristalinas (en el caso de los consolidantes inorgánicos), o entre las cadenas moleculares (en el caso de los consolidantes o protectivos orgánicos), del tratamiento aplicado.

La difusión de las moléculas de agua en forma gaseosa se produce a través de los depósitos de producto, con independencia de que este sea o no sea hidrorrepelente, puesto que como se comentó anteriormente este fenómeno es función de la estructura porosa del material depositado. De esta forma, la presencia de agua líquida en contacto con una superficie tratada con un producto hidrorrepelente no progresaría a través de un sistema capilar, puesto la apolaridad que genera dicho tratamiento impediría la adhesión del agua en las paredes del mismo, ocasionando un efecto descendente del líquido. No obstante, las propiedades apolares de un hidrorrepelente no deben impedir que el agua estancada, pueda ser evacuada en forma de vapor a través de su estructura porosa, siempre y cuando se haya diseñado un producto cuya porosidad intermolecular presente un tamaño lo suficientemente amplio como para permitir el paso de las moléculas de agua en forma de vapor.

La figura 9.1 ejemplifica cómo se produciría esta evacuación de humedad. En la misma se representa el poro de una roca recubierto de protector hidrorrepelente; el producto con características apolares impide el ascenso del agua, formando una gota en el interior de la roca. En un momento determinado las diferencias de presión de vapor de agua originan que se produzca la evaporación, con lo cual las moléculas de agua, cuyo tamaño posibilita su difusión a través del sistema poroso del producto, circulan hacia el exterior de la roca.

Igualmente gracias a esta representación gráfica se puede entender la idoneidad de que los productos aplicados faciliten la evaporación del agua líquida, sobre todo por los fenómenos de alteración que implicaría la presencia de la misma en el interior de una roca (hielo-deshielo, cristalización de sales, etc).

## **9.2. MATERIALES Y METODOS**

El ensayo se ha realizado siguiendo la recomendación NORMAL (21/85); en base a dicha recomendación el número de muestras utilizadas han sido tres, por serie medida. Las probetas tienen forma de paralelepípedo, con unas dimensiones de 5x5x1cm, y han sido preparadas según la metodología general de preparación de muestras vista en el capítulo número 2. Posteriormente al corte, lavado y secado de las mismas se han aplicado los diferentes tratamientos mediante impregnación a pincel (ver capítulo número 2).

Con la finalidad de poder evaluar la incidencia generada en función de la cantidad de producto aplicado, se han preparado dos series para cada tratamiento: la primera de ellas ha sido tratada con una pequeña cantidad de producto ( $1.2 \text{ l/m}^2$ ), mientras que a la segunda serie se le ha aplicado una cantidad importante ( $4.8 \text{ l/m}^2$ ). Esta metodología de ensayo pretende, como se ha comentado anteriormente, diferenciar las variaciones en la permeabilidad al vapor de agua en función de la cantidad de materia activa depositada en la roca, y relacionarla con los resultados obtenidos mediante el ensayo de ángulo de contacto (capítulo número VI).

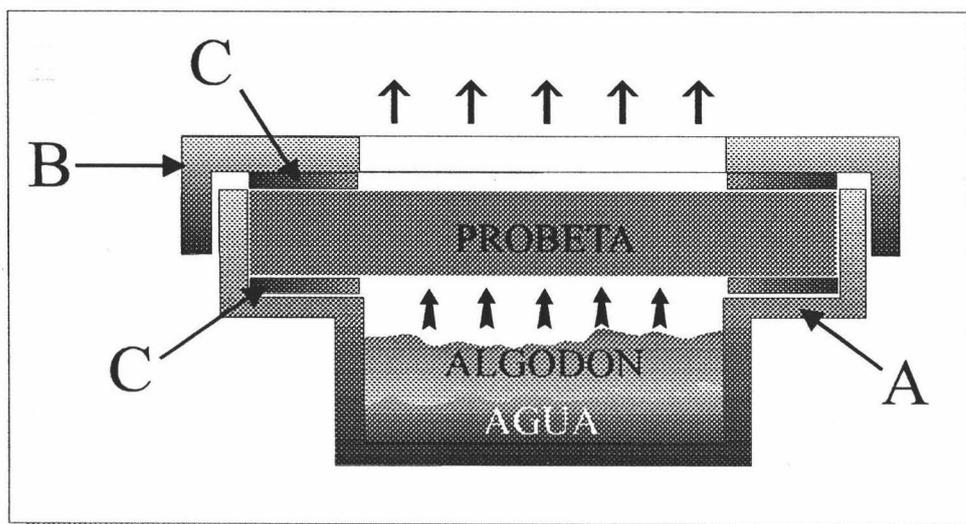


Figura 9.2 Célula empleada para la medición del ensayo de permeabilidad al vapor de agua. Según diseño normalizado (NORMAL 21/85)

Los aparatos empleados en la medición han sido: una balanza analítica con precisión de  $0.1 \text{ mg}$ , y una célula portamuestras con las características requeridas por la recomendación (NORMAL 21/85); el esquema de la célula empleada queda recogido en la figura número 9.2. Esta célula está realizada en material impermeable (PVC), y se compone de un recipiente donde se deposita un determinado volumen de agua desionizada ( $20 \text{ cc}$ ). En el mismo, se introduce una pequeña cantidad de pulpa de papel o algodón hidrófilo, para evitar que el agua depositada pueda mojar la superficie de la probeta. A una distancia mínima de  $2 \text{ cm}$ , se coloca la muestra alojada entre dos capas de material hermético (teflón); por último la muestra se cierra con una tapadera igualmente hermética, provista de una abertura circular. El sistema contenedor, probeta, tapadera, se cierra mediante un dispositivo de tornillos, lo que condiciona que el vapor de agua, movido por las diferencias de presión parcial del aire existentes entre el interior de la célula y el exterior, tenga que atravesar forzosamente la superficie expuesta al aire, cuya área es constante.

El sistema de medición, consiste en controlar las diferencias de masa que experimenta el conjunto de célula y muestra en el tiempo. Para ello, es necesario controlar el peso inicial de todo el conjunto; seguidamente el portamuestras se coloca dentro de un sistema estanco de humedad relativa y temperatura. La célula se introduce en una campana desecadora, que contiene gel de sílice (con indicador de humedad), y esto a su vez es introducido en una estufa a temperatura constante.

Todos estos requerimientos están pensados para que las condiciones de temperatura y humedad relativa sean constantes; por un lado el gel de sílice alojado en el interior del desecador actúa como solución tampón, asegurando que el aire contenido en el mismo mantenga fijas las condiciones de humedad relativa, por otro, la constancia en los valores de temperatura, establece que la presión parcial de vapor de agua también lo sea. A modo de ejemplo, la variación de temperatura de 1°, provocaría una variación del 6% en los valores de presión parcial de vapor: para 20°C, la presión sería de 17.535 mm Hg, mientras que para 21°C, sería de 18.650 (NORMAL 21/85).

La rutina de trabajo radica en hacer pesadas a intervalos constantes de tiempo (24h), del conjunto compuesto por la célula, el agua y la probeta. Para obtener el valor de la permeabilidad al vapor de agua, se calcula el valor medio de las variaciones de peso  $\Delta M$ , en los intervalos de tiempo registrados, teniendo en cuenta que al menos dos valores se encuentren en el rango de régimen estacionario, es decir, que las variaciones de peso registradas entre dos pesadas sucesivas difieran menos del 5%. Esto se calcula según la siguiente ecuación:

$$\frac{(\Delta M_i - \Delta M_{i-1}) \cdot 100}{\Delta M_i} \leq 5\% \quad (1)$$

donde  $\Delta M_i$ , sería la diferencia de masa registrada en un valor de tiempo determinado, mientras que  $\Delta M_{i-1}$ , serían las diferencias de pesadas registradas en la unidad de tiempo anterior.

En consecuencia, el cálculo de la permeabilidad al vapor de agua sería el valor medio registrado durante el ensayo, dividido por la superficie ( $\text{g}/\text{m}^2$ ), según la ecuación número 2:

$$Perm = \frac{\Delta M}{s} 24h \quad (2)$$

Por requerimientos de la normalización vigente, el valor de permeabilidad debe de estar referido a una determinada temperatura (20°C); en caso de no ser así estos valores se normalizan a partir de la ecuación:

$$Perm_{(20^\circ\text{C})} = Perm_{(t_s)} \cdot p_{(20^\circ\text{C})} / p_{(t_s)} \quad (3)$$

Donde:  $Perm_{(tx)}$  corresponde al valor en  $g/m^2 \cdot 24h$ , obtenido con una temperatura determinada;  $P_{(20^\circ C)}$  y  $P_{(tx)}$  son los valores de presión parcial de vapor para ambas temperaturas

Los valores de temperatura empleados en mi caso han sido  $25^\circ C$ .

### 9.3 RESULTADOS

Los resultados obtenidos en este ensayo son los siguientes: determinación del valor de permeabilidad al vapor de agua de la roca-soporte, y determinación de las variaciones que producen los diferentes tratamientos (consolidantes y protectivos), respecto del material no tratado. Igualmente se analizarán las variaciones en la cantidad de flujo de vapor de agua, motivadas por la aplicación de diferentes cantidades de un determinado tratamiento; relacionándolo, como se comentó en apartados anteriores, con otros ensayos realizados en este trabajo de investigación, especialmente el que atañe a las variaciones del ángulo de contacto, en función de la cantidad de producto aplicado por superficie.

Tabla 1. Valores medios de permeabilidad al vapor de agua ( $g/m^2 \cdot 24h$ ), y desviación estándar en cada una de las series medidas, con dos cantidades diferentes de producto aplicado (Valores normalizados a  $20^\circ C$ )

Número de muestras: material no tratado (3), resto tratamientos (6)  
 Superficie atravesada por el flujo de vapor ( $m^2$ ): 0.00159  
 Espesor de las muestras (cm): 1  
 Temperatura durante el ensayo ( $^\circ C$ ): 25  
 Presión parcial de vapor (mm Hg): 17.535

	CANTIDAD DE PRODUCTO APLICADO ( $l/m^2$ )					
	1.2 $l/m^2$		4.8 $l/m^2$			
	MEDIA	STD	MEDIA	STD	MEDIA	STD
NO TRAT	274.85	4.0				
TRAT 1			228.95	1.2	255.77	0.7
TRAT 2			256.28	2.6	285.16	1.4
TRAT 3			234.62	0.7	229.98	1.9
TRAT 4			227.92	1.9	227.39	1.2
TRAT 5			230.96	0.7	218.59	2.1
TRAT 6			230.96	0.7	223.74	0.7
TRAT 7			161.36	0.7	108.26	1.2
TRAT 8			142.29	2.1	95.37	2.6
TRAT 9			185.59	1.2	181.47	0.7
TRAT 10			181.47	0.7	176.83	0.7
TRAT 11			180.44	1.4	169.79	0.7

Los valores de permeabilidad al vapor de agua (media y desviación estándar) se presentan en la tabla número 1, mientras que la representación gráfica de dichos valores

aparecen en las figuras número 3 y 4 respectivamente. Cabe destacar en las mismas la representación de los tres valores medidos a las 24, 48, y 72 horas respectivamente, en cada una de las cantidades aplicadas. Los puntos proyectados equivalen al valor medio de cada serie y en cada tiempo registrado, con su correspondiente desviación estándar. Como se deduce del propio trazado, las diferencias de masa medidas entre un valor y el anterior han sido siempre menores al 5%, (NORMAL 21/85), por tanto en la descripción de cada tratamiento no se entrará en la morfología del trazado obtenido, puesto que en todos los casos medidos es prácticamente una recta.

### Material no tratado

El valor medio que se ha registrado con el material no tratado han sido de 274.85 g/m<sup>2</sup>·24h, siendo la dispersión de valores de ±4. Este valor es bastante coherente si tenemos en cuenta el volumen de poros con que cuenta este tipo de roca (25% aproximadamente). En la gráfica correspondiente (figura número 3), se puede observar la evolución de pérdida de masa registrada, cuyos incrementos difieren muy poco los unos respecto de los otros.

### Tratamiento 1 (Hidróxido de calcio)

Las variaciones constatadas con este tratamiento son muy peculiares, especialmente porque los cambios inducidos con la aplicación de 1.2 l/m<sup>2</sup>, son mayores que los observados con la aplicación de 4.8 l/m<sup>2</sup> (figura número 3, y tabla número 1). Los valores registrados en el primer caso son 228.95 g/m<sup>2</sup>·24h con una desviación estándar de ±1.2, mientras que en el segundo son de 255.77 g/m<sup>2</sup>·24h, ±0.7. Estos valores suponen una disminución de la capacidad de transferencia en el flujo de vapor de agua de un 17 y 7%, respectivamente.

### Tratamiento 2 (Hidróxido de bario)

Con la aplicación de la solución saturada de hidróxido de bario en mayor o menor cantidad, los resultados obtenidos muestran una variación menor que la generada por el tratamiento anterior (figura número 3), aunque la relación cantidad de producto aplicado, es igualmente descendente. Los valores en el caso de 1.2 l/m<sup>2</sup> (tabla 1), son 256.58 g/m<sup>2</sup>·24h, con una desviación estándar de ±2.6, ello supone una variación del 7%, con respecto al material no tratado. Por otra parte los resultados obtenidos cuando se aplican 4.8 l/m<sup>2</sup>, son 285.16 g/m<sup>2</sup>·24h, ±1.4. Este último valor decrece respecto del anterior, suponiendo un incremento en la capacidad de transferencia de vapor agua del 4%.

Independientemente de que el comportamiento que se observa cuando se aplica mayor cantidad de producto, sea cuando menos sorprendente (comportamiento que será analizado en el apartado de discusión y conclusiones), estos valores implican un aumento del valor de permeabilidad en relación al material no tratado. Parece lógico pensar, que estos resultados

aducen a la propia heterogeneidad que pueda tener la roca no tratada (constatada por otra parte en la gran mayoría de los ensayos realizados), aunque también pueden ser producto de un error cometido durante la realización del ensayo, no exento del rigor propuesto por la normalización vigente.

### **Tratamiento 3 (Wacker OH)**

Las modificaciones constatadas con este tratamiento, siguen una teórica lógica en la relación cantidad de producto-permeabilidad al vapor de agua (figura 3). De esta forma los valores medios medidos con una cantidad y otra son los siguientes: 234.62 g/m<sup>2</sup>·24h, ±0.7, y 229.98 g/m<sup>2</sup>·24h, ±1.9, respectivamente. Lo que supone variaciones con respecto al material no tratado de un 15%, en el caso de 1.2 l/m<sup>2</sup>, y del 16%, en el de 4.8 l/m<sup>2</sup> (tabla 1).

Como se puede observar en ambos casos las variaciones registradas con este tratamiento, son muy similares a las constatadas con el tratamiento número 1 (hidróxido de calcio), aunque considerablemente mayores que las experimentadas con el tratamiento a base de hidróxido de bario. Una primera reflexión, nos indicaría que independientemente de la cantidad de producto aplicado, las modificaciones experimentadas no difieren prácticamente en nada, con lo cual el factor de permeabilidad, no debiera de ser el condicionante para discriminar la elección de este tratamiento consolidante.

### **Tratamiento 4 (Dinasytan MTES)**

Existe una reducción considerable de los valores de permeabilidad a partir de la aplicación de este tratamiento (tabla 1), son muy similares en ambos casos, aunque guardan un gran paralelismo con el tratamiento anterior. Así, mediante la aplicación de 1.2 l/m<sup>2</sup>, de producto, el valor de permeabilidad es de 227.92 g/m<sup>2</sup>·24h, ±1.9, de igual forma los obtenidos con la aplicación de 4.8 l/m<sup>2</sup>, son de 227.39 g/m<sup>2</sup>·24h, ±1.2. Esta disminución en cuanto a peso representa una variación porcentual del 17% en ambos casos, con lo cual la aplicación de mayor o menor cantidad de producto deberá de tenerse en cuenta en función del índice de hidrorepelencia que presente este producto.

La representación gráfica de los valores medios en cada tiempo (figura 3), trazan una recta muy bien definida, lo que indica que las condiciones de termohigrométricas mantenidas durante el ensayo han estado bien reguladas.

### **Tratamiento 5 (Rhododrsil H 224)**

La aplicación de este tratamiento, comporta unas variaciones muy similares al anterior (Dinasytan MTES), por lo menos en el primer caso (1.2 l/m<sup>2</sup>). Las diferencias que generan las distintas cantidades de producto difieren de manera importante (figura 3). Porcentualmente con

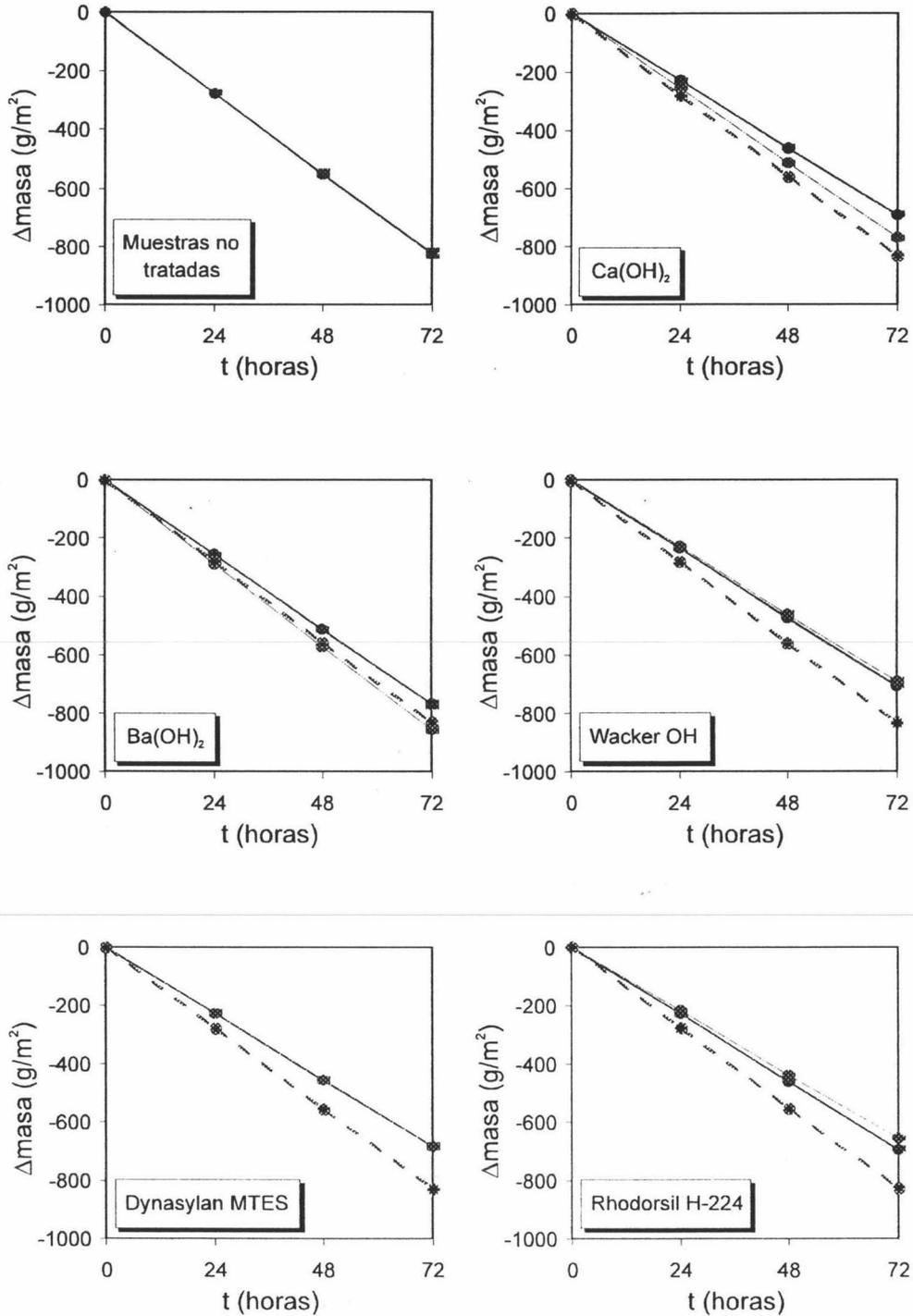


Figura 9.3 Variabilidad en masa de vapor de agua (permeabilidad al vapor de agua), en función del tiempo

la aplicación de  $1.2 \text{ l/m}^2$ , hay una disminución de la capacidad de transferencia del vapor de agua del 16%, y en el caso de  $4.8 \text{ l/m}^2$ , es de un 20%.

Los valores de permeabilidad que se han obtenido (tabla 9.1), son de  $230.96 \text{ g/m}^2\cdot 24\text{h}$ ,  $\pm 0.7$ , en el primer caso y de  $218.59 \text{ g/m}^2\cdot 24\text{h}$ ,  $\pm 2.1$ .

### **Tratamiento 6 (Rhodorsil RC-80)**

Existe una gran similitud entre este producto y el anterior, por los valores absolutos (tabla 1), y por la representación gráfica de los mismos en función del tiempo (figura 9.3). Hay una disminución importante en la permeabilidad del material pétreo para permitir el paso de flujo de vapor de agua. Las variaciones porcentuales constatadas, respecto del material no tratado disminuyen un 16% en el caso de la aplicación de  $1.2 \text{ l/m}^2$ , siendo sus valores absolutos  $230.96 \text{ g/m}^2\cdot 24\text{h}$ ,  $\pm 0.7$ . Con respecto a la aplicación de  $4.8 \text{ l/m}^2$ , los valores registrados son de  $223.74 \text{ g/m}^2\cdot 24\text{h}$ ,  $\pm 0.7$ , representando ello una disminución porcentual del 19%.

### **Tratamiento 7 (Paraloid B-72)**

Hay una variación muy importante con la aplicación de este tratamiento, los valores obtenidos difieren enormemente respecto a los observados anteriormente (del orden del 20%); las variaciones entre las distintas cantidades aplicadas, también suponen un incremento importante.

En la tabla número 1, y en la figura número 4, se presentan y representan respectivamente los valores obtenidos con este tratamiento. Como se puede observar gráficamente y de forma global, las diferencias generadas con respecto al material no tratado son muy importantes, tanto con la aplicación de  $1.2 \text{ l/m}^2$ , como con la de  $4.8 \text{ l/m}^2$ . Los valores medios de permeabilidad al vapor de agua, en un caso y otro son los siguientes:  $161.36 \text{ g/m}^2\cdot 24\text{h}$ ,  $\pm 0.7$ , y de  $108.26 \text{ g/m}^2\cdot 24\text{h}$ ,  $\pm 1.2$ ; estos valores suponen una disminución porcentual de un 41%, y de un 61%, en el primer y segundo caso respectivamente.

A modo de conclusión parcial, parece poco idoneo la aplicación de un tratamiento cuyas características estructurales modifican aproximadamente un 50%, la capacidad de transferencia de vapor de agua.

### **Tratamiento 8 (Rhodopas B)**

El caso registrado con este producto es muy similar al anterior tratamiento (Paraloid B-72), siendo más acentuados los cambios registrados.

Mediante la aplicación de 1.2 l/m<sup>2</sup>, hay una disminución porcentual en la permeabilidad, de casi el 50%, siendo el valor medio 142.29 g/m<sup>2</sup>·24h, ±2.1 (tabla 1). La representación gráfica de los valores constatados durante todo el ensayo (figura 4), demuestra la gran variabilidad de los parámetros que se están aquí midiendo.

Por otra parte, las variaciones porcentuales en relación al material no tratado observadas con la aplicación de 4.8 l/m<sup>2</sup>, son de un 65%; los valores medios de permeabilidad al vapor de agua son 95.37 g/m<sup>2</sup>·24h, ±2.6.

Como queda de manifiesto en los resultados, se generan unos cambios importantísimos al aplicar este tratamiento; máxime, si tenemos en cuenta que con ambas cantidades los valores de ángulo de contacto son muy pobres.

### **Tratamiento 8 (Rhodorsil RC-80 y Paraloid B-72 )**

Los cambios observados con este tipo de tratamiento son algo menores que en los casos de los compuestos acrílico y vinílico respectivamente (Paraloid B-72, y Rhodorsil B), aunque considerablemente importantes con respecto al material no tratado. Tanto el valor medio de la serie, como la representación gráfica de la evolución en el tiempo, se presentan en la tabla número 1, y figura número 4, respectivamente.

Cuando se aplican 1.2 l/m<sup>2</sup>, el valor de permeabilidad al vapor de agua disminuye hasta 185.59 g/m<sup>2</sup>·24h, ±1.2, mientras que al aplicar 4.8 l/m<sup>2</sup>, las variaciones se sitúan en 181.47 g/m<sup>2</sup>·24h, ±0.7. La disminución que representan ambos casos son de un 32 y 34%, respectivamente.

### **Tratamiento 10 (Rhodorsil RC-80 y Rhodopas B)**

De igual forma que el caso anterior las variaciones registradas con esta mezcla son muy similares entre las distintas cantidades aplicadas (figura 4). En la primera serie medida (1.2 l/m<sup>2</sup>) hay una disminución porcentual de un 34%, mientras que el valor medio de la permeabilidad al vapor de agua es de 181.47 g/m<sup>2</sup>·24h, ±0.7 (tabla 1). En el segundo caso (4.8 l/m<sup>2</sup>), estos valores se sitúan en 176.83 g/m<sup>2</sup>·24h, ±0.7, representando ello una disminución equivalente al 36%.

### **Tratamiento 11 (Rhodorsil RC-80, Paraloid B-72 y Rhodopas B)**

Finalmente con la aplicación de este tratamiento, hay un incremento de las variaciones en la cantidad de flujo de vapor de agua que atraviesa las muestras tratadas (tabla 1, y figura 4). La reducción porcentual del mismo es de un 34%, en el caso 1.2 l/m<sup>2</sup>; cuyo valor medio en

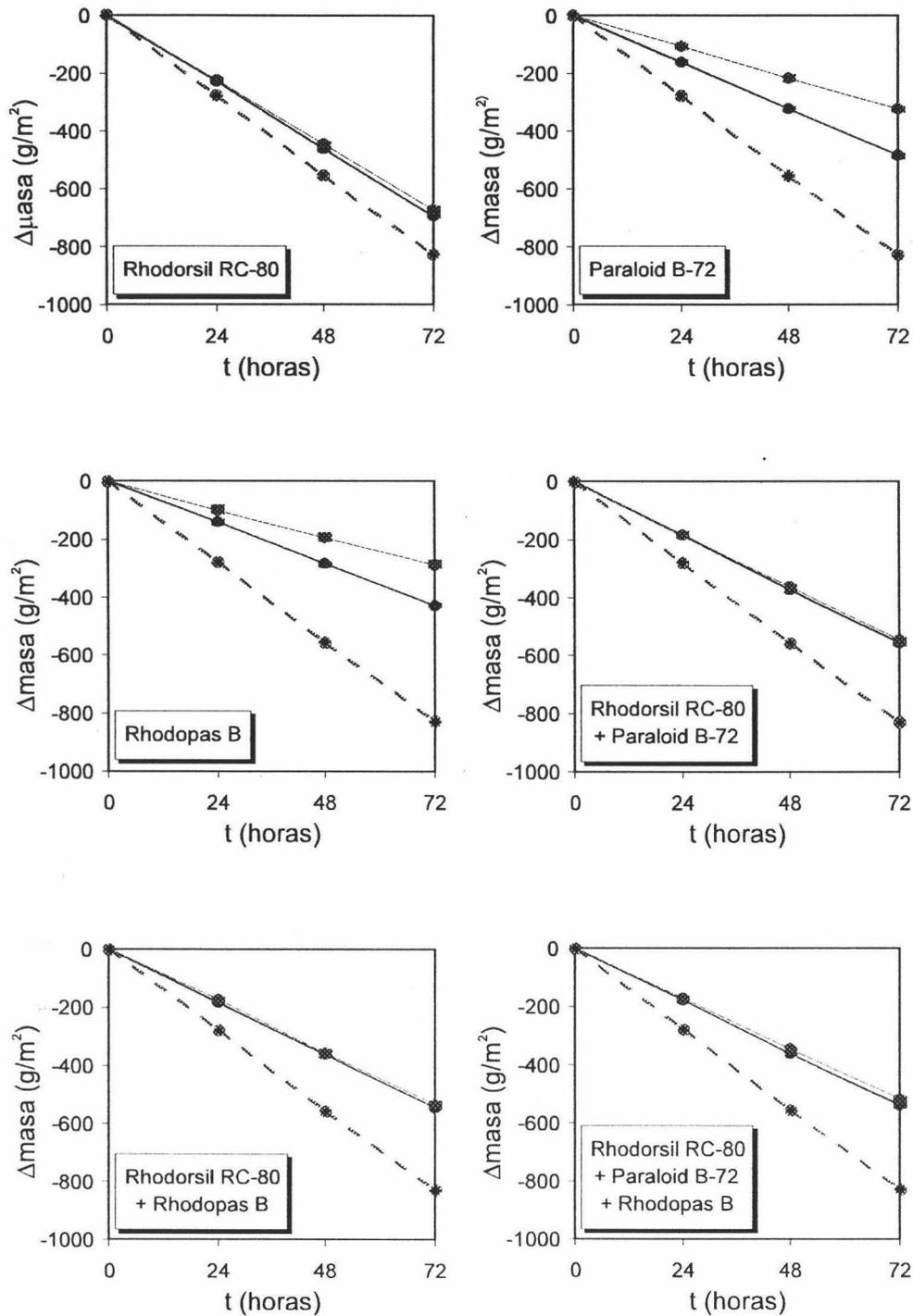


Figura 9.4 Variabilidad en masa de vapor de agua (permeabilidad al vapor de agua), en función del tiempo.

la permeabilidad es de  $180.44 \text{ g/m}^2\cdot 24\text{h}$ ,  $\pm 1.2$ . En el segundo caso ( $4.8 \text{ l/m}^2$ ), el valor medio de permeabilidad al vapor de agua es de  $169.79 \text{ g/m}^2\cdot 24\text{h}$ ,  $\pm 0.7$ , lo que implica una reducción en la capacidad de transferir vapor de agua del 38%.

Como se observa con este tratamiento, y con los anteriores (mezcla acril-silicónica, y vinil-silicónica), parece que hay una disminución en los valores de permeabilidad al vapor de agua, a medida que se incorporan productos (acrílico, vinílico, y acrílico y vinílico, respectivamente), existiendo una progresión ascendente en los valores porcentuales, que comienza con un 32%, 34%; le sigue un 34%, 36%, y por último la relación es de 34%, 38%.

## 9.4 DISCUSION Y CONCLUSIONES

A partir de los resultados obtenidos, una primera reflexión pondría de manifiesto la idoneidad de caracterizar el material pétreo exento de tratamiento de manera más amplia, dado que como se ha podido comprobar en el apartado de resultados, algunas discordancias observadas en el comportamiento de los materiales respecto de la roca fresca, pueden deberse a una falta de medición sobre una población más amplia de biocalcarenita.

Pienso que los resultados obtenidos son cuando menos útiles, especialmente porque en trabajos precedentes (Villegas, 1989; Rodríguez-Navarro, 1994), cuya caracterización del material pétreo ha estado orientada a una mayor profundización, no aparece referencia alguna a esta propiedad física, de la roca de las canteras de Escúzar. Insisto en que lo idoneo sería realizar un amplio muestreo de los distintos litotipos observados en dichas canteras y realizar una buena caracterización, pero por razones obvias de tiempo, ello no ha sido posible.

En cualquier caso, los valores que se presentan del material exento de tratamiento, no parecen discordantes si los comparamos con los valores que pueda presentar un mármol, o una caliza, cuyo volumen de poros es sustancialmente menor. En esta relación, se presenta el caso estudiado por Biscontin y Riva en (1981); caso que analiza las variaciones que generan diferentes tratamientos en el sistema de transferencia de vapor de agua sobre una caliza, concretamente con la caliza de Vicenza. Este material, presenta una porosidad de un 12%, siendo los valores de permeabilidad al vapor de agua  $112 \text{ g/m}^2\cdot 24\text{h}$ , con lo cual, los aproximadamente  $270 \text{ g/m}^2\cdot 24\text{h}$ , aquí presentados son totalmente coherentes a mi juicio, para una roca que tienen alrededor de un 25% de volumen de huecos.

La clasificación de los diferentes tratamientos estará en función de su baja incidencia respecto del material no tratado, dividiéndose en tratamientos "permeables" al vapor de agua, medianamente permeables, y muy poco permeables. Hay que partir de la base que cualquier tratamiento modifica la conducta de un material respecto del no tratado en cuanto a la capacidad de transferir vapor de agua (Pien, 1985), y por ello etiquetar como permeable a un tratamiento que modifica en algo esta capacidad, se justifica por razones de evitar

clasificaciones con términos intermedios. Por tanto, quede claro que todos los tratamientos que se han medido, han modificado en algo la capacidad de transferir vapor de agua.

El primer grupo lo componen los compuestos inorgánicos (hidróxidos de calcio y de bario), y los silicoorgánicos (Wacker OH, Dinasytan MTES, Rhodorsil H 224, y Rhodorsil RC-80). Como se comprobó en el apartado de resultados la disminución que experimentan estos compuestos no sigue la tónica general del resto de los tratamientos, es decir, el resto de los productos experimentan una disminución superior en los valores de permeabilidad al vapor de agua, a medida que incrementamos más cantidad de producto. Este hecho no es así, además en el caso del hidróxido de bario existe un aumento del valor de permeabilidad al vapor de agua.

En primer lugar, una posible explicación al respecto de que no existe la relación disminución de la permeabilidad-aumento de cantidad de producto depositado, podría estar en que el residuo depositado al aplicar la cantidad de  $1.2 \text{ l/m}^2$ , sobre la probeta, presenta una mayor compactación y por consiguiente los huecos formados presentan tamaños menores que los resultantes al aplicar  $4.8 \text{ l/m}^2$ . Este fenómeno se ha podido observar también en el ensayo encargado de medir el ángulo de contacto que inducen los diferentes tratamientos sobre la roca de las canteras de Escúzar.

Por otra parte la variación que se ha constatado con la aplicación de  $4.8 \text{ l/m}^2$ , de solución saturada de hidróxido de bario, cuyos valores de permeabilidad son incluso mayores que el material no tratado, sólo cabe pensar en la heterogeneidad que presenta esta roca; heterogeneidad que afecta como es lógico, al litotipo-soporte que he empleado.

Dentro de este grupo se encuentra los tratamientos anteriormente citados (Wacker OH, Dinasytan MTES, Rhodorsil H 224, y Rhodorsil RC-80), cuyos valores son muy similares tanto con la aplicación de  $1.2 \text{ l/m}^2$ , como con la de  $4.8 \text{ l/m}^2$ . En el primer caso los valores disminuyen por lo general un 16%, mientras que en el segundo esta disminución es de un 18%. Destacar como variación más significativa la observada con el oligómero alquilpolisiloxano (Rhodorsil H 224), cuya modificación es de un 20%.

Consiguientemente, las variaciones generadas por el tratamiento consolidante Wacker OH, no oscilan de forma considerable en función de la cantidad de producto aplicado. Ello indica que en el momento de optar por este tratamiento consolidante, las cantidades aplicadas deben de asegurar una buena resistencia mecánica, sin temer por ello que los valores de permeabilidad al vapor de agua serán modificados. Por otra parte el protectivo alquilalcoxisilano (Dinasytan MTES), debe de ser aplicado en cantidades como mínimo a la de  $4.8 \text{ l/m}^2$ , dado que los valores de ángulo de contacto observados con estas cantidades no aportan una aceptable índice de protección.

En relación al oligómero alquil-polisiloxano (Rhodorsil H 224), su empleo como protectivo principalmente debe de estar sujeto a la cantidad de producto aplicado, dado que como se ha observado en el apartado de resultados, existe una modificación importante cuando

se aplica una cantidad u otra. Por ello, pienso que es mejor aplicar menor cantidad de producto, sobre todo porque se ha comprobado que con 1.2 l/m<sup>2</sup>, los valores relativos a hidropelencia son muy aceptables; esto ocurre igualmente con el producto consolidante y protectorio (Rhodorsil RC-80).

Como última conclusión, conviene apuntar que la generalidad de estos productos (silicoorgánicos), permiten una fácil evaporación del agua, independientemente de la aplicación de una mayor o menor cantidad de producto. Esto es consecuencia fundamentalmente, de la nanoporosidad que se crea una vez que han solidificado los productos, y que permiten con relativa facilidad el paso de las moléculas de agua (ver figura 1).

El segundo grupo está constituido por las mezclas acril-silicónica, vinil-silicónica, y acril-vinil-silicónica. Estos tratamientos poseen un valor de permeabilidad al vapor de agua moderado, aunque en cualquier caso su modificación es sustancial. En principio habría que comentar que todos ellos presentan valores porcentuales de disminución de la permeabilidad, muy similares en función de la cantidad de producto aplicado. Seguidamente se observa una evolución ligeramente ascendente desde la primera mezcla (acril-silicónica), hasta la última (acril-vinil-silicónica), cuyo porcentaje de variación es el más elevado de las tres estudiadas.

La principal razón que se puede aportar para justificar un incremento del 50%, en los valores porcentuales de disminución de la permeabilidad al vapor de agua, es sin duda la adición de resinas acrílica, vinílica o acrílica y vinílica respectivamente al compuesto consolidante-protectorio (Rhodorsil RC-80). Estas resinas disminuyen considerablemente la capacidad de transferir vapor de agua. Existen algunos ejemplos que corroboran estos datos (Biscontin y Riva, 1981); en este tipo de caliza empleada, la disminución que se constata con productos acril-silicónicos es de hasta un 50%, cuando el producto ha sido aplicado mediante impregnación por inmersión de la probetas, mientras que al aplicarlo con pulverizador, esta disminución es aproximadamente de un 35%. Otros trabajos como los de Fassina et al. (1987), y los de Tabasso y Mecchi (1992), ponen de manifiesto la disminución porcentual que generan productos acril-silicónicos, aplicados sobre mármoles, cuyos valores son de aproximadamente un 30%.

Todos estos datos, concuerdan de manera porcentual a los que yo he obtenido con la aplicación de la mezcla acril-silicónica (ver tabla 1).

Finalmente los dos tratamientos que constituirían el grupo conformado por aquellos productos cuyos valores de permeabilidad al vapor de agua es muy mala, son la resina acrílica y la vinílica. En primer lugar se observa con ambas que hay un incremento porcentual en función de la aplicación de la cantidad de producto; este incremento es en los dos casos de un 20%. Igualmente aparece una variación mayor con el empleo de la resina vinílica, cuyos valores porcentuales son un 10%, más que la resina acrílica.

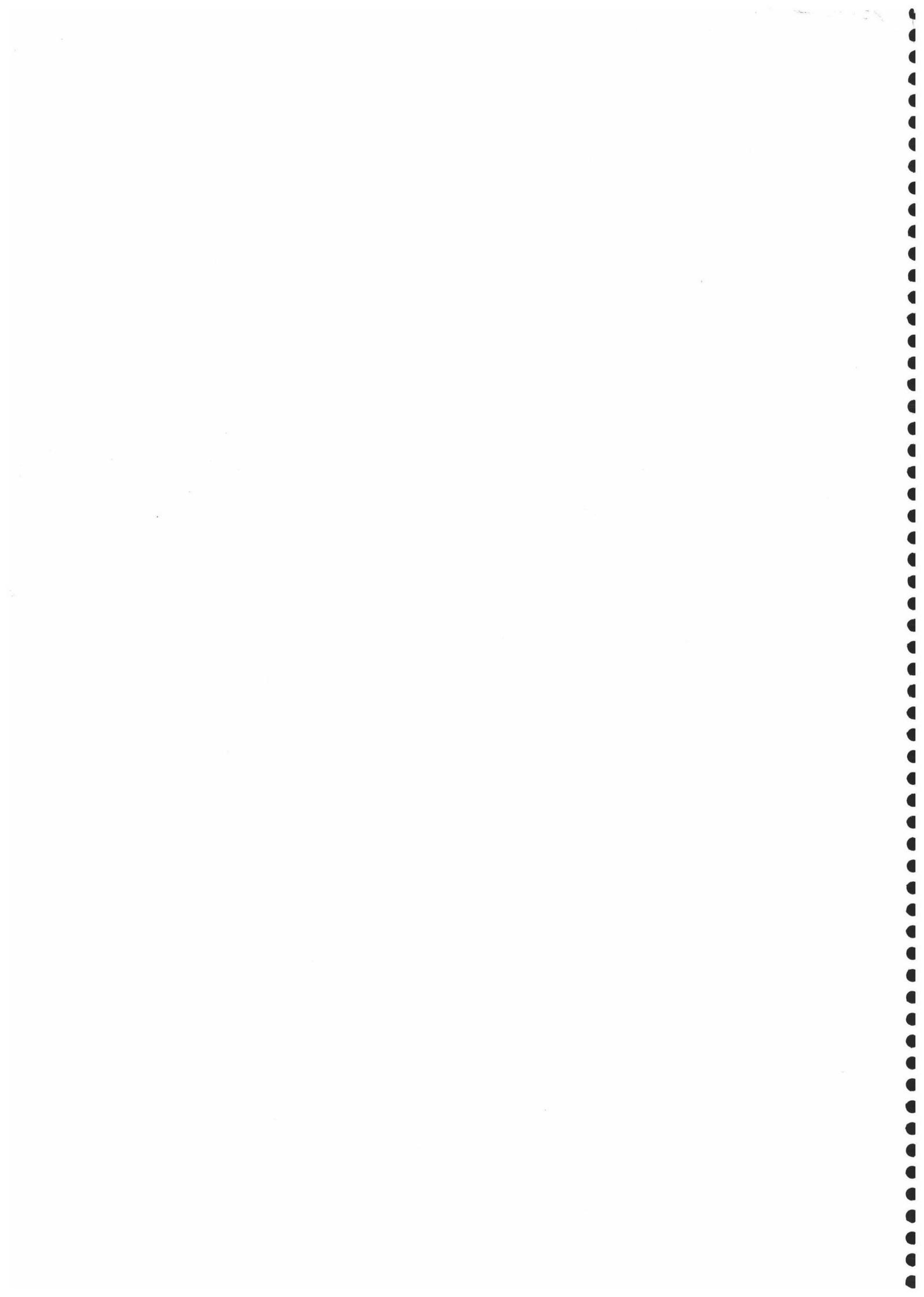
Dada esta disminución de casi el 50% en cuanto a la permeabilidad al vapor de agua, parece muy poco adecuado el empleo sobre todo de la resina vinílica, especialmente porque

como hemos visto en el capítulo de ángulo de contacto, la hidrorrepelencia que se consigue en el mejor de los casos no es suficiente para la cantidad de producto utilizada. Por el contrario hay unas modificaciones brutales en la capacidad de transferir flujo de vapor de agua. El caso de la resina acrílica no es menos alarmante, como lo demuestra el trabajo de Amoroso y Furlan (1975). En el mismo se llegan a registrar cambios de hasta un 70%, en relación al material no tratado (gres).

La estructura de estos dos compuestos, como parece quedar claro no posibilita adecuadamente la transferencia de vapor de agua desde el interior de la roca, hacia la superficie.



**10 VELOCIDAD DE  
TRANSMISION DE ONDAS  
ELASTICAS**



# 10. VELOCIDAD DE TRANSMISION DE ONDAS ELASTICAS

## 10.1. INTRODUCCION

El control de la velocidad de transmisión de pulsos ultrasónicos a través de un material rocoso, es uno de los métodos más ampliamente utilizado en la determinación y evaluación de las propiedades físicas del mismo. La propagación de ondas elásticas en el seno de un material pétreo, constituye entre otras, una de las técnicas conocidas como no destructivas. La utilidad más importante de esta técnica radica en la caracterización de determinados aspectos relacionados con la calidad y durabilidad de las rocas empleadas en edificios históricos y de cantera (Krtolica y Crnkovic, 1979), como resistencia mecánica, porosidad, fisuración (Rodríguez-Rey et al, 1989), y naturalmente permite evaluar la calidad de los tratamientos de conservación (Rossi-Manaresi y Tucci, 1983).

El experimento se basa en introducir ondas elásticas en un determinado material, mediante un sistema provisto de un emisor de ondas ultrasónicas, un receptor, y un registro

capaz de medir numéricamente el tiempo que tardan en recorrer dichas ondas elásticas el material objeto de estudio. Consiguientemente, la medida de la velocidad de propagación del sonido, se realiza por medio de dos transductores, encargados de medir el tiempo transcurrido entre la emisión y la recepción de una señal acústica, entre dos puntos de distancia conocida; dicha emisión, no debe de modificar las características del material estudiado. El procedimiento de medida puede ser por transmisión directa, semidirecta o diagonal, e indirecta o de superficie, según sea la posición de los transductores (figura 1).

*Figura 1. Medidas de velocidad de transmisión de ondas elásticas a través de una roca según el método de transmisión directa (A), transmisión diagonal (B), y de superficie (C).*

El cálculo de la velocidad de transmisión de ondas elásticas a través de un medio determinado se realiza a partir de la siguiente ecuación:

$$v = \frac{l}{t} \quad (1)$$

donde  $l$ , es la distancia entre el emisor y el receptor, expresada en metros;  $t$ , es el tiempo empleado por la onda en atravesar un determinado material, expresado en segundos.

Los fundamentos teóricos del ensayo se basan en la movilidad de las ondas sonoras a través de diferentes medios; estas ondas se mueven a partir de la excitación de las moléculas de los materiales por los que viajan, con lo cual, la disposición molecular, en términos de proximidad o alejamiento de dichos materiales, es condición para que el salto de una a otra se produzca a mayor o menor velocidad. De esta forma, las ondas sonoras viajan más rápidamente en los sólidos que en los líquidos, dada la mayor proximidad molecular que presentan los mismos; como consecuencia de este principio, en el medio gaseoso la velocidad de propagación de ondas sonoras es aún peor que en el caso de los líquidos.

Esta metodología que ha sido desarrollada profundamente por Thompson y Thompson (1985), permite como se comentó anteriormente la caracterización física de diversos materiales, entre los que se encuentran naturalmente los pétreos; posibilita la evaluación del grado de alteración, y de los efectos generados por los tratamientos de conservación.

La evaluación de los efectos generados por los tratamientos de conservación, está precedida por el control de las características físicas del material pétreo no tratado. Consecuentemente, en un sólido la velocidad de transmisión de ondas elásticas está condicionada por varios factores como son: la densidad del material, la cantidad de huecos o poros, y la cantidad de humedad alojada en el seno poroso de dicho material. Posteriormente a la aplicación de los tratamientos, los productos consolidantes-protectivos rellenan total o

parcialmente los huecos del material pétreo, facilitando la movilidad de las ondas sonoras por los espacios rellenos de producto.

Partiendo de este principio, el aumento en la velocidad de transmisión de ondas elásticas, puede aportar una visión semicuantitativa del grado de compactación que ha experimentado la roca, una vez que ha sido tratada, con respecto al material no tratado. Para evitar errores en el control de estas propiedades físicas, las condiciones de trabajo (temperatura y humedad relativa), deben de ser siempre constantes, evitándose con ello el incremento erróneo de la velocidad de propagación de pulsos ultrasónicos, a consecuencia de la presencia de humedad en el interior de la roca.

Numerosos trabajos de investigación llevados a cabo en el campo de la Conservación de obras de arte, han empleado esta técnica no destructiva; sirvan como ejemplos los realizados por Montoto et al, (1981); Delgado-Rodríguez, (1983); Suárez del Río et al, (1984); Alonso, (1986); Alonso et al, (1987); Villegas, (1989); Zezza, (1990); Durán-Suárez y Rodríguez-Gordillo, (1992); Rodríguez-Navarro (1994), y Galán y Carretero (1994)

## 10.2 MATERIALES Y METODOS

La realización de este ensayo ha seguido en gran parte las recomendaciones propuestas por la Comisión NORMAL, (Documento NORMAL 22/86), y la Norma Española UNE 83-308-806. Las muestras empleadas poseen una forma regular de paralelepípedo, con unas dimensiones aproximadas de 15x5x5; la medida de las mismas ha sido realizada con una precisión de  $\pm 1\%$ . El número total de muestras medidas, para la catalogación de las características del material no tratado ha sido de 44. Paralelamente, para evaluar las variaciones que inducen los diferentes tratamientos el número utilizado ha sido de 4 muestras por cada tratamiento. Como es lógico, el seguimiento de estas variaciones ha estado precedido por la medida de las probetas no tratadas, y posteriormente a la impregnación de las mismas, se han evaluado los posibles cambios.

El método de aplicación de los diferentes productos, ha sido mediante impregnación a pincel (descrito en el capítulo número II). Igualmente, las condiciones de secado de las probetas tratadas son las mismas que se describen en el capítulo general de metodología (número II).

El equipo de ultrasonidos empleado corresponde al modelo STEINKAMP BP V, cuyas características fundamentales son las siguientes: generador de impulsos de baja potencia, y transductor de emisión y transductor de recepción de alta potencia.

Los transductores empleados tienen forma cilíndrica, siendo la frecuencia empleada de 50 KHz. Como interfase entre los transductores y la roca tratada o no tratada, se han usado dos piezas de un elastómero que ha asegurado un contacto óptimo en todo momento, ello está justificado por varias razones: la primera consiste en asegurar un contacto lo mejor posible

entre la superficie de emisión y de recepción de los transductores, y de la roca; con ello se evitan determinados errores que podrían derivarse de la rugosidad de la piedra. La segunda razón que ha determinado emplear las piezas de goma, frente a cualquier sustancia gelatinosa (tipo silicona), se ha basado en la intencionalidad de no introducir sustancias extrañas en el interior de las probetas tratadas, con lo cual, en caso de tener que repetir las medidas esta gelatina podría alterar los valores de transmisión de ultrasonidos. Igualmente, al usar una gelatina como interfase, el calibrado o tarado del equipo de ultrasonidos no se hace de forma tan precisa como con la banda de goma, cuya cantidad y espesor siempre son constantes; por el contrario, el empleo de gelatinas de silicona, induce que se puedan cometer errores en el calibrado del aparato, dado que no es posible aplicar con fiabilidad siempre la misma cantidad de producto.

El equipo siempre ha sido calibrado, antes de proceder a la medición de las diferentes probetas, para ello se ha utilizado una pieza de PVC, como elemento de tarado. El patrón de tarado que incluye el equipo está ajustado para que las ondas ultrasónicas lo atraviesen en un tiempo de  $10\mu\text{s}$ , en mi caso el calibrado lo he realizado conjuntamente con la interfase de goma que he utilizado posteriormente en las mediciones.

La rutina de trabajo ha consistido en medir de forma directa (figura 10.1), los valores de velocidad de transmisión de ultrasonidos según las tres direcciones ortogonales X, Y, Z, contempladas en el documento 28/86 de la Comisión NORMAL. Dada la forma de la probeta (paralelepípedo), se han efectuado un total de 7 medidas por cada probeta empleada (ver figura número 2), obteniéndose posteriormente el valor medio y la desviación estándar de las mismas, ello ha sido realizado debido a la heterogeneidad que presenta este tipo de material pétreo.

Por lo que respecta a las condiciones termohigrométricas de trabajo, las medidas se han efectuado en un laboratorio cuyos valores de temperatura y humedad relativa son aproximadamente de  $20^{\circ}\text{C}$  y 40 ó 50%, respectivamente.

Para evitar posibles errores en la obtención de las medidas, se ha procurado ejercer siempre la misma presión al aplicar los transductores; en todos los casos ha sido la máxima. Esto ha sido posible, porque el material pétreo utilizado no estaba alterado, y por consiguiente, no ha existido el riesgo de romperlo al ejercer dicha presión.

*Figura 2. Esquema de la rutina de trabajo empleada en la medición de la velocidad de transmisión de pulsos ultrasónicos, en una probeta de biocalcarenita. Obsérvense las posiciones de los transductores, para obtener siete valores según las tres direcciones ortogonales X, Y, Z.*

## 10.3. RESULTADOS

Los resultados que se presentan en este capítulo están enfocados en una doble dirección: valores correspondientes a las características del material no tratado, con lo cual se puede obtener una visión pormenorizada de los rangos de velocidad de transmisión de pulsos ultrasónicos, para este litotipo de biocalcarenita, y valores de incremento de velocidad; consecuencia de la medición efectuada antes de aplicar el producto o tratamiento específico, y su posterior control una vez que el producto ha secado precipitado en el interior de la roca.

El primer aspecto dará una visión aproximada de las características de la roca, cuyos valores se presentan en las tablas correspondientes (números???) y gráficamente en forma de diagramas (figuras ?????). Las gráficas pertenecientes al material no tratado presentan la dispersión de valores de velocidad de transmisión (m/s), y su correspondiente desviación estándar en función del número de muestras empleadas. Por otra parte, se presenta la correlación de valores de velocidad de transmisión de ultrasonidos, frente a la densidad de las distintas probetas empleadas.

El segundo aspecto desarrollado (incrementos de variación en la velocidad de transmisión), se presentará en forma de valores en las tablas (números ???) y en los diagramas de incremento de velocidad del material tratado respecto del no tratado. En la descripción pormenorizada de las incidencias observadas con cada uno de los tratamientos empleados, se anexará el valor medio y la desviación estándar de cada uno de los grupos estudiados, antes del tratamiento y después del mismo; igualmente se presentará el incremento porcentual observado en cada caso.

### MATERIAL NO TRATADO — *micro*

Las características en cuanto a velocidad que presenta la roca no tratada, quedan recogidas en las tablas (????), y en las figuras 10.3 y 10.4. Como se puede observar en las mismas, existe una dispersión importante de valores que se localizan aproximadamente entre 2400 y 3200 m/s (figura 3), configurando una banda de heterogeneidad importante. Con respecto al total de las muestras estudiadas, existe un grupo mayoritario (aproximadamente un 80%), cuyos valores están comprendidos entre 2800 y 3200 m/s. El valor máximo obtenido con este litotipo corresponde a  $3158.6 \pm 211.17$  m/s, por el contrario el mínimo que se ha registrado es de  $2458.7 \pm 186.72$  m/s (tablas ???).

Por otra parte, en la figura número 10.4, se han representado los valores medios de velocidad (m/s), frente a la densidad ( $\text{gr/cm}^3$ ), de cada una de las muestras medidas. En la misma, se observa la tendencia lineal que presenta la correlación de todos estos valores. De igual forma que en la figura anterior, destaca una población de muestras que representa un 80% aproximado del total, con valores comprendidos entre 1.95 y 2.2  $\text{g/cm}^3$ , y entre 2800 y 3200

m/s. El valor medio registrado para toda la serie es de  $2857.47 \pm 131.4$  m/s, y de  $1.96 \pm 0.09$  g/cm<sup>3</sup>.

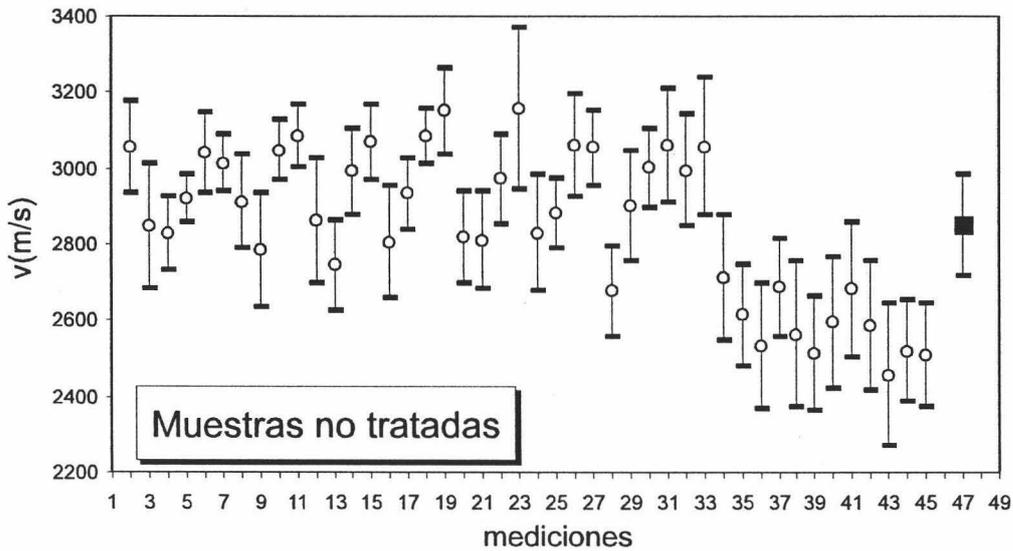


Figura 10.3 Dispersión de valores de transmisión de ondas elásticas (m/s), correspondientes a 60 muestras de biocalcarenita.

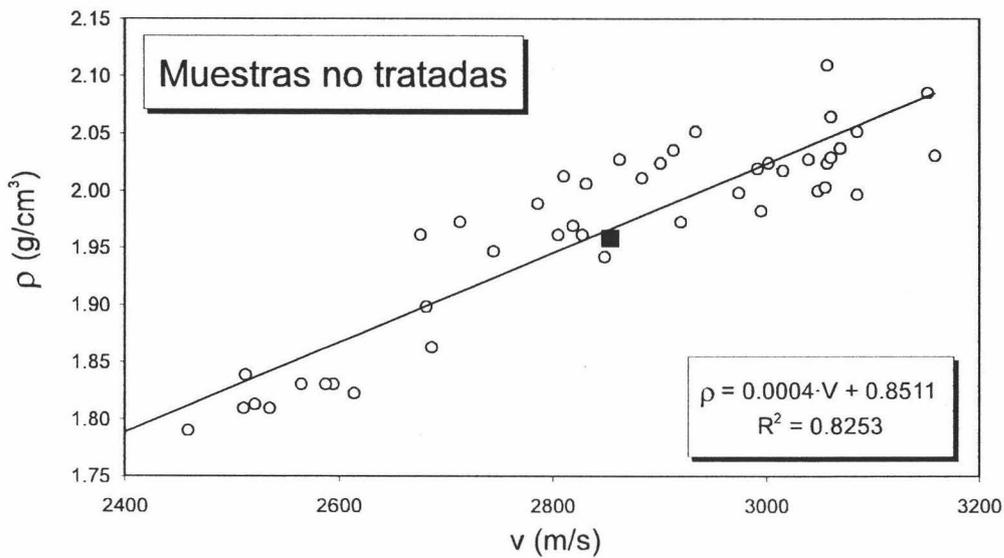


Figura 10.4 Diagrama de correlación entre los valores medios de transmisión de ondas elásticas (m/s) y la densidad de las muestras medidas (gr/cm<sup>3</sup>)

## Tratamiento 1 (Hidróxido de calcio)

Las variaciones en la velocidad de transmisión de ondas sonoras generadas por este tratamiento, no son prácticamente significativas (tabla??). En la figura número 5, se presentan los valores medios de cada probeta y la desviación estándar, antes y después de la aplicación del tratamiento. Como se puede observar las variaciones son mínimas, y prácticamente coincidentes en todas las probetas empleadas en este caso.

En todas las muestras se han registrado incrementos de velocidad de aproximadamente 60 m/s: el valor medio que se ha obtenido para esta serie es de  $2913.21 \pm 111.21$  m/s, en el caso de los valores de las probetas antes de ser tratadas. Una vez efectuado el tratamiento, el valor medio de toda la serie es de  $2979.02 \pm 109.47$ , lo que en términos porcentuales equivaldría a un 2%, aproximadamente. Como se desprende de los datos obtenidos, el incremento de velocidad que se ha conseguido a consecuencia de la aplicación del tratamiento número 1, está comprendido dentro de los límites de error establecidos.

## Tratamiento 2 (Hidróxido de bario)

Prácticamente de forma coincidente al caso anterior el tratamiento a base de hidróxido de bario, no genera cambios sustanciales sobre el material pétreo. Las variaciones observadas (figura número 5), son ligeramente superiores al tratamiento 1. Hay un incremento aproximado de 70 m/s (tabla ??), en cada muestra medida. El valor medio que se ha obtenido con esta serie, es de  $2938.46 \pm 114.09$ , y de  $3019.6 \pm 114.3$  m/s, antes y después de aplicar el tratamiento respectivamente. Este incremento supone un 2.7% respecto del material no tratado, aunque de igual forma que en el tratamiento número 1, el incremento conseguido está dentro de los límites de error establecidos.

## Tratamiento 3 (Wacker OH)

Los incrementos registrados con este tratamiento, son totalmente diferentes a los observados con los dos anteriores. Por lo general la totalidad de las probetas ensayadas sufren incrementos de velocidad aproximados de 400 m/s, respecto del material no tratado (tabla ??). Las variaciones que aparecen reflejadas en el gráfico número 5, ponen de manifiesto la equivalencia de resultados, exceptuando la probeta número 3, cuyo incremento es de casi 600 m/s. En cualquier caso, el valor medio que se ha registrado es de  $2935.28 \pm 114.09$  m/s para el material no tratado, y de  $3358.86 \pm 49.08$  m/s para el material tratado; este incremento supone un valor porcentual de 14.43%.

**ESTUDIO DE CONSOLIDANTES Y PROTECTIVOS PARA RESTAURACION DE MATERIAL PETREO**

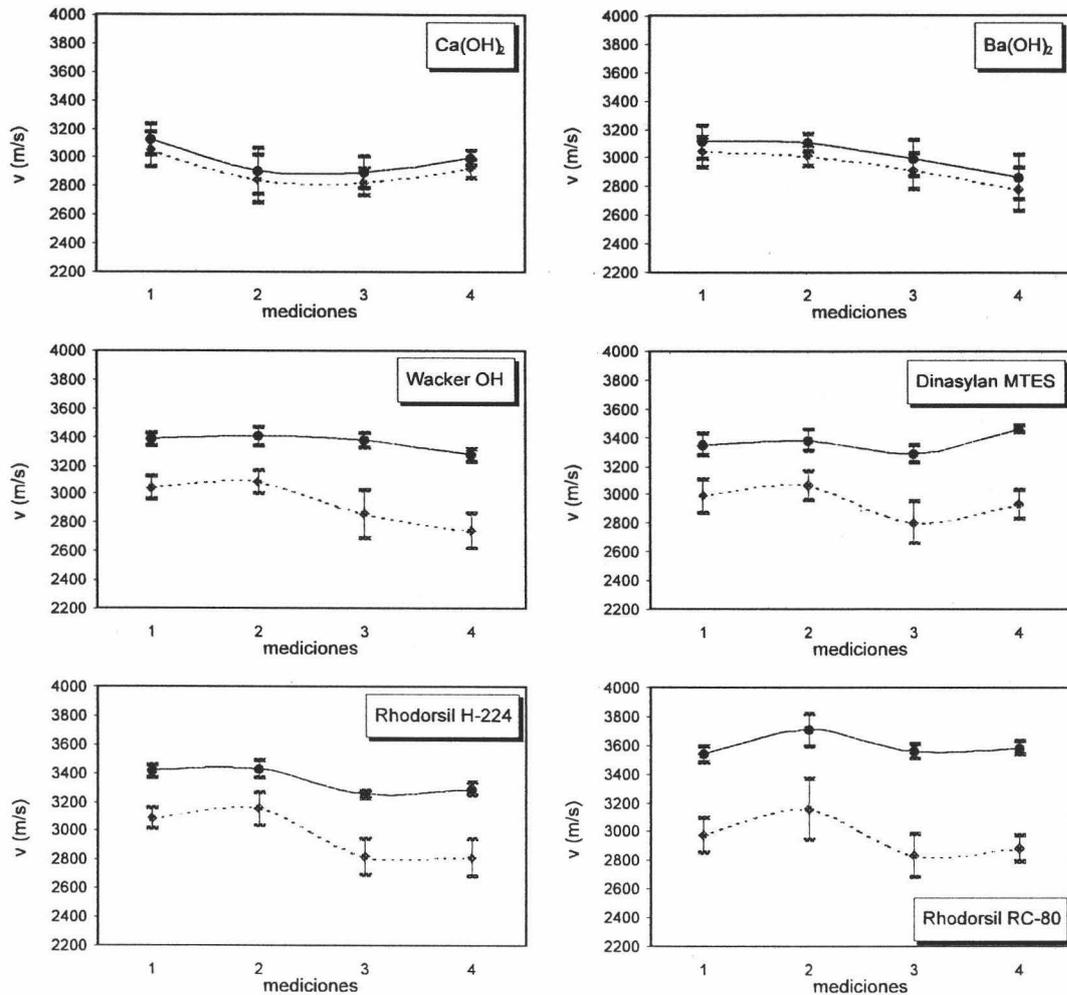


Figura 10.2 Diagrama de variabilidad en la velocidad de transmisión de ondas elásticas en probetas no tratadas y tratadas (la línea discontinua representa los valores de la probeta no tratada, mientras que la continua representa los valores de la probeta tratada)

**Tratamiento 4 (Dinasytan MTES)**

Con este tratamiento, se consiguen unos incrementos muy similares a los constatados en el caso anterior (Wacker OH), cuyos valores aproximados son de 400 m/s (tabla ??). La representación gráfica de dichos valores (figura 5), muestran cómo los incrementos son proporcionales en todas las probetas empleadas para este caso, si bien, en la tercera y cuarta respectivamente existe un incremento ligeramente superior a las dos anteriores.

Los valores medios de la serie son los siguientes:  $2950.15 \pm 114.22$  m/s, correspondiendo al material no tratado, y  $3369.35 \pm 59.79$  m/s para el material tratado con el producto; este incremento representa una ganancia del 14.2%.

### Tratamiento 5 (Rhodorsil H 224)

Las variaciones que se observan con este tipo de tratamiento suponen un incremento de aproximadamente 350 m/s respecto del material no tratado (tabla ???). En la representación gráfica de dichos valores (figura 5), se aprecia la equivalencia tanto en el incremento en m/s que experimentan todas las probetas de la serie, como en la desviación estándar. La variación en cuanto a la velocidad de transmisión de ondas elásticas supone una ganancia del 12.7% en relación al material no tratado. En terminos numéricos este porcentaje equivale a  $3345.77 \pm 43.86$  m/s del material tratado, frente a los  $2967.04 \pm 108.7$  m/s de las probetas no tratadas.

Tabla XX.- Valores medios y desviación estándar de la velocidad de transmisión de ultrasonidos. Tratamiento 1, 2, 3, 4, 5 y 6 (Hidróxido de calcio, hidróxido de bario, Wacker OH, Dinasytan MTES, Rhodorsil H-224, y Rhodorsil RC-80)

N° de muestras por tratamiento: 4		Forma: Paralelepípedos				Dimensiones: 15x5x5 cm.			
Tratamiento 1									
Tratamiento 2									
Muestra	NT		TR		NT		TR		
	media	std	media	std	media	std	media	std	
1	3057.13	122.07	3124.64	114.33	3014.14	106.78	3112.91	115.14	
2	2848.06	162.96	2902.81	157.25	3015.14	73.91	3100.64	60.43	
3	2827.63	96.56	2893.16	112.10	2912.46	124.28	2999.13	124.14	
4	2920.06	63.28	2995.49	54.20	2786.10	151.40	2865.73	157.53	
Tratamiento 3									
Tratamiento 4									
Muestra	NT		TR		NT		TR		
	media	std	media	std	media	std	media	std	
1	3047.97	78.78	3383.53	42.93	2991.93	114.01	3349.47	76.54	
2	3085.47	80.35	3404.86	64.03	3068.99	100.00	3380.44	74.96	
3	2863.20	166.35	3375.34	48.15	2805.89	146.95	3285.94	63.68	
4	2744.49	120.30	3271.74	41.25	2933.80	95.96	3461.57	23.99	
Tratamiento 5									
Tratamiento 6									
Muestra	NT		TR		NT		TR		
	media	std	media	std	media	std	media	std	
1	3086.01	70.76	3415.11	46.83	2973.30	119.00	3533.29	58.87	
2	3152.03	113.39	3428.76	58.19	3158.60	211.17	3706.60	114.30	
3	2819.53	122.10	3251.69	25.84	2831.30	150.78	3560.16	50.13	
4	2810.61	128.57	3287.53	44.58	2883.37	91.82	3581.24	48.39	

### Tratamiento 6 (Rhodorsil RC-80)

Como se puede ver en la figura número 5, hay un incremento muy importante en los valores de transmisión de ondas sonoras. La ganancia aproximada es en todos los de 650 ó 700

m/s con respecto al material no tratado; igualmente la desviación estándar que presentan las probetas no tratadas es ligeramente superior a los casos anteriormente observados (tabla ??). Las modificaciones experimentadas por las probetas tratadas con el consolidante y protectivo Rhodorsil RC-80, son equivalentes en todos los casos medidos. El valor medio del material no tratado para esta serie, es de  $2961.64 \pm 143.19$  m/s, mientras que en el caso de las probetas tratadas es de  $3595.32 \pm 67.92$  m/s, lo que implica un aumento global de casi 700 m/s; dicho aumento implica una ganancia porcentual de 21.39%.

Tabla XX.- Valores medios y desviación estándar de la velocidad de transmisión de ultrasonidos. Tratamiento 7, 8, 9, 10, y 11 (Paraloid B-72, Rhodopas B, Mezcla acril-silicónica, mezcla vinil-silicónica, y mezcla acril-vinil-silicónica)

N° de muestras por tratamiento: 4		Forma: Paralelepípedos				Dimensiones: 15x5x5 cm.			
Tratamiento 7									
Muestra	NT		TR		NT		TR		
	media	std	media	std	media	std	media	std	
1	3061.04	133.44	3397.59	41.96	3001.93	104.56	3281.94	61.34	
2	3055.49	99.64	3362.71	44.55	3061.39	151.75	3350.86	89.95	
3	2676.76	119.22	3095.03	49.13	2995.21	148.20	3384.40	84.96	
4	2900.61	144.43	3420.09	63.91	3057.99	181.23	3326.47	85.59	
Tratamiento 8									
Muestra	NT		TR		NT		TR		
	media	std	media	std	media	std	media	std	
1	2713.56	164.61	3190.31	75.67	2564.86	191.67	3164.36	311.20	
2	2614.04	134.50	3136.81	103.63	2513.90	148.54	2883.96	157.09	
3	2535.29	164.91	2993.63	128.38	2594.77	173.02	3160.01	145.84	
4	2687.39	128.30	3108.43	83.21	2681.90	176.73	2993.16	147.18	
Tratamiento 9									
Muestra	NT		TR		NT		TR		
	media	std	media	std	media	std	media	std	
1	2588.53	170.20	3208.54	97.83					
2	2458.70	186.72	3094.04	130.34					
3	2521.40	132.07	3137.61	112.60					
4	2510.80	136.44	3161.60	109.42					
Tratamiento 10									
Muestra	NT		TR		NT		TR		
	media	std	media	std	media	std	media	std	
1	2588.53	170.20	3208.54	97.83					
2	2458.70	186.72	3094.04	130.34					
3	2521.40	132.07	3137.61	112.60					
4	2510.80	136.44	3161.60	109.42					
Tratamiento 11									
Muestra	NT		TR		NT		TR		
	media	std	media	std	media	std	media	std	
1	2588.53	170.20	3208.54	97.83					
2	2458.70	186.72	3094.04	130.34					
3	2521.40	132.07	3137.61	112.60					
4	2510.80	136.44	3161.60	109.42					

### Tratamiento 7 (Paraloid B-72)

Con la aplicación de este tratamiento se han registrado las siguientes variaciones: un incremento en términos absolutos de aproximadamente 400 m/s en todas las muestras medidas (tabla ??). El posicionamiento gráfico de los valores (figura 6), pone de manifiesto la homogénea ganancia de velocidad experimentada en todas las muestras, si bien, una de ellas experimenta cambios mayores. Los valores medios que se han obtenido son de  $2923.47 \pm 124.18$  m/s en el caso del material no tratado, y de  $3318.85 \pm 49.88$  m/s en el del material tratado; el incremento en términos porcentuales es de 13.52%.

Estos valores son similares a los obtenidos con los tratamientos 3, 4 y 5 (Wacker OH, Dinasytan MTES, y Rhodorsil H 224).

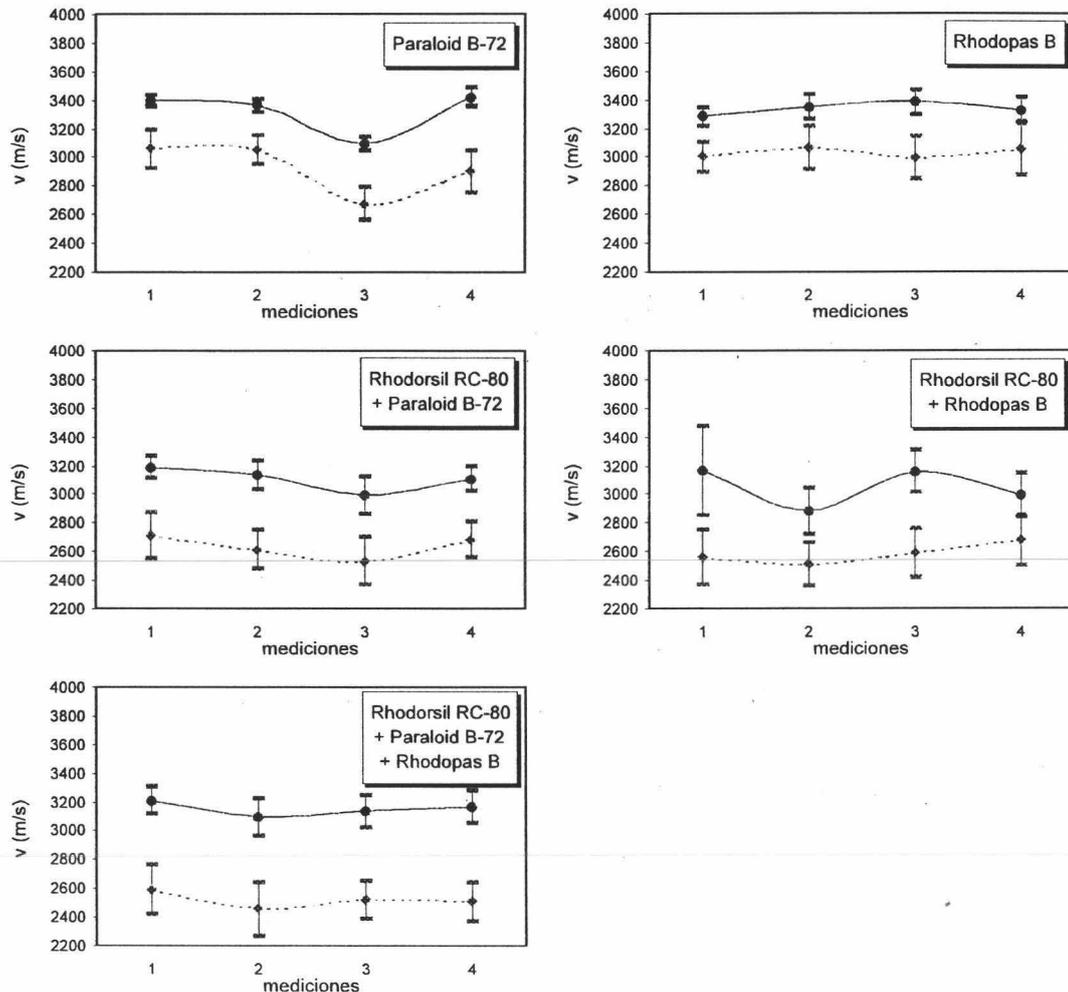


Figura 10.2 Diagrama de variabilidad en la velocidad de transmisión de ondas elásticas en probetas no tratadas y tratadas (la línea discontinua representa los valores de la probeta no tratada, mientras que la continua representa los valores de la probeta tratada)

### Tratamiento 8 (Rhodopas B)

Con la aplicación de este tratamiento se ha observado una disminución de los valores de transmisión de ultrasonidos, con respecto a los tratamientos anteriores. El incremento registrado en este caso es de 250 m/s con respecto al material no tratado (tabla ??);

gráficamente se puede ver cómo hay una atenuación del incremento de velocidad. En cualquier caso, los cambios experimentados por las probetas son proporcionales entre sí. Se ha constatado un incremento porcentual del 10.12%, con respecto al material no tratado; este incremento equivale a la media de  $3029.12 \pm 146.43$  m/s para las probetas no tratadas, y de  $3335.91 \pm 80.46$  m/s para el material tratado.

### **Tratamiento 9 (Rhodorsil RC-80 y Paraloid B-72)**

Con esta mezcla se experimenta un aumento importante respecto a los tratamientos anteriormente vistos (excepto el consolidante protectorio Rhodorsil RC-80). Los valores aproximados de incremento de velocidad son de 500 m/s (tabla ???), como se observa en la representación gráfica (figura 6), de los mismos y su correspondiente desviación estándar, existe una homogeneidad en el incremento de velocidad experimentado por las distintas probetas. El valor medio de la serie es de  $2637.56 \pm 148.08$  m/s para las probetas no tratadas, mientras que para las probetas tratadas este valor es de  $3107.29 \pm 97.72$  m/s; dicho incremento representa un aumento porcentual del 17.8%.

### **Tratamiento 10 (Rhodorsil RC-80 y Rhodopas B)Paraloid B-72)**

Los incrementos constatados con este tratamiento son muy similares a los observados con el producto anterior (mezcla acril-silicónica). Hay unos incrementos aproximados de 500 m/s (tabla ??) en todas las probetas medidas; igualmente, la desviación estándar en cada una de ellas es elevada. La ganancia de velocidad de transmisión de ultrasonidos es también muy homogénea (figura 6). El valor medio de la serie para las probetas no tratadas es de  $2588.85 \pm 172.49$  m/s; por el contrario en las probetas tratadas este valor se eleva hasta  $3050.37 \pm 190.33$  m/s, lo que supone una ganancia porcentual de 17.82%.

### **Tratamiento 11 (Rhodorsil RC-80, Paraloid B-72 y Rhodopas B)**

Con este tratamiento los cambios de velocidad observados se acentúan con respecto a las mezclas anteriores. Hay una ganancia de velocidad de aproximadamente 700 m/s en todas las muestras (tabla ??); el posicionamiento gráfico de dichos valores así lo demuestra, aunque la desviación estándar en los dos casos (material no tratado y tratado) es muy elevada (figura 6).

El valor medio que se ha registrado en esta serie es de  $2519.85 \pm 156.35$  m/s para el material no tratado, mientras que en el caso de las probetas tratadas este valor asciende a  $3150.45 \pm 112.55$  m/s. Esta diferencia entre valores representa un incremento porcentual de 25.02%.

## 10.4 DISCUSION Y CONCLUSIONES

Además de una somera identificación de las características del material no tratado, condición indispensable en todos los ensayos realizados en esta memoria de investigación, los resultados persiguen dar una visión de la compactación inducida por los diferentes tratamientos, en términos de mejoría de las propiedades mecánicas de la roca tratada, con lo cual, se puede considerar que en los casos cuya ganancia en la velocidad de transmisión de ultrasonidos sea elevada, el incremento en cuanto a sus propiedades mecánicas debe de estar (teóricamente) en consonancia. Por consiguiente este ensayo debe de evaluar sobre todo, la actuación de los productos como consolidante.

Por lo que respecta a los resultados observados, un primer análisis del material no tratado nos indica la heterogeneidad que posee este tipo de material, con independencia de que en el muestreo realizado se haya seleccionado un mismo litotipo. Los resultados aquí presentados están dentro del rango constatado por otros investigadores, de esta forma el valor medio ( $2857.47 \pm 131.4$  m/s) que he establecido para la serie medida en el contexto de esta memoria de investigación concuerda con los aproximadamente 3000 m/s (Villegas, 1994), y sobre todo con los  $2782 \pm 127$  y  $2750 \pm 71$  m/s aportados por Rodríguez-Navarro (1994). Los valores que he obtenido, estarían a caballo entre los subtipos litológicos "E-1, y E-2", pertenecientes a la cantera de la Escribana (Escúzar-Granada), estudiados por Rodríguez-Navarro (1994). De cualquier forma en ambos trabajos se observa una dispersión importante de valores en todas las muestras medidas.

Los resultados obtenidos parece que no son muy discordantes, si tenemos en cuenta los valores que se consiguen con materiales petreos con características petrofísicas diferentes. En esta línea, Malesani et al. (1987), aporta valores para varias rocas originarias de Italia: mármoles y calizas; la velocidad de éstas varía de 4200 a 5000 m/s en el caso de los mármoles y de 2800 m/s para las calizas. Estas rocas presentan una porosidad variable, aunque en el caso de los mármoles es aproximadamente un 2%. Zezza y Veniale (1988), aportan resultados similares en mármoles y calizas; en un plano más próximo, trabajos como los de Alonso y Suárez (1985), proponen valores aproximados a 2800 m/s a calizas y dolomías:

Otro aspecto relacionado con la evaluación del material pétreo no tratado, se deriva de la relación entre velocidad de transmisión de ultrasonidos y la densidad del material (figura 4). A partir de la correlación de ambos valores, es posible aproximar con cierta fiabilidad el valor de una u otra variable en el contexto de este litotipo; de todas formas para concluir este último aspecto con mayor precisión, sería necesario medir un número mayor de muestras.

En relación a la calidad de los tratamientos en función del incremento experimentado, estos se pueden agrupar según el orden de calidad: tratamientos con baja o nula ganancia de velocidad; tratamientos con incrementos medios y altos, y tratamientos con incrementos elevados. El orden establecido permite concluir los diferentes grados de compactación del material experimentado por la aplicación de los distintos productos, de manera cuallitativa.

El primer grupo lo constituyen los compuestos inorgánicos a base de calcio y de bario. Las variaciones no son importantes, además el incremento es dudoso, dado que la ganancia en m/s observada está comprendida dentro de la banda de error establecida. Como explicación a este comportamiento cabrían varias posibilidades; la primera se refiere a la elevada porosidad del residuo consolidante a base de calcio y de bario, con lo cual la movilidad de las ondas elásticas en este medio se produce de forma más lenta. Esta interpretación guarda relación con el planteamiento lógico de que la velocidad de transmisión de ondas se produce de forma más lenta, cuanto mayor es la porosidad del material (Alonso y Suárez, 1985). El segundo aspecto lo constituye la baja penetrabilidad de estos compuestos, cuyos rangos son de unos pocos milímetros.

Un segundo grupo está constituido por los tratamientos 3, 4, 5, 7, 8, 9 y 10 (Wacker OH, Dinasytan MTES, Rhodorsil H-224, Paraloid B-72, Rhodopas-B, Mezcla acril-silicónica, y Mezcla vinil-silicónica). Todos estos tratamientos experimentan incrementos porcentuales de un 15% aproximado. Como es lógico, el incremento de velocidad es consecuencia del grado de compactación de la roca, una vez que ha sido tratada. El comportamiento del consolidante Wacker OH, parece ser el más lógico, dado que la penetrabilidad de este producto alcanza al menos 2.5 cm de profundidad, con lo cual las probetas de 5x5x15 cm, han sido impregnadas casi totalmente de producto (ver capítulo númeroXV) al aplicar el tratamiento por todas las caras. La discreción del aumento porcentual (14%) constatado con este tratamiento, en comparación con el consolidante Rhodorsil RC-80 (21%), puede radicar en la atenuación de materia activa que se deposita desde las caras exteriores hasta el centro de la probeta, con lo cual la compactación decrece también de forma gradual.

Los casos de los consolidantes acrílico y vinílico permiten inducir que el aumento porcentual de velocidad que generan, cuyos valores son aproximados a los del consolidante Wacker OH, está inducido por la mayor compactación de los productos. En cualquier caso, la penetrabilidad de estos dos tratamientos es menor al anterior, quedando depositados en superficie, aunque la mayor rigidez de los compuestos acrílico y vinílico, determinaría esa similitud en cuanto a incrementos.

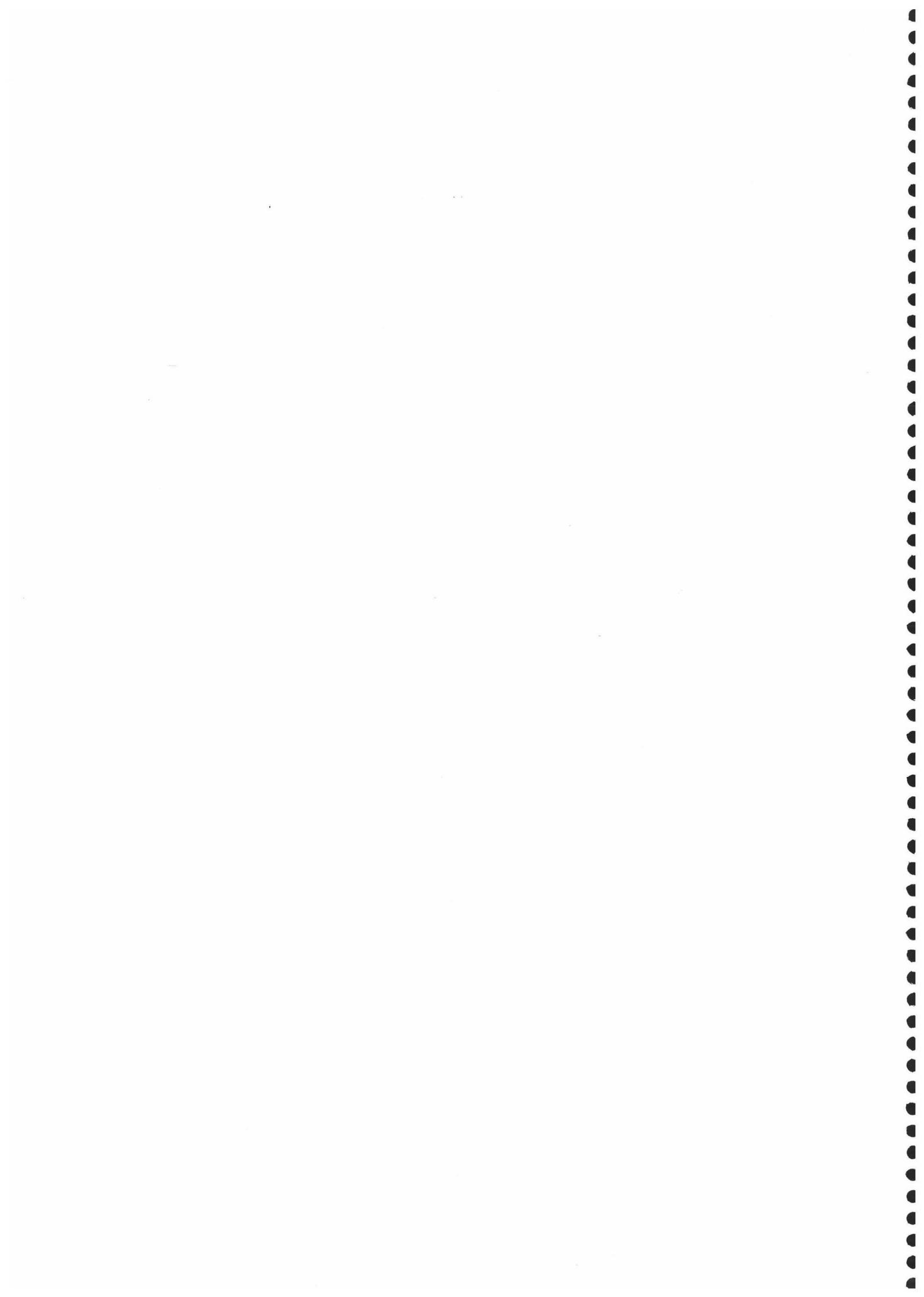
El tratamiento protectorio Rhodorsil H-224, provoca, como se ha visto anteriormente, cambios menores que el tratamiento acrílico. Independientemente que este protectorio posea una mejor penetrabilidad (superior a 3 cm) que el acrílico, la menor rigidez del compuesto una vez polimerizado, cuyo aspecto es ligeramente resinoso condicionada una pero movilidad de las ondas sonoras. Resultados similares a los presentados en este trabajo, son los obtenidos por Galán y Carretero (1994), obtenidos con el protectorio Tegosivín HL, cuyos incrementos oscilan entre 200 y 250 m/s respecto del material no tratado.

El comportamiento del protectorio (Dinasytan MTES), no está en concordancia con las características del producto, dado que la fina película que se deposita sobre los poros y capilares de la roca, no debiera inducir un aumento tan importante como al que se ha constatado. Como posible explicación cabría pensar que las propiedades particulares de la roca no tratada han podido ser la causa de ello; la densidad elevada de las muestras no tratadas,

implicaría una disminución de porosidad, y por tanto el producto ha logrado una compactación aceptable de la roca. No es descartable que se hayan producido errores en la obtención de las medidas, aunque los incrementos observados son proporcionales en todas las muestras.

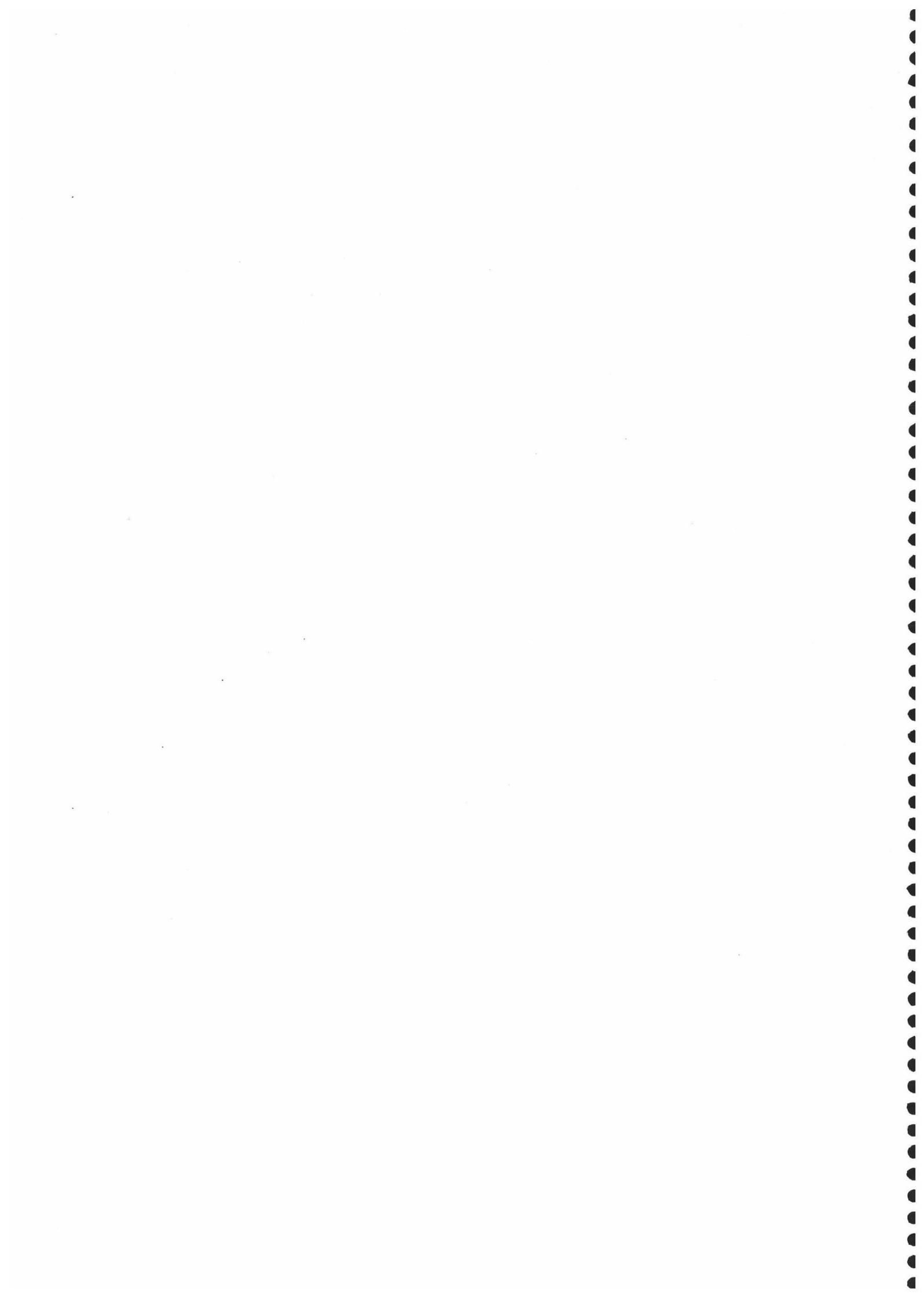
Finalmente las mezclas acril-silicónica y vinil-silicónica, experimentan incrementos porcentuales algo mayores que el resto de los tratamientos de este grupo, condición sin duda que en los mismos un componente importante es el producto Rhodorsil RC-80, cuyos valores de incremento en la velocidad de transmisión de ultrasonidos son aproximadamente de un 20%.

El tercer grupo (incrementos muy elevados), está constituido por los tratamientos 6 y 11 (Rhodorsil RC-80 y mezcla acril-vinil-silicónica), cuyos valores porcentuales de incremento de velocidad son 21 y 25% respectivamente. El primer caso estaría condicionado por la gran penetrabilidad que posee este producto (ver capítulo número XV), además de poseer unas propiedades consolidantes y protectivas importantes. El segundo tratamiento (mezcla acril-vinil-silicónica), genera unos incrementos más importantes que el anterior, cuando lo lógico sería que la adición de resinas acrílica y vinílica a la mezcla atenuara este incremento, puede estar condicionado por la densidad de las muestras utilizadas. A partir de esto, se deduce que la porosidad de las probetas no tratadas es mayor que otro tipo de muestras, consiguiéndose con ello una mejor penetrabilidad de la mezcla empleada, y por tanto, la cantidad de materia activa depositada en el interior de la roca ha sido mayor.





# **11 COMPRESION UNIAXIAL**



# 11. COMPRESION UNIAXIAL

## 11.1. INTRODUCCION

Con la realización de este ensayo se pretende evaluar la resistencia ante esfuerzos de compresión, que pueda soportar la roca biocalcarenita de las canteras de Escúzar sin ningún tratamiento conservativo, y en qué medida puede verse modificada dicha resistencia una vez han sido aplicados los productos estudiados en esta memoria. Para evaluar estos comportamientos, las probetas objeto de estudio, son sometidas a un esfuerzo constante mediante la aplicación de una carga ejercida por una prensa hidráulica, hasta su rotura.

La finalidad que se pretende es sencillamente obtener una serie de parámetros físicos tanto de las muestras no tratadas, como de las tratadas; concretamente, la resistencia a compresión y módulo de elasticidad tangente (MPa). Se pretende en definitiva cuantificar si se producen mejorías en cuanto al aumento de resistencia a la compresión, y si estos tratamientos dotan al material de una mayor elasticidad, o por el contrario, pueda haber una disminución de la misma, independientemente de que le otorguen una mayor resistencia a compresión.

Los fundamentos físico teóricos de este ensayo son los siguientes: la resistencia a la compresión uniaxial (longitudinal) se realiza mediante una prensa que registra el esfuerzo compresor aplicado sobre una probeta de material en una dirección del espacio, y la

deformación lineal inducida. El esfuerzo es igual a la fuerza aplicada por sección o superficie según la siguiente ecuación:

$$\sigma_1 = \frac{F_1}{S} \quad (1)$$

donde  $F_1$  es la fuerza aplicada longitudinalmente (expresada en newtons, dinas o kilogramos-fuerza) y  $S$  es la sección de la probeta (expresada en  $\text{cm}^2$  o  $\text{m}^2$ ), por lo que el resultado final se expresa en  $\text{N/m}^2$ ,  $\text{dinas/cm}^2$  o  $\text{kg/m}^2$ .

La deformación lineal es igual al cambio de longitud experimentado por la longitud original de la probeta, calculándose a partir de la ecuación:

$$\varepsilon_1 = \frac{l_1 - l_0}{l_0} = \frac{\Delta l}{l_0} \quad (2)$$

donde  $l_0$  es la longitud original y  $l_1$  es la longitud final, expresadas en m, cm, o mm.

La deformación inducida sobre un cuerpo debida a la acción de un campo de fuerzas exteriores puede ser elástica o plástica. La deformación es elástica cuando el cuerpo recupera su forma y volumen iniciales una vez finalizada la acción de las fuerzas externas. Si la deformación permanece, una vez que ha terminado la aplicación de fuerzas, se denomina plástica. Estos dos factores están determinados por la naturaleza del material, de la temperatura, y del grado de deformación al que ha sido sometido.

Como se comentó anteriormente, para estudiar el comportamiento mecánico de los materiales, se somete a los mismos a esfuerzos progresivos, registrando de forma paralela la deformación resultante. Estos datos se expresan en diagramas esfuerzo-deformación como el que ilustra la figura número 1. En la misma se puede observar un primer tramo de la curva donde el esfuerzo es directamente proporcional a la deformación. Este comportamiento constituye la ley de Hooke, aplicable a pequeñas deformaciones hasta el denominado límite de proporcionalidad (figura 11.1, punto a). En este tramo los materiales presentan un comportamiento elástico, es decir, si dejamos de aplicar el esfuerzo compresor lentamente, el material recuperará su longitud inicial.

Superado este punto, existe un tramo de la curva donde el comportamiento del material es elástico, aunque no se observe ya una proporcionalidad entre el esfuerzo y la deformación. Este punto está representado en la figura 11.1 como el punto b, y define el límite elástico de un material. Superado este punto, la deformación aumenta de manera alarmante, de tal forma que si se deja de aplicar el esfuerzo compresor lentamente, la curva resultante recorrerá el trayecto representado por línea de puntos (figura 1), hasta llegar al origen donde dicho esfuerzo es cero,

observándose que el material no ha recuperado su longitud original (deformación plástica, punto c).

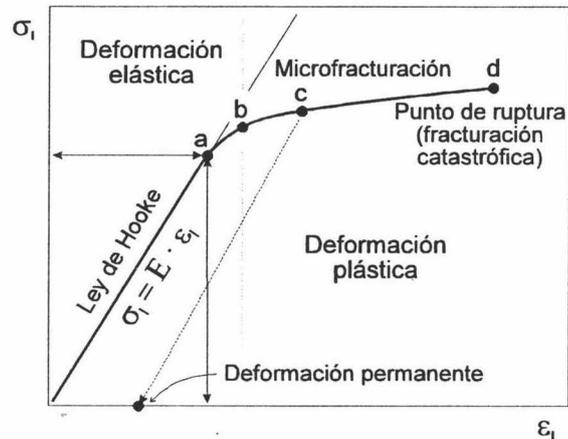


Figura 11.1 Curva esfuerzo-deformación, con ilustración de los tramos elástico y plástico.

A partir del punto c de la curva, se producen fenómenos de microfracturación, y seguidamente (punto d) una fracturación catastrófica de la probeta sometida a los esfuerzos de compresión.

La proporcionalidad entre el esfuerzo y la deformación en el tramo de la ley de Hooke permite definir el módulo de Young ( $E$ ), o módulo de elasticidad tangente. Este módulo es la constante de proporcionalidad, cuyo calculo se realiza a partir de la ecuación:

$$E = \frac{\sigma_1}{\epsilon_1} \quad (3)$$

donde  $E$  presenta las mismas dimensiones que el esfuerzo (MPa). El valor del módulo de elasticidad es característico para distintos materiales, por lo que puede utilizarse para comparar las características mecánicas de los mismos.

Fruto de la utilidad de esta técnica, destacan los trabajos de investigación realizados por: Esbert et al. (1989); Zezza et al. (1989); Wheeler et al. (1992); Atzeni et al. (1992).

## 11.2. MATERIALES Y METODOS

La metodología empleada para la realización de este ensayo se ha regido según la norma (ASTM D3148-86). El número de muestras empleadas han sido 60, distribuidas en grupos de 5 probetas para cada grupo estudiado (1 grupo correspondiente al material no tratado, y 11 para los productos). La forma de las mismas han sido cilindros con unas medidas de 10 cm, y 4 cm de diámetro, estas dimensiones se han ajustado a la relación altura diámetro propuesta por la norma, cuyos valores deben de estar comprendidos entre 2.5 y 3

La obtención de las probetas cilíndricas se ha realizado mediante torneado de paralelepípedos de roca de 15x5x5 cm. El procedimiento ha permitido ajustarse perfectamente a la normativa, de esta forma se han torneado las probetas inicialmente prismáticas en varias fases: una de desbaste, otra pasada de ajuste y por último una muy lenta con altas revoluciones para evitar la aparición de grandes estrías. El torneado de estas probetas ha terminado con el rectificado mediante papel abrasivo de fina granulometría. En todos los casos se han comprobado los diámetros mediante un calibre de precisión, hasta ajustarlas perfectamente; igualmente se ha realizado un rectificado de las bases hasta conseguir que estas sean perfectamente paralelas y perpendiculares al eje, con una rugosidad inferior a 0.025 mm.

Gracias al procedimiento de obtención de probetas, se ha procurado que las generatrices del cilindro esten desprovistas de irregularidades importantes, dentro de una tolerancia establecida de 0.125 mm.

Terminada la fase de preparación se han lavado con agua desionizada, se han secado según el método general descrito en el capítulo 2. De igual forma, tanto la aplicación de los productos y las condiciones de secado y polimerización han sido las mismas que se han descrito en dicho capítulo.

La prensa utilizada en este ensayo, pertenece al Laboratorio de ensayo de materiales de la Escuela Universitaria de Arquitectura Técnica de la Universidad de Granada. Posee unas características de carga (regulables) que oscilan desde 5 MPa/s hasta 2000 MPa/s, ofreciendo un registro continuo de dos parámetros: esfuerzo ( $\text{Kgr/cm}^2$ ) y deformación ( $\text{mm} \cdot 10^{-2}$ ). La velocidad de carga aplicada ha sido de 1 MPa/s, lo cual implica que se ha trabajado dentro de los rangos propuestos por la norma (0.5 y 1.0 MPa/s).

Para la elaboración de los resultados, se han registrado de forma continuada los valores de esfuerzo y deformación de cada probeta, hasta que esta se ha roto (figura 11.2). En consecuencia, los resultados que se han obtenido son: valores de resistencia a la compresión uniaxial (MPa), curvas esfuerzo deformación y modulo elástico (MPa), para cada una de las probetas ensayadas.

Los errores que pueden darse en este ensayo, son fundamentalmente los derivados de la incorrecta colocación de la probeta en la prensa, con lo cual la carga ejercida no se reparte

homogeneamente. Esto se ha evitado, cuidando de manera especial este detalle. Igualmente, hay que tener en cuenta un factor muy importante, consistente en la heterogeneidad de las muestras empleadas, lo que conlleva, como se podrá observar en el apartado de resultados, la poca homogeneidad en los mismos. En cualquier caso, con la finalidad de obtener una visión más general, además de los resultados para cada muestra y el análisis de las diferentes curvas de esfuerzo-deformación, se adjuntarán los valores medios de resistencia a la compresión y módulo elástico para cada grupo estudiado.

### 11.3. RESULTADOS

En este apartado se presentan los resultados de resistencia a la compresión uniaxial (RC) y módulo de elasticidad tangente (E), para cada muestra de las estudiadas, y el valor medio y la desviación estándar de los respectivos parámetros para cada grupo estudiado (tablas ?????). Dado que no ha sido posible contruir una curva media en cada grupo, éstas se presentan conjuntamente en los gráficos correspondientes para cada grupo.

Para analizar los resultados obtenidos en este ensayo, se ha tomado como referencia la clasificación de los índices de resistencia en materiales pétreos, realizada por Beniaowski en 1984.

#### Material no tratado

Las características que presentan las probetas estudiadas en este grupo son muy heterogeneas, como corresponde al tipo de roca analizado. Las curvas esfuerzo-deformación que se han obtenido (figura 11.3), confirman lo anteriormente expuesto. Como se puede observar en las mismas, hay una tendencia general caracterizada por un tramo plástico o de acomodo de carga, seguido de un tramo elástico de moderada pendiente, y finalmente (en algunos casos) un tramo plástico muy corto, que precede a la rotura de la probeta. En determinados casos se observa cómo el trazado de la curva no es homogéneo, caracterizándose por un tramo escalonado, que alterna tramos elásticos y tramos plásticos.

Los valores de (Rc) que se han obtenido para este grupo de muestras (tabla ???????), confirman la heterogeneidad de las muestras, siendo el valor medio de esta serie de  $9 \pm 2$  MPa, aproximadamente. Igualmente los módulos elásticos que se han obtenido son muy heterogéneos, siendo el valor medio de  $1879 \pm 446$  MPa; ambos valores corresponden a una roca con poca resistencia mecánica y módulo elástico bajo.

## Tratamiento 1 (Hidróxido de calcio)

Los resultados obtenidos con la aplicación de este producto, son prácticamente coincidentes a los observados con el material no tratado. Las curvas resultantes presentan igualmente un aspecto plasto-elasto-plástico (figura número 11.3), apareciendo también en algunos casos tramos escalonados que determinan la tendencia plasto-elasto-plasto-elasto-plástico. Por el contrario, los valores de resistencia mecánica obtenidos son algo menores que el caso anterior, siendo de  $7\pm 1$  MPa aproximadamente. En cuanto al valor medio que se ha obtenido para el módulo elástico de la serie, es de  $1760\pm 404$  MPa (tabla número ???), valores correspondientes a un material con poca resistencia mecánica y módulo elástico bajo.

Tabla 11.1 Valores de resistencia a la compresión uniaxial ( $R_c$ ) y módulo de elasticidad tangente ( $E$ ), para cada una de las muestras empleadas en cada grupo estudiado, y valores medios y desviación estándar de cada grupo (MPa). Nt (material no tratado); Tratamientos 1, 2 y 3 (Hidróxido de calcio, hidróxido de bario y Wacker OH).

Nº de muestras por grupo: 5

Forma: Cilindros Dimensiones: 10x4 cm

Muestra	Tratamientos							
	NT		Trat. 1		Trat. 2		Trat. 3	
	$R_c$	$E$	$R_c$	$E$	$R_c$	$E$	$R_c$	$E$
1	10.996	1837.513	9.080	2459.322	7.204	1941.034	19.494	5375.423
2	11.760	1632.043	7.780	1684.289	9.838	2171.136	18.293	4192.980
3	5.324	2720.404	9.729	1687.613	11.678	3734.446	13.545	2203.088
4	6.181	1409.548	6.189	1196.343	6.633	1844.520	13.570	4052.044
5	10.910	1795.551	6.530	1774.370	9.549	2849.008	12.839	3830.411
Media	9.03	1879	7.86	1760.4	8.98	2508	15.55	3930.8
Std	2.71	446.8	1.38	404.5	1.84	706.5	2.77	1016.4

## Tratamiento 2 (Hidróxido de bario)

El análisis de las curvas esfuerzo-deformación que se han obtenido tras la aplicación de este tratamiento (figura 3), pone de manifiesto la práctica similitud entre estas y las observadas en los dos casos anteriores. En cualquier caso, se observa que estas muestras presentan una menor resistencia a la compresión uniaxial, puesto que los trazos de las curvas son por lo general algo más cortos que los anteriormente observados (material no tratado y tratamiento 1). Así mismo, parece ser que hay un tramo elástico más amplio que los dos casos anteriores. La configuración de las curvas esfuerzo-deformación corresponderían al tipo plasto-elástico.

En relación al valor medio de resistencia a la compresión, este es de aproximadamente  $8\pm 1$  MPa, ligeramente inferior al del material no tratado. El módulo de elasticidad que se ha obtenido, es sin embargo algo superior, cuyo valor es de  $2508\pm 706$  MPa (tabla número???)

Este incremento supone una mejoría porcentual con respecto al material no tratado, de un 30%. De todos modos, tanto el valor de resistencia a la compresión uniaxial, como el del módulo elástico siguen estando dentro del rango de material poco resistente y módulo elástico bajo.

### Tratamiento 3 (Wacker OH)

Los resultados obtenidos con las probetas tratadas con el consolidante Wacker OH, son sustancialmente diferentes a lo observado hasta ahora. En principio, parece ser que hay un efecto homogeneizador a partir de la aplicación del producto, puesto que el abanico de rangos que se observa en las curvas esfuerzo-deformación (figura número ???) queda bastante acotado, con excepción de una de las muestras estudiadas. La gran mayoría de las probetas analizadas, tienen una mayor resistencia mecánica y una mayor elasticidad con respecto al material no tratado. Con pequeñas variantes, la tipología de las curvas es plasto-elástica, quedando reducido en buena parte el tramo plástico final.

Los valores medios para el grupo tanto de resistencia a la compresión uniaxial ( $R_c$ ), como el módulo de elasticidad ( $E$ ) son los siguientes:  $15 \pm 2$  y  $3930 \pm 1016$  MPa, respectivamente (tabla número ???). Esto induce un incremento porcentual de casi el 70% en cuanto a mejoría de resistencia a la compresión y de un 110% para el módulo elástico. Esta mejoría en cuanto a las propiedades mecánicas no implica que el grupo de muestras tratadas con este producto, deje de corresponder a un material con poca resistencia mecánica y módulo bajo según la clasificación realizada por Bieniawski (1984).

### Tratamiento 4 (Dinasytan MTES)

Las muestras correspondientes a este grupo, vuelven a presentar una deshomogeneidad, aunque algo menor a la observada con las muestras no tratadas. Analizando las curvas esfuerzo-deformación que se han obtenido, podemos observar que las probetas tienen valores similares de resistencia a la compresión que las no tratadas, aunque a diferencia de estas últimas, parece que la elasticidad de las mismas es notablemente mayor. El trazado de las curvas es plasto-elasto-plástico, exceptuando una de ellas cuyo trazo es plasto-elasto-plasto-elástico.

El valor medio de resistencia a la compresión uniaxial en esta serie es de  $10 \pm 2$  MPa, prácticamente coincidente con el de las muestras no tratadas. Por otra parte, el módulo de elasticidad medio es de  $2683 \pm 565$  MPa (tabla número ???), lo que supone un incremento de aproximadamente el 40% con respecto al material no tratado.

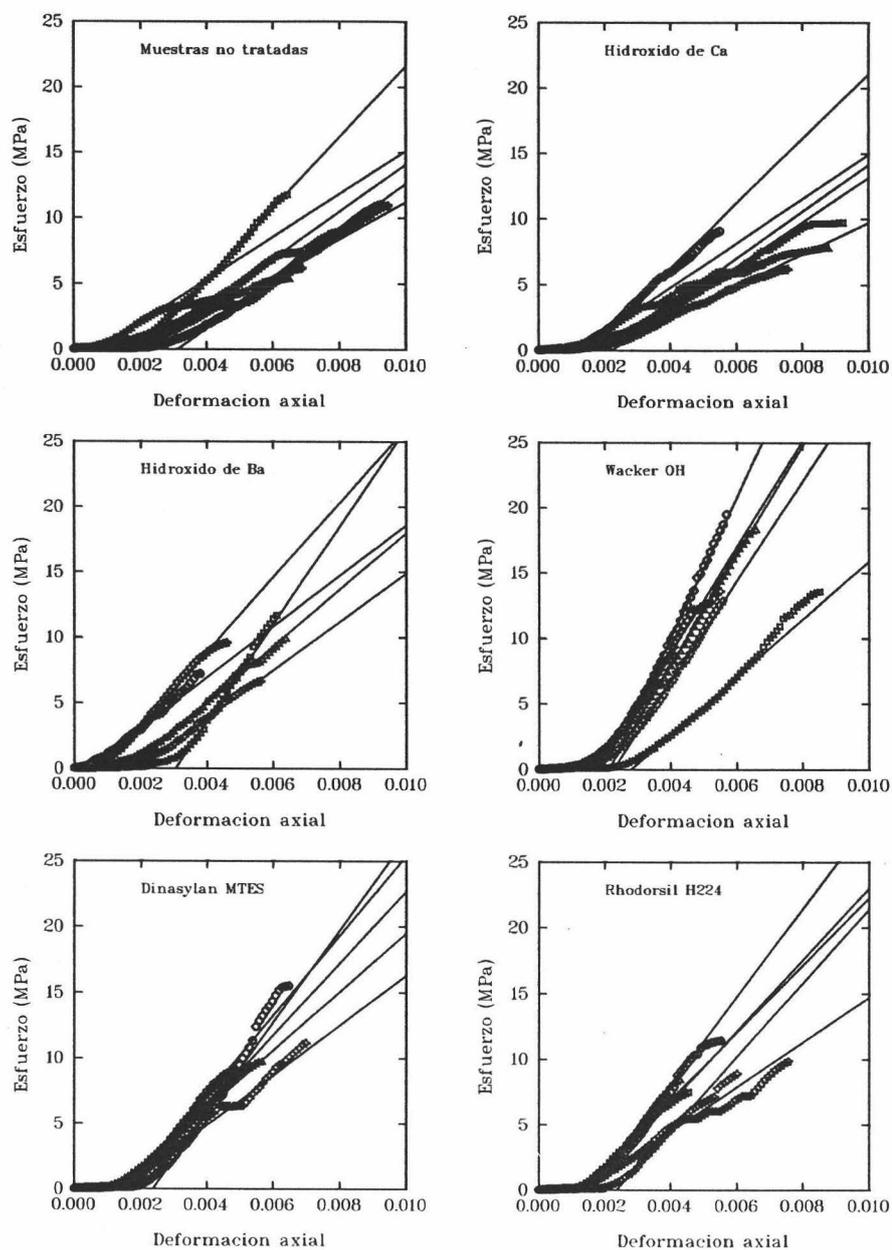


Figura 11.3 Curvas esfuerzo deformación para el material no tratado y tratado con diversos agentes consolidantes y/o protectivos ensayados.

## Tratamiento 5 (Rhodorsil H-224)

Los resultados que se han obtenido con este grupo, muestran a partir de las curvas esfuerzo-deformación (figura número ???) una gran heterogeneidad. Inicialmente, parece ser que la gran mayoría de las muestras poseen una resistencia a compresión similar al material no tratado, aunque por el contrario la pendiente de las curvas indica una mayor elasticidad. La tendencia de éstas es plasto-elasto-plástica, exceptuando una muestra bastante irregular cuyas características son plasto-elasto-plasto-elasto-plasto-elástica.

El valor medio de esta serie en relación a la resistencia a compresión es de  $9 \pm 1$  MPa, prácticamente idéntico al de las muestras no tratadas. Por el contrario el módulo elástico medio es de  $2683 \pm 565$  MPa (tabla número ???); este valor equivale a un incremento aproximado del 30%, en relación al material no tratado.

Tabla 11.2 Valores de resistencia a la compresión uniaxial ( $R_c$ ) y módulo de elasticidad tangente ( $E$ ), para cada una de las muestras empleadas en cada grupo estudiado, y valores medios y desviación estándar de cada grupo (MPa). Tratamientos 4, 5, 6 y 7 (Dinasytan MTES, Rhodorsil H-224, Rhodorsil RC-80 y Paraloid B-72).

Nº de muestras por grupo: 5

Forma: Cilindros Dimensiones: 10x4 cm

Muestra	Tratamientos							
	Trat. 4		Trat. 5		Trat. 6		Trat. 7	
	$R_c$	$E$	$R_c$	$E$	$R_c$	$E$	$R_c$	$E$
1	15.491	3502.626	11.409	2712.813	13.078	3184.184	17.913	3954.845
2	9.681	2739.297	8.400	3335.560	16.287	4778.221	16.115	3741.672
3	8.625	2230.403	7.502	2555.248	16.684	4529.209	13.954	3383.579
4	11.131	1910.056	8.897	2797.206	8.087	3782.770	13.550	2523.913
5	9.081	3034.705	9.806	1701.509	16.507	3692.390	20.262	4149.076
Media	10.80	2683.4	9.20	2560.5	14.13	3993.4	16.36	3550.6
Std	2.49	565.9	1.33	549.7	3.30	581.9	2.51	572.7

## Tratamiento 6 (Rhodorsil RC-80)

Existe una notable mejoría de las características mecánicas de este tipo de muestras (tratadas con Rhodorsil RC-80), en relación al grupo no tratado. A partir de las curvas esfuerzo-deformación (figura número ???), se deduce cómo ha habido una homogeneización de las muestras, cómo han aumentado los valores de resistencia a compresión en todas las muestras, y cómo el módulo de elasticidad de las mismas ha aumentado. El trazado de las curvas es con mayor o menor intensidad plasto-elástico.

Los valores medios de la serie son de  $14 \pm 3$  MPa aproximadamente para resistencia a compresión uniaxial, y de  $3993 \pm 581$  MPa (tabla número ??) para el módulo elástico, lo que

implica ganancias porcentuales de 55 y 112% respectivamente. No obstante, la clasificación de estas muestras según Bieniawski (1984) es de poca resistencia a compresión y módulo elástico bajo.

### **Tratamiento 7 (Paraloid B-72)**

Los mejores resultados correspondientes a resistencia compresión, se han obtenido con la aplicación de el consolidante acrílico Paraloid B-72. En las curvas esfuerzo-deformación, se puede observar cómo la gran mayoría de las probetas estudiadas son muy resistentes (figura número ???). Igualmente, la elasticidad de las mismas parece ser alta, en comparación con la observada para el material no tratado. La tendencia de las curvas es plasto-elasto-plástica, algunas de ellas con tramos plásticos de acomodo inicial de carga muy amplios.

El valor medio de resistencia a compresión uniaxial que se ha calculado para esta serie es de  $16 \pm 2$  MPa (tabla número ???), este incremento respecto al de las muestras no tratadas es de un 80%; mientras que que el correspondiente al módulo de elasticidad medio es de  $3550 \pm 572$  MPa, lo que supone una ganancia porcentual del 90% aproximadamente. Estos valores siguen estando dentro del rango de poca resistencia a compresión y módulo elástico bajo.

### **Tratamiento 8 (Rhodopas B)**

Las muestras pertenecientes a este grupo, presentan a partir de la observación de las curvas esfuerzo-deformación (figura número ???) una menor resistencia a la compresión uniaxial que el caso de la resina acrílica (tratamiento número 7), aunque porcentualmente superior a las características del material no tratado. Igualmente aunque hay un incremento de la elasticidad de las probetas, estos valores parecen inferiores al tratamiento anterior. Así mismo, se observa una reducción importante del tramo plástico inicial de acomodo de carga, configurando no obstante, una curva tipo plasto-elasto-plástica.

En relación al valor medio de resistencia a compresión, este ha sido  $13 \pm 2$  MPa, mientras que el correspondiente al módulo de elasticidad es de  $3149 \pm 845$  MPa (tabla número ??). Estos valores suponen un incremento porcentual con respecto al material no tratado de casi un 50% en el primer caso y de un 70% en el segundo. La clasificación de estos materiales según Bieniawski, es idéntica al caso anterior.

### **Tratamiento 9 (Rhodorsil RC-80 y Paraloid B-72)**

Las muestras tratadas con la mezcla acril-silicónica están caracterizadas por una cierta homogeneidad, exceptuando una de las muestras. A partir de la representación gráfica de los valores esfuerzo-deformación (figura número ??), se observa una resistencia a compresión y una elasticidad similar al caso anterior. Aparece de nuevo una reducción del tramo plástico

inicial, respondiendo en cualquier caso la tipología de las curvas a un trazado plasto-elasto-plástico. Hay que destacar que alguna de las muestras analizadas, presenta escalones del tipo plasto-elasto-plasto-elástico.

Los valores medios de esta serie son los siguientes:  $14 \pm 1$  MPa (tabla número ???) para resistencia a compresión uniaxial, suponiendo este valor un incremento del 62% aproximadamente con respecto al material no tratado, y de  $3152 \pm 551$  MPa para el módulo de elasticidad medio de esta serie. Este último valor representa un incremento porcentual del 70% aproximadamente.

*Tabla XX.- Valores de resistencia a la compresión uniaxial (Rc) y módulo de elasticidad tangente (E), para cada una de las muestras empleadas en cada grupo estudiado, y valores medios y desviación estándar de cada grupo (MPa). Tratamientos 8, 9, 10 y 11 (Rhodopas B, Mezcla acril-silicónica, mezcla vinyl-silicónica y mezcla acril-vinil-silicónica).*

Nº de muestras por grupo: 5

Forma: Cilindros Dimensiones: 10x4 cm

Muestra	Tratamientos							
	Trat. 8		Trat. 9		Trat. 10		Trat. 11	
	Rc	E	Rc	E	Rc	E	Rc	E
1	12.386	2110.660	15.697	2859.381	19.328	4295.081	13.679	3771.865
2	17.252	4678.411	16.824	3401.933	7.761	3092.126	15.400	2729.117
3	11.120	3214.317	14.718	3463.840	13.604	3787.493	16.748	4473.436
4	14.643	2870.495	14.118	3807.421	10.037	3131.446	16.877	3705.964
5	11.025	2872.820	12.165	2231.780	12.547	3499.240	12.889	2901.467
Media	13.29	3149.3	14.70	3152.9	12.66	3561.1	15.12	3516.4
Std	2.37	845.6	1.57	551.7	3.91	446.8	1.60	634.8

### Tratamiento 10 (Rhodorsil RC-80 y Rhodopas B)Paraloid B-72)

Las características de estas muestras son las siguientes: no se observa una gran homogeneidad, puesto que hay diferencias importantes en cuanto a resistencia a la compresión (figura número ?????), mientras que la tendencia general en cuanto a elasticidad es algo más regular. La tendencia de éstas es plasto-elasto plástica, si bien en algunas de ellas hay una disminución notable del tramo de acomodo de carga inicial.

Los valores medios que se han obtenido con la mezcla vinyl-silicónica son  $12 \pm 3$  y de  $3561 \pm 446$  MPa (tabla número ??), respectivamente para la resistencia a compresión y módulo elástico. Estas incrementos suponen aumentos porcentuales del 40 y 90%, en relación al material no tratado.

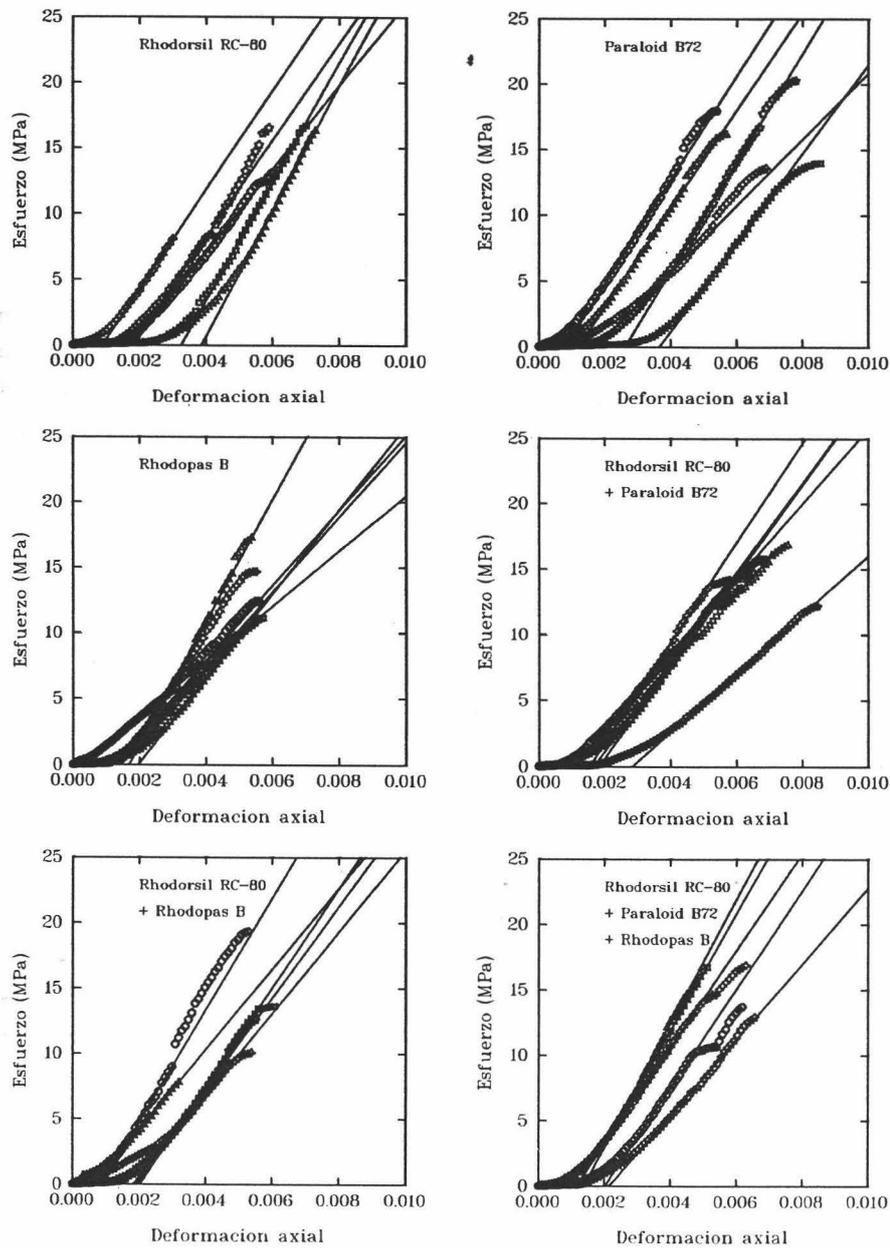


Figura 11. 4 Curvas esfuerzo deformación para el material no tratado y tratado con diversos agentes consolidantes y/o protectivos ensayados.

## Tratamiento 11 (Rhodorsil RC-80, Paraloid B-72 y Rhodopas B)

Los resultados de este grupo, son muy similares a los obtenidos con la mezcla anterior. En la figura número ???, se puede observar que hay una mayor homogeneidad en cuanto a la elasticidad de estas muestras, presentando un tramo inicial plástico moderadamente acentuado. El trazo de las curvas es plasto-elasto-plástico, aunque aparecen en algunas escalones de trazado plástico.

Los valores medios de resistencia a compresión uniaxial y módulo elástico son de  $15 \pm 1$  y de  $3516 \pm 634$  MPa (tabla número ??); estos datos suponen incrementos porcentuales de aproximadamente el 70% en el primer caso y de un 90% en el segundo. De igual forma que todos los grupos analizados, estas muestras estarían englobadas dentro del grupo de materiales poco resistentes con módulo elástico bajo.

## 11. 4. DISCUSION Y CONCLUSIONES

Como se ha podido comprobar en el apartado precedente, las características mecánicas de esta roca son extremadamente bajas. De igual forma, no existe ningún tratamiento que consiga que la roca deje de ser muy poco o poco resistente. Las causas, pueden deberse fundamentalmente a dos aspectos relacionados entre sí: el elevado número de huecos que presenta esta roca (con un elevado porcentaje de macroporos), y la imposibilidad por parte de los tratamientos de rellenar totalmente estos poros.

Estos dos fenómenos condicionan que tratamientos consolidantes, especialmente configurados para ello, no consigan incrementar de forma notable las propiedades de esta roca (resistencia a compresión uniaxial y módulo de elasticidad), puesto que aquellos cuyas características de penetrabilidad son muy buenas no conseguirían rellenar totalmente los macroporos; mientras que los que quedan alojados en los huecos de mayor diámetro, no consiguen penetrar en los capilares, grietas y fisuras de menor tamaño.

Otro aspecto fundamental para entender esto último, consistiría en el método de aplicación empleado. La metodología utilizada, aunque consigue que determinados productos penetren de manera aceptable no asegura que la cantidad de materia activa alojada en el interior de la roca, sea la necesaria como para consolidar suficientemente las probetas. Así mismo, existen gran cantidad de productos que no poseen características consolidantes, es decir, su función es sólo protectora, quedando limitada esta acción a materiales cuya porosidad es más reducida. Finalmente, creo que la razón más importante que pueda explicar el discreto comportamiento de los tratamientos utilizados, está en la propia roca emplada, la cual, además de ser muy débil posee una elevada heterogeneidad.

Independientemente de ello, es posible clasificar la actuación de los diferentes tratamientos en función de su grado de mejoría de las propiedades mecánicas, con respecto a la roca no tratada. Para realizarla, se tendrá en cuenta que los incrementos en resistencia a la compresión uniaxial, y módulo de elasticidad sean lo más altos posible y que exista una proporcionalidad entre ambos.

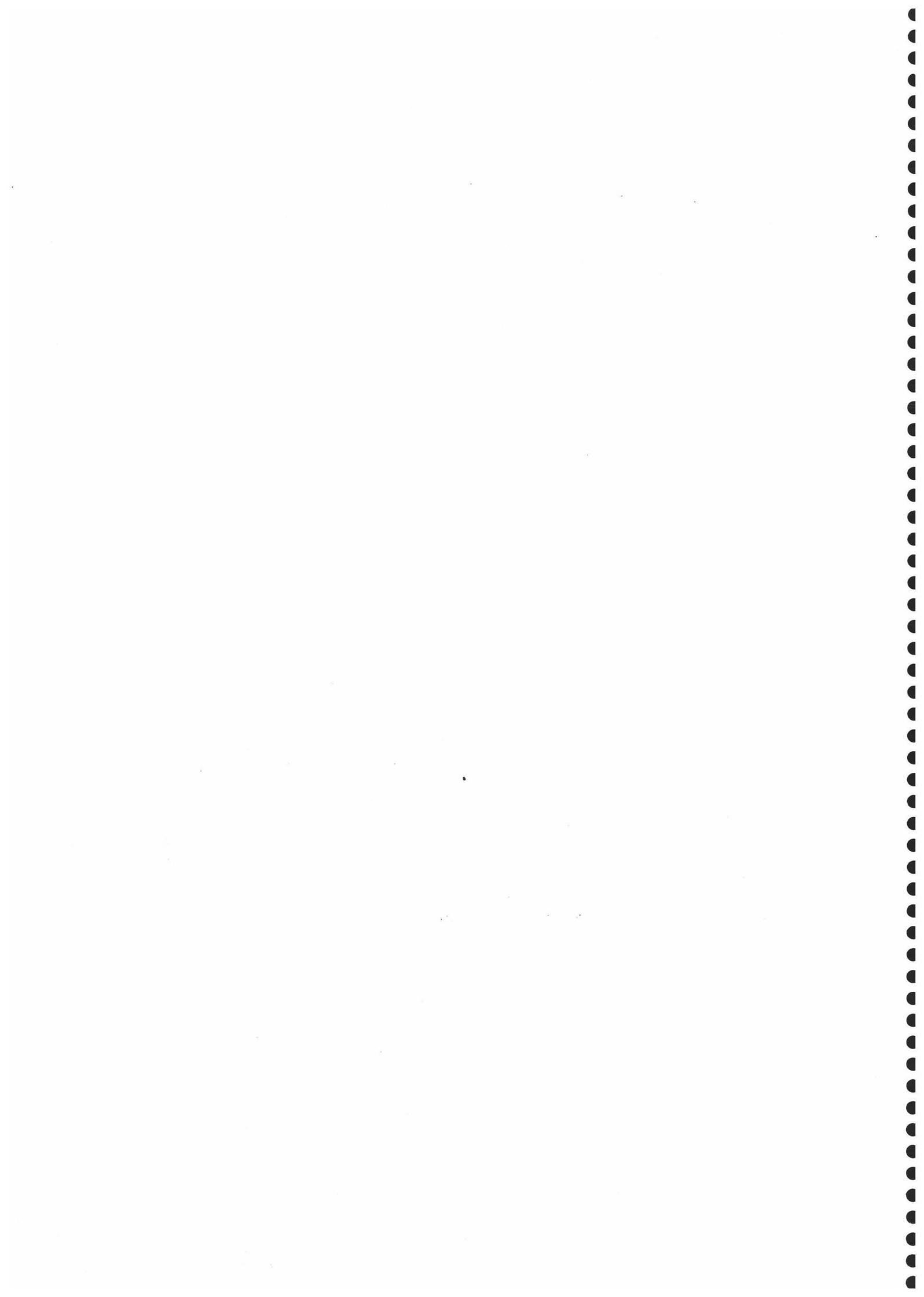
Un primer grupo lo constituirían los tratamientos a base de consolidantes inorgánicos (hidróxido de calcio y de bario), y los silicoorgánicos Dinasytan MTES y Rhodorsil H-224. Por lo que respecta a los dos primeros no se han detectado variaciones importantes, siendo éstas en algunos casos menores al propio material no tratado. Esta tipo de comportamientos parecen totalmente lógicos, si tenemos en cuenta que estos tratamientos no penetran nada. Por otra parte con los productos silicoorgánicos se experimentan mejoría smuy discretas, consecuencia de la baja cantidad de materia activa que se deposita con el producto Dinasilan MTES, y de la probable escasa resistencia mecánica del protectivo Rhodorsil H-224.

Los tratamientos Wacher OH, Rhodorsil RC-80 y Paraloid B-72 se han mostrado como los más eficaces en cuanto a mejoría de propiedades mecánicas. El primero de ellos responde a la lógica de la consolidación: se han rellenado un número importante de huecos, y por consiguiente aumentan de manera notable los valores de resistencia a la compresión y módulo de elasticidad; igualmente ocurre con el consolidante y protectivo Rhodorsil RC-80. Por lo que respecta al consolidante acrílico, su moderada penetrabilidad, y la elevada concentración empleada han permitido que la parte exterior de las probetas quede fuertemente consolidada; esto ha sido suficiente para conseguir unos resultados similares a los obtenidos con los anteriores productos.

Una última consideración atañe al resto de los tratamientos estudiados, cuyos resultados los sitúan en un término intermedio. Destacar que los resultados obtenidos con las mezclas no han sido los esperados, puesto que en teoría deberían de aunar las propiedades consolidantes en un amplio rango de poros.

Esta última consideración pone inequívocamente de manifiesto la desmesurada heterogeneidad que se observa en esta roca, lo que obliga en gran cantidad de ocasiones no poder clasificar correctamente la actuación de los productos de conservación.

## **12 CRISTALIZACION DE SALES**



# 12. CRISTALIZACION DE SALES

## 12.1 INTRODUCCION

Uno de los ensayos de alteración acelerada, realizado en el laboratorio consiste en introducir total o parcialmente muestras de material pétreo en una solución salina altamente agresiva, de manera que al cristalizar dichas sales en el interior de los poros, simulan en cierta forma, los efectos producidos por las sales en un monumento.

Los materiales pétreos empleados en la construcción del patrimonio arquitectónico, pueden sufrir en numerosas ocasiones el efecto disruptivo de la presión de cristalización de sales; sales por lo general presentes en soluciones salinas que han sido movilizadas desde el subsuelo hasta el interior de la roca, gracias al fenómeno de capilaridad.

El experimento que a continuación se desarrolla, intenta simular de forma acelerada el comportamiento que tendrían diferentes materiales pétreos sometidos a este agente degradante, con lo cual, podemos obtener una visión de la durabilidad de cualquier roca empleada en construcción. Igualmente mediante la realización de este ensayo, es posible predecir la durabilidad de determinados tratamientos de conservación, tanto de tipo consolidante como de tipo hidrofugante o protectorio.

En los últimos tiempos, hay una tendencia a cuestionar la representatividad de estos ensayos de envejecimiento acelerado (cristalización de sales, hielo-deshielo, atmósferas contaminantes, cuyo efecto degradante es función de un sólo factor), básicamente porque no son traspolables con la alteración multivariante que se produce en los monumentos expuestos a la intemperie. De cualquier modo, esta técnica permite aportar datos semicuantitativos que ayudan a predecir la durabilidad de materiales pétreos, sometidos o no, a tratamientos de conservación (Arnol y Zehnder, 1989; Rossi-Manaresi y Tucci, 1989; Lewin, 1989; .

La alteración que pueden sufrir las rocas a partir de este ensayo, se fundamenta en la presión de cristalización y de hidratación, que ejercen determinados tipos de sales al introducirse en el sistema capilar de las mismas. Para ello, se trabaja con soluciones saturadas de sales cuya presión de cristalización o de hidratación es muy alta; en esta línea, y después de diversas revisiones sobre el tema, investigadores como Evans (1970), proponen al sulfato sódico decahidratado ( $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ), como la sal cuyos efectos disruptivos representa en mayor medida los observados en el propio monumento.

La base del ensayo radica en introducir una solución salina saturada de  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ , en el interior de la red capilar de la roca mediante la inmersión total o parcial de la probeta en dicha solución. Posteriormente, según recomendación de la RILEM (1985), las probetas son secadas; deshidratándose de forma paralela las sales alojadas en poros y fisuras. Una vez finalizado el secado, las probetas vuelven a ser sumergidas en la solución salina, con lo cual, las sales vuelven a hidratarse. Como se puede deducir, en estos intervalos de tiempo las sales introducidas en la red capilar de la roca, ejercen dos tipos de presiones: una de cristalización (durante la fase de secado), y otra de hidratación (fase de inmersión); esta última está caracterizada por un aumento de volumen importantísimo (400%), lo que motiva su agresividad disruptiva, cuyos efectos visibles pueden ser perfectamente constatados durante la realización del ensayo.

Independientemente de que este ensayo tenga una mayor o menor representatividad, numerosos investigadores lo emplean en la caracterización de materiales pétreos con o sin tratamiento; sirvan como ejemplos los trabajos realizados por: Fratini et al. (1989); Cerreta y Giovannone (1989); Pérez-Ortiz et al. (1994); Navarro et al. (1994), y Alonso et al. (1994).

## **12.2. MATERIALES Y METODOS**

Para la realización de este ensayo se han empleado un total de 48 probetas de 5x5x5cm, de las cuales 4 han sido utilizadas para caracterizar el material no tratado, y las 44 restantes han correspondido a cada uno de los 11 tratamientos de conservación que están siendo estudiados (ver capítulo número 2).

Por lo que respecta a la metodología de aplicación de los tratamientos, esta ha sido realizada según el método general de aplicación de los productos (capítulo número II).

Igualmente, las condiciones de secado y polimerización de los tratamientos han sido las descritas en dicho capítulo.

La metodología de trabajo empleada según la Comisión 25 PEM de la RILEM, ha sido la siguiente (figura 12.1):

Secado de las probetas en una estufa a 110°C, hasta pesada constante. Una vez enfriadas se pesan, siendo posteriormente introducidas en la solución salina. El tiempo estipulado de inmersión es de 4 horas. Posteriormente las probetas se retiran de la cubeta que han estado inmersas, pasando de nuevo a la fase de secado en una estufa a 110°C. El tiempo de secado de las mismas es de 16 horas. Transcurrido este tiempo, las probetas se dejan enfriar durante un tiempo de 4 horas, y posteriormente se pesan.

*Figura 1. Metodología de trabajo seguida, para la realización del ensayo de cristalización de sales por inmersión total de las probetas, según Comisión 25 PEM. RILEM (1980).*

Todas las fases se realizan en un intervalo de tiempo de 24 horas, constituyendo un ciclo. En este intervalo de tiempo se suelen controlar, entre otras cosas, los incrementos de masa antes y después del mismo. Los ciclos se repiten durante un determinado número de veces, concluyendo el ensayo al constatar una pérdida de masa importante, o bien, una vez que se han realizado un importante número de ciclos, las probetas no experimentan cambios significativos de incremento de masa.

La disolución empleada para sumergir las probetas ha sido de  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ , al 14% en agua destilada, siendo sustituida por otra disolución nueva cada 4 ciclos. Igualmente, en el ensayo se han empleado cubetas lo suficientemente amplias como para permitir la total inmersión de las probetas en la solución salina. En el fondo de las mismas, se ha colocado una rejilla de material plástico que ha permitido que las muestras esten elevadas una cierta distancia del fondo de la cubeta; asegurando igualmente que la disolución de  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  circule libremente por todas las caras de las mismas.

Las diferencias de pesada se han realizado con una balanza analítica de precisión. Pudiéndose constatar con la misma variaciones de hasta 0.1 g.

La evaluación de la alterabilidad que induce este ensayo, se puede hacer de varias formas: mediante un control detallado de las alteraciones que aparecen en cada ciclo, es decir, mediante una descriptiva exhaustiva de los fenómenos de alteración observados de forma macroscópica; mediante un seguimiento fotográfico, y sobre todo mediante las variaciones de peso que pueden sufrir las probetas durante el tiempo en función de los ciclos. Esto último se controla gracias a las pesadas que se realizan antes y después de cada ciclo, reflejándose posteriormente de forma gráfica la evolución de las probetas, en un diagrama donde se

representan normalmente en ordenadas el número de ciclos realizados, y en abcisas los incrementos de masa expresados en tantos por ciento.

El cálculo de dichos incrementos se ha efectuado en base a la siguiente ecuación:

$$\Delta M = \frac{M_t - M_0}{M_0} 100 \quad (1)$$

donde  $M_t$ , equivale al peso obtenido después de cada ciclo, y  $M_0$ , equivale el peso seco de la muestra al inicio del ensayo.

El número de ciclos realizado ha estado condicionado por la propia evolución de las muestras estudiadas, sobre todo de las muestras no tratadas, y de aquellas cuyos tratamientos no han presentado un índice óptimo de durabilidad, quedando finalizado el ensayo una vez que se han registrado pérdidas porcentuales del 50% aproximadamente. Para el resto de los tratamientos, cuya evolución en cuanto a pérdida de masa ha sido poco significativa, se ha decidido finalizar el ensayo a los 80 ciclos; este número de ciclos creo que ha sido suficiente, habida cuenta de las mínimas pérdidas porcentuales que se han medido en cada uno de ellos.

En relación a los errores que se pueden dar, parece lógico que al emplear una balanza se puedan cometer errores de pesada, pero sobre todo, me parece más interesante comentar los posibles errores que se pueden derivar durante cada ciclo, dado que el efecto disruptivo de las sales por hidratación es menor, cuanto mayor es la temperatura de la solución empleada (Rodríguez-Navarro, 1994). Para contrarrestar este efecto, se han procurado matener las condiciones de trabajo (temperatura y humedad relativa), lo más homogéneas posibles, siendo el lugar de trabajo un laboratorio cuyos valores aproximados de temperatura pueden ser 20°C y 40% de humedad relativa. En cualquier caso, conviene anotar que este ensayo ha sido realizado durante el periodo estival, con lo cual, es presumible que la temperatura de la solución empleada haya sido en muchos casos superior a 30°C.

## 12.3. RESULTADOS

Como se apuntó en apartados precedentes, los resultados obtenidos en este ensayo son principalmente las diferencias de peso que se han constatado antes y después de cada ciclo, las observaciones macroscópicas y la documentación fotográfica. Por consiguiente, la posterior elaboración de conclusiones tomará como base las variaciones de peso, para determinar la durabilidad del material pétreo no tratado, y la idoneidad de los distintos tratamientos.

Las gráficas que se han representado (figuras 12.2 y 12.3), trazan las diferencias medias de peso para cada grupo respecto del material inalterado (antes de comenzar el ensayo),

obtenidas en función del número de ciclos que se han realizado. Por otra parte, en este apartado se implementan los valores medios de pérdida de peso porcentual (tabla 12.1), y la desviación estándar, obtenidos al finalizar el ensayo en cada uno de los grupos estudiados. Por ello, el número de ciclos que aparece en la misma, representa en qué estadio ha terminado el ensayo.

## Material no tratado

La evolución en el tiempo que se ha observado con el grupo de material no tratado, muestra unas pérdidas porcentuales de peso muy importantes (figura 12.2). En los 3 ó 4 primeros ciclos del ensayo, existe una ganancia mínima de peso, que desaparece posteriormente en los 2 ciclos siguientes. Este incremento positivo se debe al relleno de sales en los huecos de las probetas, cuya cantidad depositada no es lo suficientemente importante para que se constaten pérdidas de peso al hidratarse dichas sales.

A partir del ciclo número 6, se aprecian pérdidas de peso progresivas del orden del 1 ó 2% en cada uno de ellos; esta situación es constante hasta el ciclo número 24. A continuación las pérdidas de peso aumentan de manera importante en cada ciclo (5% aproximadamente), hasta conseguirse pérdidas porcentuales aproximadas al 50% en el ciclo número 30 (tabla ???). Por lo que respecta a la dispersión de valores que se han registrado, ésta es importante a partir del ciclo número 5 ( $\pm 5\%$ ), decreciendo en el ciclo número 20.

Las observaciones macroscópicas que se han registrado comienzan con el relleno de los poros de las probetas empleadas en este grupo, y una ligera pérdida de granos en los primeros ciclos. A partir de este momento, y hasta el final del ensayo las pérdidas de material están asociadas a una fuerte descohesión del material no tratado, observándose un redondeamiento progresivo de las aristas, pérdida de granos en mayor o menor cantidad, aparición de alveolos, pequeñas fisuras, descamación y pérdida de fragmentos de calcarenita (figura??).

## Tratamiento 1 (Hidróxido de calcio)

La evolución en cuanto a pérdida de peso que se observa con las muestras sometidas a este tratamiento, es análoga a la observada con el material no tratado. En un primer momento hay una ganancia mínima de peso (2 ó 3 primeros ciclos), seguida de una disminución porcentual de peso de aproximadamente un 3% en cada ciclo, que llega hasta el ciclo número 10 (figura 12.2). Desde aquí, hasta el ciclo número 23, hay una reducción de la pérdida de masa, con valores del orden del 1% en cada ciclo realizado. De nuevo en este punto el incremento de pérdida se acentúa, hasta conseguirse pérdidas del orden del 50% en el ciclo número 39 (tabla ???). La dispersión de valores es muy importante ( $\pm 15\%$ ), sobre todo en el intervalo comprendido entre los ciclos 10 y 20, decreciendo posteriormente de forma considerable (figura 2).

La observación visual que se ha registrado, está caracterizada por una ausencia de incidencias en los 3 primeros ciclos, seguidamente la pérdida de material comienza por pérdidas de granos y redondeamiento de aristas, seguida de una importante descamación y desprendimiento de fragmentos de material pétreo. Hay que destacar que en los primeros ciclos permanece cubierta de consolidante una zona de la probeta (zonas centrales de las caras), hasta el redondeamiento de la misma, en cuyo caso, el producto ya ha desaparecido totalmente (Lamina XXX).

### **Tratamiento 3 (Hidróxido de bario)**

La evolución en cuanto a pérdida de peso, que han seguido las probetas empleadas en este grupo son las siguientes: débil ganancia de peso en los 4 ó 5 primeros ciclos, seguida de una discreta pérdida de masa en los 15 ó 20 ciclos siguientes (3% aproximadamente). Desde el ciclo número 25 las pérdidas de peso se incrementan, hasta llegar a perder alrededor del 50% en el ciclo número 33 (tabla ??). La dispersión de valores que se observa es especialmente importante desde el ciclo número 10 hasta el 30 ( $\pm 15\%$ ), decreciendo posteriormente.

Como se puede observar, la evolución es muy similar a la ocurrida con el material no tratado, siendo las incidencias macroscópicas constatadas en gran medida coincidentes con el tratamiento anterior (hidróxido de calcio), si bien, el redondeamiento de las aristas es algo menos importante, por lo menos, en los 4 primeros ciclos del ensayo (lámina XX).

### **Tratamiento 3 (Wacker OH)**

Las diferencias de peso que se han observado con este tratamiento (figura 2), han sido las siguientes: aparece una ganancia de peso en los primeros 20 ciclos, esta ganancia de peso es muy pequeña, no excediendo en ningún caso de un 1 %. A partir de este ciclo, las pérdidas de peso comienzan de forma discreta, decreciendo con incrementos de un 1 ó 2%, en cada ciclo. El valor máximo de pérdida de masa que se ha alcanzado es del 40% aproximadamente en el ciclo número 40. Por lo que respecta a la dispersión de valores, existe una homogeneidad aceptable, en cuanto a la pérdida de peso de las distintas probetas, en los primeros 20 ciclos, que aumenta de forma gradual en el intervalo de los 15 ciclos siguientes, disminuyendo finalmente (figura 2).

Con respecto a las observaciones macroscópicas observadas, los cambios constatados en los primeros momentos del ensayo son insignificantes, con mínimas pérdidas de granos de material pétreo, y sobre todo, con un apreciable blanqueamiento de las probetas. Posteriormente, destacan en el momento de pérdida de material la caída de granos, ligero redondeamiento de las aristas y esquinas, pequeños alveolos, y pequeñas fracturas asociadas posteriormente a pérdidas importantes de material pétreo.

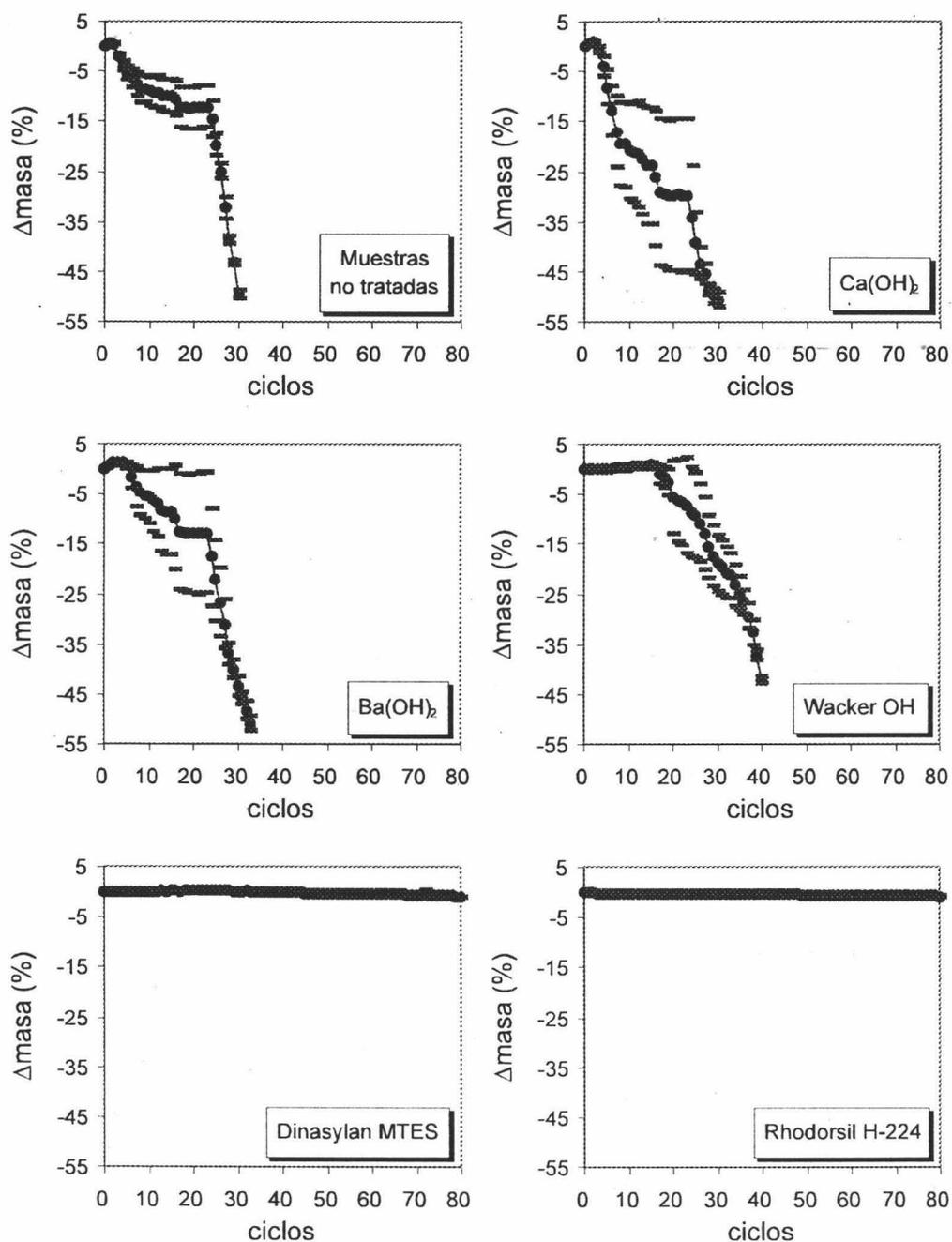


Figura 12.2 Pérdida de peso en función del ciclo de cristalización de sales realizado, con material no tratado y tratado con diversos productos consolidantes y protectivos.

### **Tratamiento 4 (Dinasytan MTES)**

La evolución que presentan las probetas tratadas con este protectivo, es totalmente diferente a la registrada en los cuatro casos anteriores. Como se puede observar en la figura número 2, las pérdidas de peso registradas durante los 80 ciclos a que han sido sometidas estas muestras es insignificante, no superando al final de los mismos una pérdida superior al 1% (tabla ???). Existen durante todo el ensayo una variaciones porcentuales, positivas y negativas muy pequeñas que pueden deberse a la mayor o menor cantidad de sales depositadas en la superficie de las probetas. En todos los casos medidos, la dispersión de valores es prácticamente inapreciable.

Destacar como única incidencia destacable, el ligero blanqueamiento de las caras de las probetas por efecto del depósito de sales.

### **Tratamiento 5 (Rhodorsil H-224)**

Las características de estas probetas una vez sometidas a 80 ciclos, son muy similares a las observadas con el tratamiento anterior (figura 2). Las diferencias de peso no han superado en ningún caso el 1% de pérdida de masa (tabla ??), destacando que en todos los ciclos medidos el incremento ha sido siempre negativo. De igual forma que en el caso anterior (Dinasytan MTES), se ha observado un blanqueamiento moderado en las probetas empleadas, con alguna pérdida esporádica de granos.

### **Tratamiento 6 (Rhodorsil RC-80)**

La evolución de pérdida de peso frente al número de ciclos que se observa con este tratamiento es muy similar a los dos tratamientos anteriormente vistos (figura 3). Las pérdidas de masa son muy pequeñas, siendo el incremento negativo en todos los casos medidos. Los valores finales de pérdida porcentual de peso son de -1.117 al cabo de 80 ciclos (tabla ???). En relación a las observaciones macroscópicas observadas destacan la pérdida esporádica de granos, especialmente de las esquinas de las probetas y un blanqueamiento de las mismas, por efecto de las sales.

### **Tratamiento 7 (Paraloid B-72)**

En relación a este tratamiento los resultados obtenidos muestran un paralelismo importante con el material no tratado y con los tratamientos a base de consolidantes inorgánicos. La evolución en cuanto a ganancia o pérdida porcentual de peso que sigue este producto es la siguiente (figura 3): en los 2 ó 3 primeros ciclos no se aprecian modificaciones de ningún tipo; seguidamente hay una ganancia progresiva de peso (2 ó 3 ciclos más), y a continuación hay una paulatina pérdida de peso con valores aproximados al 2% (ciclo 25).

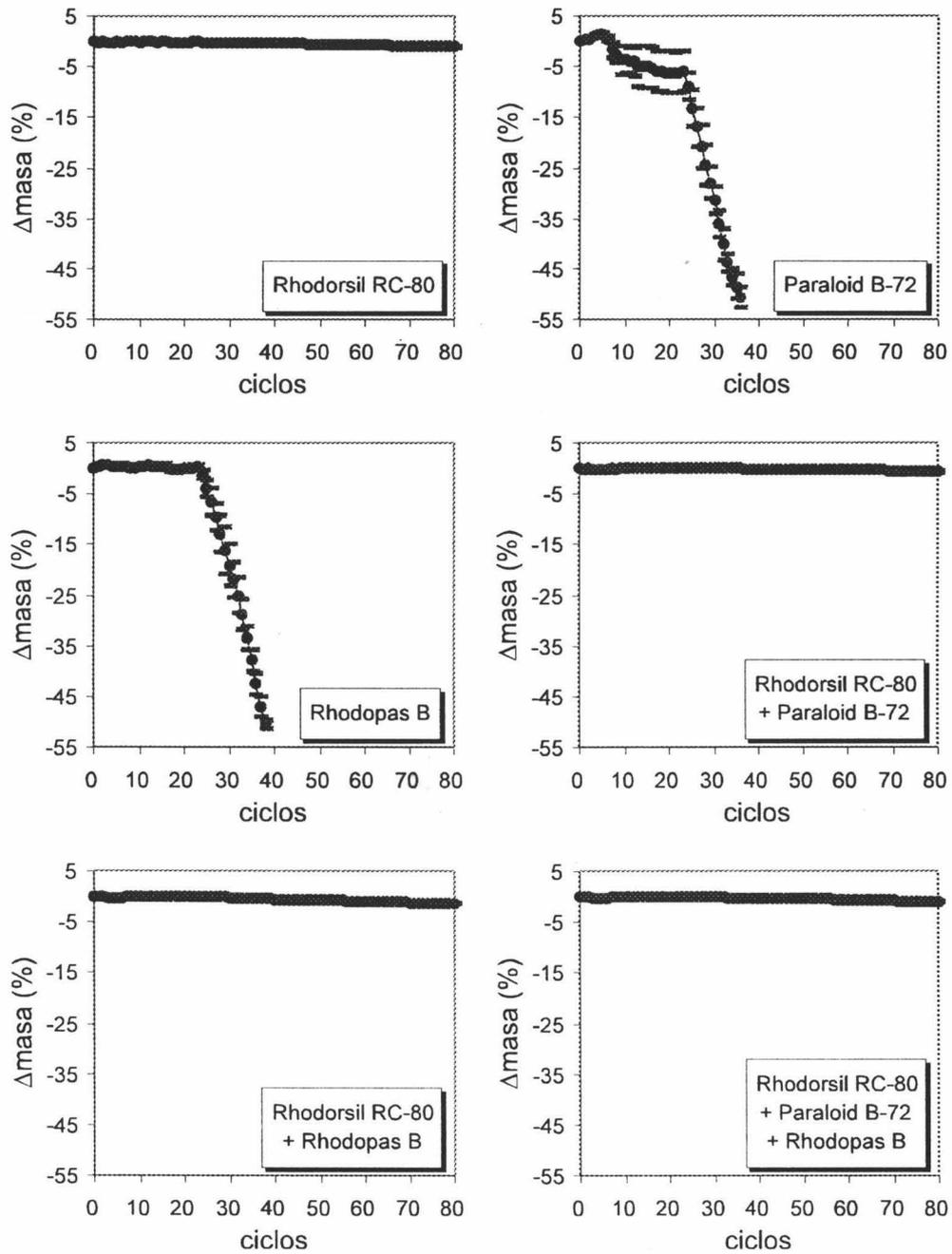


Figura 12.3 Pérdida de peso en función del ciclo de cristalización de sales realizado, con material no tratado y tratado con diversos productos consolidantes y protectivos.

Desde este momento hasta el final del ensayo (ciclo número 36), la pérdida de masa es más elevada y prácticamente constante, consiguiéndose valores finales del 50% (tabla ???). Con respecto a la dispersión de valores que se ha observado, existe una mayor dispersión de los mismos entre los ciclos 10 y 20; a continuación, estos valores decrecen.

Tabla XX.- Valores medios y desviación estándar de la pérdida de masa porcentual, constatados al final del ensayo de cristalización de sales en cada uno de los tratamientos.

Nº de muestras por grupo: 4

Forma de la probetas: cubos de 5x5x5 cm.

Tratamiento	Nº de ciclos	ΔMasa %	
		Media	Std
NT	30	-46.549	0.780
Trat. 1	30	-50.547	1.550
Trat. 2	33	-50.887	1.570
Trat. 3	40	-41.957	0.672
Trat. 4	80	-0.884	0.017
Trat. 5	80	-0.816	0.102
Trat. 6	80	-1.117	0.019
Trat. 7	36	-50.701	2.131
Trat. 8	41	-50.538	0.979
Trat. 9	80	-0.783	0.062
Trat. 10	80	-1.418	0.042
Trat. 11	80	-1.058	0.067

Las observaciones macroscópicas que se han observado comienzan con un blanqueamiento progresivo de la muestra, seguido de un débil abombamiento de algunas zonas de la probeta, especialmente en las aristas. En la fase de pérdida de material (desde el 5º ciclo), la arenización presente en las aristas, permite observar la zona tratada (de unos pocos milímetros), frente a la zona sin producto. Una vez que se han abierto grietas, en la interfase zona tratada-zona no tratada, la solución salina penetra fácilmente hacia el interior, provocando grandes abombamientos de la parte consolidada. Por último, se han observado pérdidas de material mediante escamación, asociadas a grandes fracturas que discurren de forma paralela a la interfase anteriormente citada.

La fase final de pérdida de material muestra un redondeamiento importante de las probetas, sujetas débilmente a una costra tratada de apenas unos pocos milímetros cuya localización queda circunscrita al centro de las muestras (Lámina XXXXX).

### Tratamiento 8 (Rhodopas B)

Los resultados obtenidos con este tratamiento son diferentes al caso anterior (Paraloid B-72). En la gráfica correspondiente (figura 3), se puede observar cómo la pérdida porcentual

de masa es prácticamente insignificante en los primeros 20 ciclos del ensayo. La evolución que se observa en este intervalo, está caracterizada por altibajos positivos y negativos en el incremento de masa. A partir de este ciclo, comienzan a decrecer los valores, observándose una disminución relativa en el peso de la probeta constante, con valores finales de pérdida de peso del 50% en el ciclo número 41. Por lo que respecta la dispersión de valores que se han medido, como queda de manifiesto en la figura número 3, hay una homogeneidad importante en la primera fase del ensayo (20 primeros ciclos), apareciendo posteriormente una dispersión moderada, constante en los ciclos siguientes.

Las observaciones macroscópicas también son diferentes al tratamiento anterior, comenzando por un blanqueamiento de las superficies de las probetas, asociado a una escasa pérdida de material en las aristas y esquinas de las probetas estudiadas. Seguidamente, en la fase de pérdida importante de material, además del redondeamiento progresivo de las esquinas y aristas, se han observado grietas, fisuras y alveolos, unido a desprendimientos de cierta entidad de fragmentos de roca (Lámina XXX).

### **Tratamiento 9 (Rhodorsil RC-80 y Paraloid B-72)**

Con la aplicación de este tratamiento, las pérdidas porcentuales de peso que se han registrado son muy pequeñas. Como se puede observar en la figura número 3, la evolución que se observa, traza prácticamente una línea horizontal, sin llegar a registrarse una pérdida porcentual, al final de los 80 ciclos a los que han sido sometidas las probetas, superior al 1%, respecto de la masa total (tabla ???).

De forma visual, se ha podido constatar exclusivamente un blanqueamiento de las diferentes muestras, y alguna pérdida esporádica de granos en las aristas de las mismas.

### **Tratamiento 10 (Rhodorsil RC-80 y Rhodopas B)Paraloid B-72)**

De igual forma que el tratamiento anterior, estas muestras se ven muy poco afectadas tras la realización de 80 ciclos (figura 3). Las pérdidas de peso son igualmente pequeñas, alcanzándose valores porcentuales negativos de aproximadamente un 1% (tabla ???). La observación macroscópica se repite, destacando el blanqueamiento de las muestras y alguna esporádica pérdida de granos.

### **Tratamiento 11 (Rhodorsil RC-80, Paraloid B-72 y Rhodopas B)**

Las variaciones de peso observadas tras la aplicación de esta mezcla, son similares a los dos casos anteriores, tanto en pérdida porcentual de masa, como en las observaciones

macroscópicas constatadas (figura 3). Los valores de incremento negativo al final del ensayo son de un 1% aproximadamente, al cabo de 80 ciclos (tabla ??).

## 12.4. DISCUSION Y CONCLUSIONES

A la luz de los resultados obtenidos es factible agrupar la durabilidad de los diferentes tratamientos, en función de la resistencia que han presentado en este ensayo. En esta línea, es posible diferenciar tres comportamientos diferenciados con respecto a la evolución del material no tratado: tratamientos cuya resistencia es nula; tratamientos con moderada resistencia, y tratamientos altamente resistentes. Independientemente de la representatividad que tenga este ensayo, los resultados puede aportar, al menos de forma cualitativa, conclusiones muy interesantes a la hora de decidirse por un tratamiento u otro.

Antes de comenzar a discutir las incidencias de cada grupo sería conveniente analizar los resultados obtenidos con el material no tratado. En este sentido, la resistencia que presenta esta roca es muy limitada. Resultados similares se han observado en trabajos precedentes (Rodríguez-Navarro, 1994); el paralelismo más claro parece estar en denominado litotipo E3, cuya evolución de pérdida de masa es coincidente al aquí presentado. Los valores de pérdida de peso que se aportan en el citado trabajo de investigación son de aproximadamente un 15%, una vez transcurridos 16 ciclos. Por otra parte, en el desarrollo de esta memoria de investigación ha parecido oportuno continuar con la realización de ciclos, hasta alcanzar valores de pérdida de peso próximos al 50%.

En el trabajo realizado por Villegas (1989), la durabilidad que presenta el material calcarenítico de las canteras de Escúzar es menor, dado que hay una pérdida de peso de casi un 50% al cabo de 10 ciclos. Esta discordancia de resultados puede deberse a las distintas condiciones de trabajo al realizar el ensayo (temperatura y humedad relativa), si bien, estos dos paralelos corroboran la pobre resistencia mecánica de este tipo de roca.

Por lo que respecta a los distintos tratamientos, el primer grupo lo constituirían los tratamientos inorgánicos a base de calcio y bario, y el consolidante acrílico Paraloid B-72. Los dos primeros (hidróxidos de calcio y de bario), no aportan mejoría alguna a las características de la roca no tratada. La solución de  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ , ha penetrado libremente en la estructura porosa de la roca, destruyendola de forma progresiva; consecuencia lógica de la ausencia de hidrorrepelencia que presentan estos dos compuestos.

El producto acrílico Paraloid B-72, tampoco consigue evitar que la solución salina penetre hacia el interior de la roca (dada su baja hidrorrepelencia), con lo cual en pocos ciclos las probetas quedan prácticamente destruidas. Los resultados obtenidos por Marschner en 1978, y por Villegas en 1989, son similares al caso aquí presentado, constatándose pérdidas de un 15% una vez transcurridos 20 ciclos. En definitiva la pobre resistencia que demuestra este tratamiento lo hace poco adecuado, especialmente porque las alteraciones que aparecen a

medida que las sales penetran en las probetas son más catastróficas que cuando no se ha aplicado el producto, independientemente que una vez transcurridos determinado número de ciclos las pérdidas porcentuales de peso sean similares entre ambos casos.

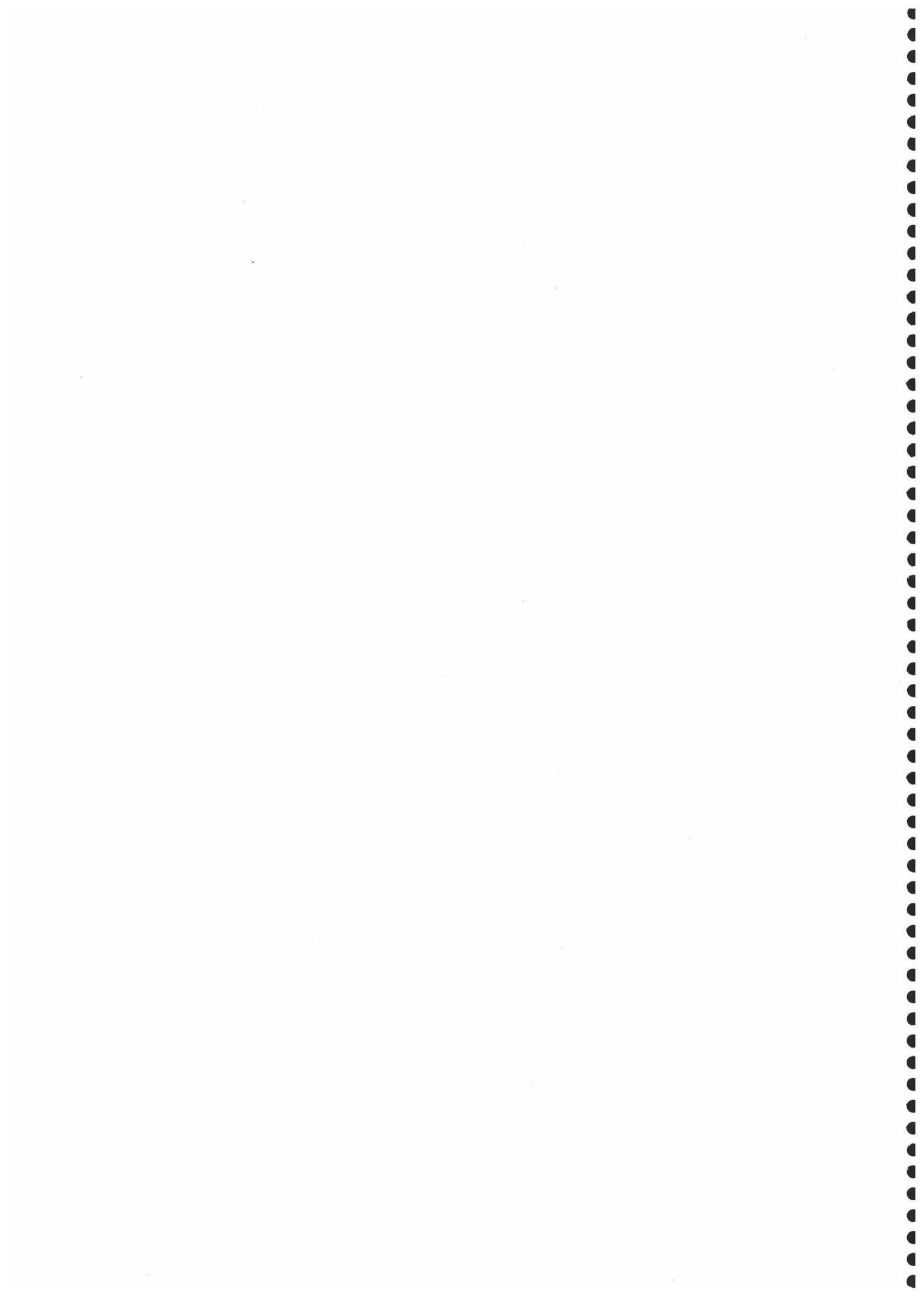
El segundo grupo lo conforman los tratamientos número 3 y 8 (Wacker OH y Rhodopas B). Con respecto al primer tratamiento, la durabilidad media de este compuesto no radica en su hidrorrepelencia, sino en la buena capacidad de compactación que presenta una vez que ha precipitado en el interior de la roca. Por otra parte, al no actuar como hidrófugo la solución salina penetra en la roca, disgregándola progresivamente. Comparando estos resultados con los obtenidos para el material no tratado la resistencia de este tratamiento ante un ensayo tan altamente destructivo, es cuando menos aceptable, aunque estos serían mejores si posteriormente a la aplicación del mismo, se protegieran las superficies con un protector, especialmente porque una vez que la alteración ha comenzado, las pérdidas de material son alarmantes. A modo de conclusión, parece que tras 40 ciclos de envejecimiento acelerado, las probetas quedan prácticamente destruidas (Villegas, 1989. y Galán y Carretero, 1994).

El consolidante vinílico Rhodopas B, presenta unos valores de durabilidad ciertamente sorprendentes, dado que la hidrorrepelencia de este compuesto es menor que la observada con el consolidante acrílico. En cualquier caso, parece probable que la rigidez y la elevada resistencia mecánica de este producto hayan posibilitado que las probetas tratadas aguanten por lo menos 20 ciclos de envejecimiento acelerado, sin sufrir pérdidas importantes. Las pérdidas de material que se han observado, no guardan ningún paralelismo con las constatadas para el caso del tratamiento acrílico (Paraloid B-72), dado que estas últimas se producen con un abombamiento previo de la zona desprendida, cosa que no ocurre en el caso del consolidante vinílico.

El último grupo está formado por los tratamientos restantes, como se ha visto en el apartado de resultados todos ellos resisten de manera excelente un número elevado de ciclos (80), sin pérdidas importantes de material. La explicación radica sobre todo, en las óptimas propiedades hidrorrepelentes de los distintos productos empleados, lo cual impide que la solución salina de  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ , penetre en el interior de la probeta, en el tiempo en que las muestras son sumergidas (4 horas).

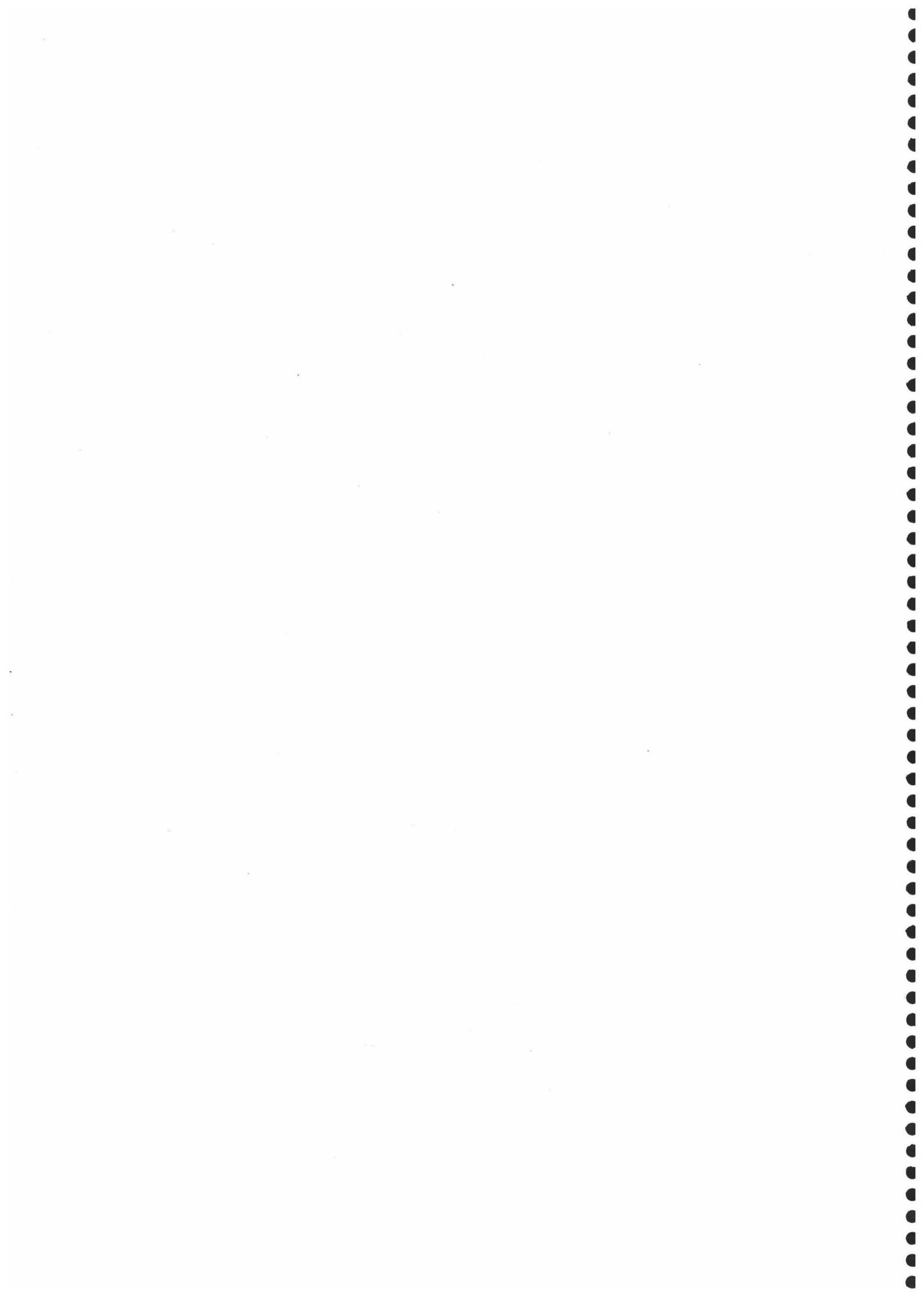
En el trabajo de Villegas (1989), queda de manifiesto el paralelismo entre el compuesto acril-silicónico ARD, y la mezcla acril-silicónica que yo he diseñado. Ambos productos soportan más de 75 ciclos sin que se observen pérdidas de material.

El orden de calidades de mayor a menor sería el siguiente: Mezcla acril-silicónica; Rhodorsil H-224; Dinasytan MTES; Mezcla acril-vinil-silicónica; Rhodorsil RC-80 y Mezcla vinil-silicónica.





## **13 VELOCIDAD DE SECADO**



# 13. VELOCIDAD DE SECADO

## 13.1. INTRODUCCION

El ensayo que a continuación se describe consiste en medir la velocidad de evaporación de los tratamientos, una vez que han sido aplicados sobre las muestras hasta su completa saturación. Los datos obtenidos permiten conocer el tiempo de evaporación de los disolventes empleados en cada caso (bajo unas determinadas condiciones de T, y HR), y el contenido de materia residual, o materia activa, contenida en el sistema poroso de la roca tratada.

Uno de los principales objetivos en los procesos de consolidación, y eventualmente, en algunas intervenciones de protección, consiste en asegurar una suficiente penetrabilidad a los productos empleados para tal fin. Como condición a esta premisa, resulta bastante idoneo mantener en contacto el mayor tiempo posible el producto con la superficie del material pétreo; consiguientemente el conocer la velocidad de evaporación de algunos de estos productos (bajo unos valores concretos de temperatura y humedad relativa), permite adecuar las condiciones para conseguir una óptima penetrabilidad. Este hecho está justificado, si tenemos en cuenta que evaporaciones excesivamente rápidas, provocaran en la gran mayoría de los casos una migración del consolidante o protectivo hacia la superficie (Alcalde et al, 1990)

Igualmente es de interés conocer esta velocidad para controlar determinados mecanismos de polimerización, especialmente en los productos silicoorgánicos. Estos productos están sujetos a este tipo de procesos, con lo cual, una excesiva o rápida evaporación podría desencadenar una incorrecta reacción de polimerización. Otro aspecto cuya importancia es fundamental, consiste en la evaluación del contenido en materia activa, una vez que se ha evaporado todo el disolvente presente en la solución de partida. Por último, me parece muy interesante conocer los tiempos aproximados de precipitación, polimerización y policondensación de los tratamientos aplicados.

Los fundamentos teóricos de este ensayo son bastante simples: una vez que el tratamiento (disolvente y materia activa) ha penetrado en el interior de la piedra, la tensión superficial existente en el sistema líquido-vapor genera por principios cinéticos una difusión del disolvente, y consecuentemente se produce una evaporación del mismo. Como consecuencia de la evaporación del disolvente, se produce una progresiva sobresaturación del soluto consolidante, desencadenándose una precipitación del mismo.

No he podido constatar demasiados trabajos que hayan desarrollado este aspecto, en concreto, el paralelo más claro para haber decidido la realización de este ensayo ha sido el de Furlan y Pancella (1981), y el de Villegas (1989).

## **13.2. MATERIALES Y METODOS**

Con respecto a la normativa empleada, este ensayo ha seguido las especificaciones propuestas por la comisión NORMAL, correspondientes al control y evaluación de la velocidad de secado de materiales previamente saturados en agua (De la Torre, 1994). El siguiente ensayo se ha realizado siguiendo en gran medida las indicaciones propuestas por la recomendación nº 29/88. El número de muestras estudiadas ha sido de 33, cortadas en forma de disco de 4 cm de  $\varnothing$  y 1 cm de espesor. La preparación de las mismas, ha consistido en el corte de secciones transversales de aproximadamente un centímetro, procedentes de cilindros de roca previamente torneados hasta conseguir el diametro indicado. Una vez cortadas se lavaron con agua desionizada, secándose posteriormente hasta conseguir un peso constante (ver capítulo número 2).

En relación al método de aplicación de los tratamientos, se ha utilizado una ligera variante en la metodología general, consistente en sumergir las probetas en las diferentes soluciones, con la finalidad de conseguir una penetrabilidad máxima. De esta forma, he pretendido poder observar el fenómeno de evaporación, durante más tiempo. Previamente las muestras, se saturaron de disolvente para facilitar una posterior mejor penetrabilidad.

Las probetas han estado inmersas en unos recipientes herméticos, un tiempo mínimo de 1 semana. Posteriormente, se sacaron y mediante balanza electrónica de precisión, se midieron las variaciones de peso de las probetas. Durante el proceso las probetas se han mantenido en un

recipiente (deseCADOR) provisto de gel de sílice con indicador, para mantener constante la humedad relativa; las probetas han estado apoyadas en una rejilla de material no oxidable, con malla de 1 cm, de lado (NORMAL 29/88). De igual forma, todo el conjunto (deseCADOR y probetas) han sido colocadas en una estufa a una temperatura constante de 20°C.

Los datos obtenidos han servido para construir las curvas de evaporación. Estas representan la pérdida porcentual de peso (en abcisas) registrada en función del tiempo ( $\sqrt{t}$ ) en el eje de ordenadas. La proyección de los datos corresponde a la media aritmética de todas las probetas medidas en cada tratamiento, con su correspondiente desviación estándar. Los valores representados para cada tiempo, se han obtenido a partir de la siguiente ecuación:

$$\Delta M = \frac{M_t - M_0}{M_0} 100 \quad (1)$$

Donde:  $\Delta M$  es la pérdida de masa en relación al peso total de la muestra (%);  $M_t$  es el peso de la muestra en función del tiempo;  $M_0$  es el peso de la muestra seca.

Finalmente, por lo que respecta a los errores que se pueden cometer en este ensayo, habría que tener en cuenta los posibles fallos cometidos en las pesadas, sobre todo en las dos o tres primeras medidas. Ello es debido a que en estos momentos los productos no han endurecido ni tan siquiera parcialmente, con lo cual, algún resto de producto queda depositado sobre la superficie de la rejilla que soporta la probetas. Otro tipo de errores, como por ejemplo, los propios del aparato de pesada empleado, no creo que sean lo suficientemente significativos como para cambiar el espectro final de resultados.

### 13.3. RESULTADOS

Los resultados obtenidos se presentan de dos formas: por un lado se adjuntan las tablas correspondientes a los valores mínimo, máximo y medio de cada serie medida en cada tratamiento, para cada valor de tiempo; igualmente se incluye la desviación estándar en cada unidad de tiempo registrada. Por otra parte, para poder evaluar su justa dimensión la evaporación de cada uno de los productos, y cómo evoluciona el porcentaje de materia activa hasta llegar a un estadio asintótico, o lo que es igual, hasta la completa polimerización y/o policondensación de los productos, es de incuestionable utilidad la representación gráfica de estos valores.

#### Tratamiento 1 (Hidróxido de calcio)

La evolución que sigue este tratamiento es la siguiente: una vez saturada, se alcanzan valores de ganancia de peso de producto, aproximadamente un 16% sobre el peso total de la probeta, oscilando los mismos entre 15 y 17% (ver tabla número).

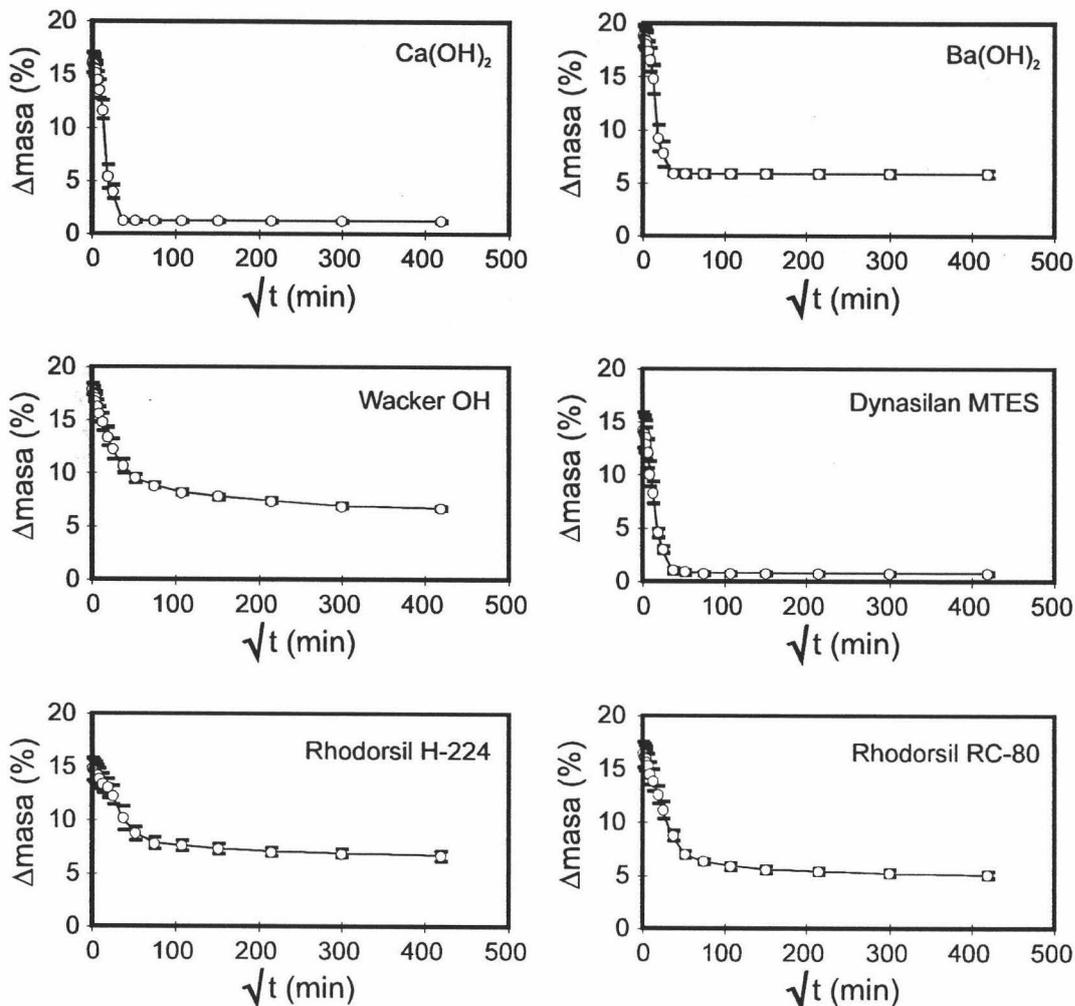


Figura 13.1 Diagramas de pérdida de masa en función del tiempo. Velocidad de secado para muestras tratadas con diferentes productos consolidantes y protectivos

La evaporación de solvente es muy rápida, alcanzándose valores del  $14 \pm 1\%$  a las tres horas del comienzo del ensayo. A las 6 y 12 horas siguientes, el porcentaje se coloca en el  $12 \pm 1\%$  y el  $5 \pm 1\%$ . A partir de las 24 horas, y especialmente a partir de 1 día  $\frac{1}{2}$  desde el comienzo del ensayo, el valor porcentual se hace constante, apareciendo desde este momento hasta el final del ensayo (4 meses), un tramo plano. El resultado en cuanto a materia activa alojada en el interior de la roca es de un  $1.21 \pm 0.07\%$ .

En definitiva la evaporación que presenta este tratamiento en estas condiciones termohigrométricas es muy rápida; el disolvente se ha evaporado casi totalmente a las 24 horas desde el comienzo del ensayo, mientras que el residuo activo o material consolidante que ha

quedado en la roca es mínimo (1% aproximadamente). El aspecto plano del tramo final de la curva pone de manifiesto que no se produce ningún tipo de reacción en el material residual, una vez que ha precipitado.

Tabla 123.1 Velocidad de evaporación, pérdida de masa (% en peso) y residuo activo. Valores mínimo, máximo, medio y desviación estándar en función del tiempo. Tratamientos 1, 2 y 3 (Hidróxido de calcio, hidróxido de bario y Wacker OH).

Nº de muestras por grupo:		3				Forma: Discos				Dimensiones: 4x1 cm.			
T√min	Tratamiento 1				Tratamiento 2				Tratamiento 3				
	min	max	media	std	min	max	media	std	min	max	media	std	
0	14.90	17.32	16.13	0.99	17.64	19.99	18.83	0.96	17.15	18.50	17.88	0.56	
1	14.76	17.04	15.91	0.93	17.49	19.82	18.64	0.95	16.85	18.15	17.58	0.54	
2	14.61	16.73	15.70	0.86	17.34	19.68	18.50	0.96	16.56	17.90	17.32	0.56	
3	14.47	16.49	15.48	0.83	17.09	19.57	18.31	1.02	16.27	17.69	17.09	0.60	
4	14.08	16.17	15.13	0.86	16.89	19.33	18.07	1.00	15.98	17.37	16.78	0.59	
6	13.45	15.54	14.50	0.85	16.33	18.70	17.42	0.98	15.34	16.91	16.27	0.67	
8	12.57	14.67	13.62	0.86	15.42	18.00	16.58	1.07	14.52	16.31	15.57	0.77	
12.64	10.63	12.81	11.70	0.89	13.31	16.46	14.75	1.30	13.69	15.56	14.79	0.80	
18.43	4.42	6.92	5.36	1.11	8.06	11.10	9.25	1.32	12.23	14.32	13.46	0.90	
24.08	3.31	4.82	3.96	0.64	6.79	9.38	7.73	1.18	11.01	13.19	12.27	0.92	
36.05	1.17	1.31	1.26	0.07	5.70	6.27	5.90	0.26	9.84	11.31	10.65	0.61	
52.34	1.12	1.27	1.21	0.07	5.65	6.23	5.86	0.26	8.87	9.96	9.49	0.46	
74.96	1.12	1.27	1.21	0.07	5.65	6.23	5.86	0.26	8.48	9.11	8.81	0.26	
106.67	1.12	1.27	1.21	0.07	5.65	6.23	5.86	0.26	7.79	8.47	8.18	0.29	
151.32	1.12	1.27	1.21	0.07	5.65	6.23	5.86	0.26	7.45	8.01	7.76	0.23	
214.33	1.12	1.27	1.21	0.07	5.65	6.23	5.86	0.26	7.01	7.66	7.37	0.27	
298.56	1.12	1.27	1.21	0.07	5.65	6.23	5.86	0.26	6.58	7.16	6.90	0.24	
418.97	1.12	1.27	1.21	0.07	5.65	6.23	5.86	0.26	6.38	6.95	6.68	0.23	

## Tratamiento 2 (Hidróxido de bario)

Las características de este producto son muy parecidas a las observadas con el de hidróxido de calcio; las probetas una vez han sido saturadas, sitúan sus valores de incremento de peso en un  $18\pm 1\%$ . De igual forma que con el producto anterior, rápidamente hay una importante evaporación, localizándose los valores porcentuales de incremento de peso en un 6% a las 24 horas desde el comienzo del ensayo.

Justamente desde el minuto 36 (en el eje de ordenada), se produce la aparición de un tramo plano, situándose el valor último de incremento de peso en el  $5.86\pm 0.26\%$  (tabla número), desde este momento hasta el final del ensayo. Este valor puede indicar que se ha alojado un residuo muy importante en el interior de la piedra, pero si tenemos en cuenta que el bario es aproximadamente tres veces más pesado que el calcio, el contenido de uno y otro en términos moleculares es prácticamente igual. Como puede observarse, existe un amplio paralelismo entre

ambos tratamientos: una rápida evaporación a 20°C y humedad relativa constante, y un bajo residuo activo alojado en el interior de la roca una vez finalizada la evaporación.

### Tratamiento 3 (Wacker OH)

La evolución que sigue este tratamiento es sustancialmente distinta a los dos productos anteriormente descritos. En primer lugar la evaporación no es tan lenta como la que se ha registrado para los hidróxidos de calcio y de bario, dado que esta se produce en tiempos superiores a los 2 días. En cualquier caso, este producto sufre variaciones porcentuales de peso desde el comienzo hasta el final del ensayo.

A partir de las gráficas (figura número 1) se puede intuir la reacción que ocurre en el interior de la roca, esta reacción es propia de un alcoxisilano como el que se estudia. En un primer momento la evaporación es rápida, con una pendiente más acusada que en los tramos siguientes. El primer tramo por tanto, se situaría desde el comienzo del ensayo hasta los dos días aproximadamente (minuto 50); este tramo coincidiría con la evaporación del etanol. Seguidamente hasta el minuto 150 (figura 1, y tabla número), la pendiente de la curva se vuelve algo más suave (aproximadamente un mes desde el comienzo del ensayo). Este tramo puede corresponder a una pérdida de disolvente, unida al proceso de hidrolización del producto. El último tramo partiría desde este punto hasta el final, correspondiéndose con el proceso de polimerización y la consecuente pérdida de agua.

Al final del ensayo la pérdida de materiales volátiles es mínima, dado que hay unas diferencias entre la penúltima pesada y la última de un 0.2% aproximadamente, situándose el residuo activo en un 7%, sobre el peso total de la muestra. Estos datos permiten concluir parcialmente en una lenta polimerización del producto, que se produce al menos durante varios meses, y que el residuo activo que queda en el interior de la roca es aparentemente suficiente

### Tratamiento 4 (Dinasytan MTES)

Con este producto (alquil-alcoxi-silano), se consigue un incremento de peso de un 14± 1% en los primeros momentos del ensayo; seguidamente hay una fuerte pérdida de disolvente, que se localiza desde el principio del ensayo, hasta aproximadamente 1 día  $\frac{1}{2}$  (figura 1 y tabla número). Los valores porcentuales de incremento de peso que se observan para estos tiempos, son de aproximadamente un 1%. Desde aquí hasta el final del ensayo la curva adopta un aspecto plano, exceptuando una pequeña inflexión localizada en el minuto 50, sin variar prácticamente en nada (1% aproximado de materia activa) los valores porcentuales de pérdida de masa.

Por los resultados que se observan, el producto posee una evaporación muy rápida, de forma que la pérdida de sustancias volátiles se produce en los primeros tiempos del ensayo,

mientras que la cantidad de materia activa que queda alojada en el interior de la piedra es pequeñísima ( $0.81 \pm 0.15\%$ ).

En relación al proceso de polimerización que se puede deducir de la gráfica, parece ser que se ha producido de manera excesivamente rápida. Esto puede ser debido a las condiciones de humedad relativa existentes en el desecador, lo cual ha generado una veloz evaporación del disolvente. Igualmente, la poca presencia de humedad ha debido condicionar una desfavorable hidrólisis, que ha desencadenado en la rápida polimerización.

Tabla 13.2 Velocidad de evaporación, pérdida de masa (% en peso) y residuo activo. Valores mínimo, máximo, medio y desviación estándar en función del tiempo. Tratamientos 4, 5 y 6 (Dinasytan MTES, Rhodorsil H 224 y Rhodorsil RC-80).

N° de muestras por grupo:		3				Forma: Discos				Dimensiones: 4x1 cm.			
T $\sqrt{\text{min}}$	Tratamiento 4				Tratamiento 5				Tratamiento 6				
	min	max	media	std	min	max	media	std	min	max	media	std	
0	12.14	16.13	14.26	1.64	13.88	16.17	14.77	1.00	15.09	17.94	16.37	1.18	
1	11.92	15.84	14.02	1.61	13.74	16.08	14.68	1.01	14.88	17.80	16.16	1.22	
2.23	11.70	15.64	13.80	1.62	13.69	16.00	14.61	1.00	14.80	17.61	16.04	1.17	
3.16	11.40	15.30	13.49	1.60	13.59	15.87	14.52	0.98	14.63	17.42	15.87	1.16	
4.47	10.96	14.62	12.95	1.51	13.50	15.79	14.42	0.99	14.42	17.09	15.60	1.11	
6.32	10.19	13.61	12.06	1.41	13.30	15.58	14.22	0.98	14.17	16.81	15.33	1.10	
8.94	8.54	11.33	10.11	1.16	13.01	15.25	13.93	0.96	13.51	15.93	14.53	1.02	
12.64	6.97	9.30	8.33	0.99	12.52	14.71	13.44	0.93	12.97	15.32	13.94	1.00	
18.43	4.14	5.01	4.54	0.36	12.04	14.25	13.00	0.93	11.80	13.78	12.62	0.84	
24.08	2.53	3.22	2.95	0.30	11.36	13.58	12.34	0.93	10.22	12.19	11.14	0.81	
36.05	0.73	1.31	1.06	0.24	9.17	11.83	10.22	1.16	8.32	9.34	8.73	0.44	
52.34	0.68	1.09	0.86	0.17	8.16	9.62	8.76	0.63	6.63	7.38	6.94	0.32	
74.96	0.68	1.05	0.84	0.15	7.38	8.63	7.87	0.54	6.06	6.73	6.29	0.31	
106.67	0.63	1.05	0.83	0.17	7.18	8.38	7.64	0.52	5.65	6.40	5.93	0.33	
151.32	0.63	1.05	0.83	0.17	6.89	8.08	7.35	0.52	5.28	6.07	5.59	0.35	
214.33	0.63	1.00	0.81	0.15	6.65	7.71	7.07	0.46	5.07	5.89	5.41	0.35	
298.56	0.63	1.00	0.81	0.15	6.55	7.50	6.90	0.43	4.86	5.65	5.20	0.33	
418.97	0.63	1.00	0.81	0.15	6.36	7.37	6.73	0.46	4.78	5.51	5.06	0.32	

Contrariamente a esto, si tenemos en cuenta que el monómero alcoxisilano (tratamiento con tetraetoxisilano Wacker OH) ha estado en las mismas condiciones de temperatura y humedad relativa, observándose no obstante al final del ensayo un espectro totalmente distinto al que tiene este producto, podemos entender esta curva como condicionada por la fuerte volatilidad del disolvente que diluye a este compuesto (etanol), y de la baja materia activa que posee la disolución que se comercializa.

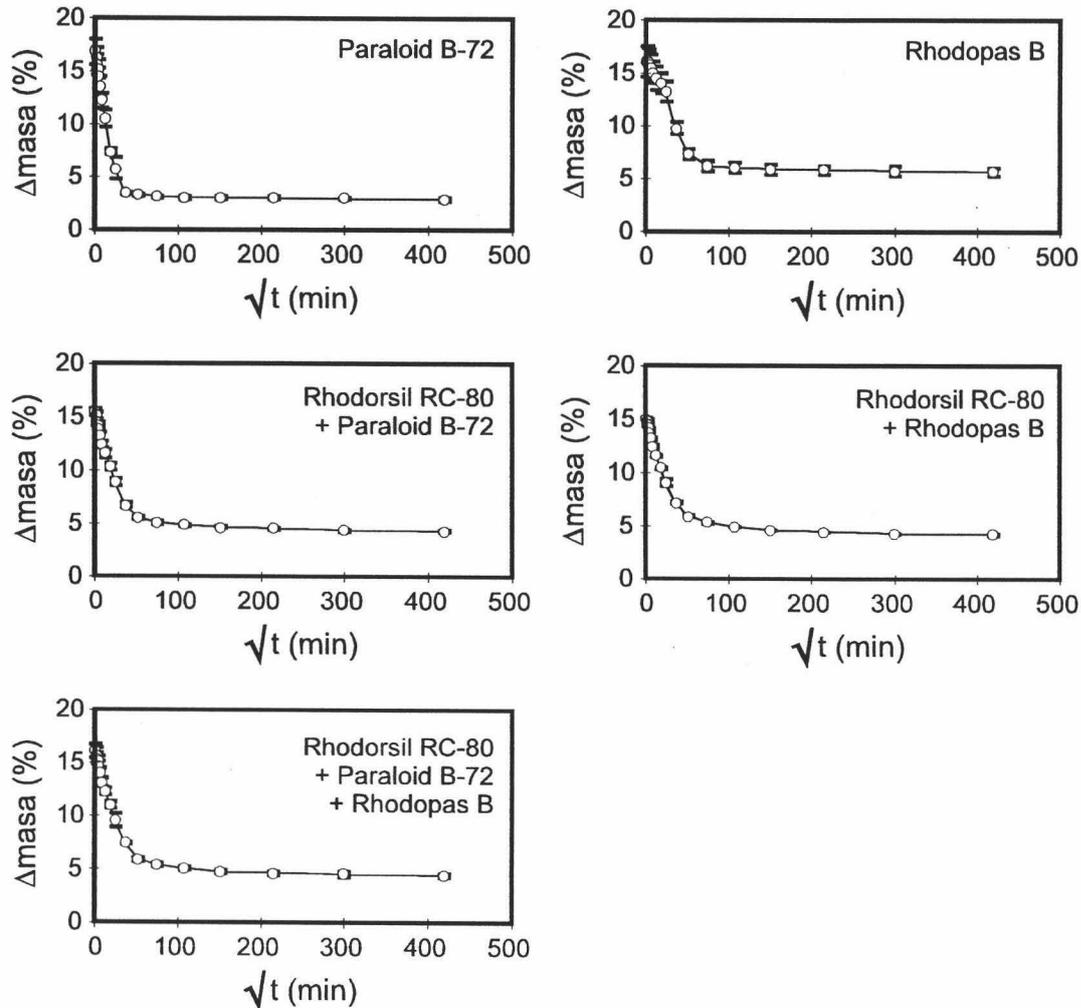


Figura 13.2 Diagramas de pérdida de masa en función del tiempo. Velocidad de secado para muestras tratadas con diferentes productos consolidantes y protectivos

### Tratamiento 5 (Rhodorsil H 224)

Los valores porcentuales de incremento de materia activa que alcanza este compuesto (alkil-polisiloxano oligomérico) en un primer momento oscilan en un  $15 \pm 1\%$ , en relación al peso total de la muestra. Posteriormente hay una evaporación progresiva del disolvente hasta valores próximos al 8% de residuo activo (minuto 50); desde este momento hasta el final del ensayo hay una pérdida progresiva, aunque muy pequeña, sobre todo a partir del mes desde el comienzo del ensayo; el tanto por ciento de materia activa que queda alojada en el interior de la piedra al final de la prueba es de aproximadamente un 7% ( $6.73 \pm 0.46\%$ ).

La representación gráfica (figura 1 y tabla número) nos indica que la evaporación de disolvente y las reacciones de polimerización o policondensación se prolongan durante bastante tiempo (al menos un mes). Igualmente la pérdida de disolvente no es excesivamente rápida, fenómeno este último que debe de permitir una mejor penetrabilidad dado que no hay un arrastre hacia la superficie. Por último, el porcentaje de materia activa alojada en el interior de la muestra es sobradamente suficiente, puesto que con una proporción menor el producto sigue cumpliendo la función esencial de protectivo (de acuerdo con los valores de ángulo de contacto).

### Tratamiento 6 (Rhodorsil RC-80)

La evolución de este producto guarda un considerable paralelismo con el anterior; en cualquier caso la pendiente del tramo de evaporación es más acusada. Inicialmente, se alcanzan valores de saturación del  $16\pm 1\%$ . La pérdida de materia evoluciona de forma gradual, y con la suficiente importancia hasta pasados al menos dos días desde el comienzo del ensayo (minuto 50); los valores porcentuales de incremento de materia activa se sitúan en un 7% aproximadamente. A partir de este momento, hasta el minuto 150 (un mes desde el comienzo del ensayo), la pendiente de la curva se vuelve menos acentuada, con valores de 5.5% de materia activa; por último, la tendencia hasta el final del ensayo es asintótica, con valores finales de residuo consolidante y protectivo de  $5.06\pm 0.32\%$ .

Por lo que respecta a la reacción habida durante el tiempo del ensayo, el primer tramo correspondería posiblemente a la pérdida de disolvente, el segundo tramo coincidiría con la hidrolización del producto y el último comprendería la polimerización y pérdida de agua por parte del compuesto consolidante (tetraetoxisilano), y a los últimos procesos de enganche de cadenas y policondensación de las cadenas sueltas, presentes en el akil-polisiloxano oligomérico.

Otros aspectos que se derivan de los datos (figura número 1 y tabla número), indican que la evaporación del producto (en estas condiciones termohigrométricas) ha sido la adecuada para que se produzca una correcta polimerización del compuesto, y que no existe un arraste de materia activa hacia la superficie (condicionante de una baja penetrabilidad); prueba de ello, es el residuo activo que queda alojado en la roca, el cual parece adecuado para consolidar y proteger a la misma sin necesidad de ocluir el sistema poroso de la misma.

### Tratamiento 7 (Paraloid B 72)

La evolución que sigue el secado de este producto, comienza con unos valores de incremento de masa que se sitúan próximos al  $17\pm 1\%$ . Seguidamente la pérdida por evaporación evoluciona muy rápidamente, de tal forma que en las 24 horas siguientes al comienzo del ensayo el porcentaje residual de materia activa se sitúa aproximadamente en un 3%. Desde este momento hasta el final del ensayo la pérdida de disolventes se produce muy

lentamente, observándose pérdidas poco significativas, pero constatadas, de aproximadamente 0.10% entre la última y la penúltima pesada. El residuo activo que queda alojado en el interior de la piedra es al final del ensayo de  $2.84 \pm 0.15\%$ .

Tabla 13.3 Velocidad de evaporación, pérdida de masa (% en peso) y residuo activo. Valores mínimo, máximo, medio y desviación estándar en función del tiempo. Tratamientos 7, 8 y 9 (Paraloid B-72, Rhodopas B, y Mezcla acril-silicónica)

Nº de muestras por grupo:		3				Forma: Discos				Dimensiones: 4x1 cm.			
T√min	Tratamiento 7				Tratamiento 8				Tratamiento 9				
	min	max	media	std	min	max	media	std	min	max	media	std	
0	15.45	18.20	16.82	1.12	14.21	17.51	16.15	1.41	15.14	15.94	15.45	0.35	
1	14.96	17.47	16.25	1.03	14.16	17.47	16.09	1.40	14.81	15.65	15.16	0.36	
2.23	14.52	16.85	15.68	0.95	14.12	17.24	15.98	1.35	14.24	14.99	14.51	0.34	
3.16	14.11	16.31	15.17	0.90	14.07	17.19	15.93	1.35	13.95	14.66	14.21	0.32	
4.47	13.50	15.62	14.47	0.87	13.93	16.83	15.74	1.29	13.52	14.33	13.82	0.37	
6.32	12.69	14.74	13.61	0.85	13.74	16.55	15.51	1.26	12.90	13.72	13.19	0.38	
8.94	11.48	13.29	12.20	0.78	13.50	15.96	15.07	1.11	12.14	12.87	12.39	0.34	
12.64	9.90	11.58	10.50	0.77	13.02	15.36	14.52	1.06	11.30	12.12	11.58	0.38	
18.43	6.98	7.61	7.39	0.29	12.69	14.76	14.06	0.97	10.03	10.84	10.37	0.35	
24.08	4.46	7.14	5.80	1.09	11.93	13.98	13.24	0.93	8.52	9.34	8.96	0.33	
36.05	3.28	3.53	3.44	0.11	9.08	10.44	9.78	0.56	6.47	7.07	6.75	0.25	
52.34	3.08	3.39	3.26	0.13	6.80	7.83	7.32	0.42	5.35	5.75	5.52	0.17	
74.96	2.96	3.20	3.12	0.11	5.56	6.59	6.19	0.45	5.00	5.28	5.11	0.12	
106.67	2.88	3.15	3.05	0.12	5.47	6.41	6.05	0.42	4.79	5.04	4.88	0.12	
151.32	2.84	3.09	3.01	0.12	5.28	6.28	5.92	0.45	4.57	4.81	4.65	0.11	
214.33	2.80	3.09	2.98	0.13	5.23	6.19	5.84	0.43	4.48	4.71	4.56	0.11	
298.56	2.76	3.03	2.94	0.13	5.13	6.10	5.75	0.44	4.33	4.57	4.41	0.11	
418.97	2.64	2.97	2.84	0.15	5.04	5.97	5.66	0.44	4.23	4.48	4.33	0.11	

Como se puede observar por el gráfico (figura 2), como de los valores obtenidos en función del tiempo (tabla número), la dinámica de secado de este producto es muy rápida, produciéndose una pérdida de disolventes (algo más del 90%), en las primeras 24 horas, aunque una parte muy pequeña de disolventes permanecese durante bastante tiempo (más de dos meses). Esto tiene repercusiones en cuanto a penetrabilidad, dado que es muy probable que exista un arrastre de materia activa desde el interior de la piedra hacia la superficie. Esto queda constatado en el escaso residuo que queda alojado en el interior de la piedra.

### Tratamiento 8 (Rhodopas B)

La velocidad de secado de este producto, es algo menor que la observada con el producto acrílico, a pesar de sus similares propiedades (figura 2). El producto alcanza valores de un  $16 \pm 2\%$ , para seguidamente ir disminuyendo de forma progresiva. La curva que se observa en el gráfico, no tiene una pendiente tan acusada como el caso anterior, finalizando la evaporación alrededor de 4 ó 5 días desde el comienzo del ensayo (minuto 74), el porcentaje de

materia activa en estos momentos es de un 6% aproximadamente. Desde este momento hasta el final de la prueba las pérdidas por evaporación de producto son muy pequeñas, y una vez finalizado el ensayo, la materia activa residual que queda alojada en el interior de la piedra es de  $5.66 \pm 0.44\%$ .

En principio puede parecer que este producto posee una mejor penetrabilidad, pero como se ha podido constatar en ensayos anteriores (microscopía electrónica), no es así. A mi juicio, entiendo que ha habido una mayor cantidad de materia activa depositada en la superficie, dada la mayor viscosidad que tiene la resina vinílica respecto de la acrílica. Como última consideración hay que hacer notar que estos dos productos, independientemente de evaporar rápidamente, requieren tiempos más prolongados para que el proceso de policondensación sea adecuado, consiguiéndose con ello unos resultados más óptimos en cuanto a resistencia mecánica.

### **(Rhodorsil RC-80 y Paraloid B 72)**

Los valores porcentuales de incremento de peso que alcanza este tratamiento, una vez saturada la probeta, son de un 16%. A continuación hay una rápida evaporación del mismo en un breve espacio de tiempo (alrededor de los 3 días desde el comienzo del ensayo), el tratamiento ha perdido la práctica totalidad del disolvente, situándose los valores de residuo activo en un 5% aproximadamente. A partir de los dos días, hasta el final del ensayo la pérdida de disolvente se produce muy lentamente, aunque existen diferencias entre la penúltima pesada y la última, no obstante el tiempo transcurrido entre ambas es de dos meses. Los valores de materia activa que se registran una vez concluido el ensayo, son de  $4.33 \pm 0.11\%$  (figura número 2 y tabla número).

Por los datos obtenidos, parece ser que el producto evapora rápida, pero no aceleradamente. La razón principal es que la transición del tramo con más pendiente al tramo suave es relativamente moderada (es diferente por ejemplo a los compuestos inorgánicos y a los orgánicos), de igual forma existe una pérdida porcentual pequeña, pero evidente. Estos dos datos, permiten inducir que el proceso de polimerización del material organosilícico se ha realizado correctamente, porque aunque en un primer momento la evaporación es rápida, la incorporación de resina acrílica hace que exista una lenta retención de disolventes a lo largo del tiempo, favoreciendo ello una aceptable polimerización.

Igualmente, la penetrabilidad del producto, aunque no se intuye tan buena como el caso de la resina silicónica (Rhodorsil RC-80), no ha debido de ser muy mala, dado que los fenómenos de migración de materia activa hacia la superficie no han debido de ser muy acusados.

**ESTUDIO DE CONSOLIDANTES Y PROTECTIVOS PARA RESTAURACION DE MATERIAL PETREO**

*Tabla 13.4 Velocidad de evaporación, pérdida de masa (% en peso) y residuo activo. Valores mínimo, máximo, medio y desviación estándar en función del tiempo. Tratamientos 10 y 11 (Mezcla vinil-silicónica y acril-vinil-silicónica)*

Nº de muestras por grupo: 3		Forma: Discos				Dimensiones: 4x1 cm.			
T√min	Tratamiento 10				Tratamiento 11				
	min	max	media	std	min	max	media	std	
0	14.92	15.21	15.07	0.12	15.30	16.78	16.09	0.61	
1	14.61	14.91	14.80	0.13	14.71	16.47	15.67	0.73	
2.23	14.35	14.55	14.46	0.08	14.59	15.98	15.34	0.57	
3.16	14.04	14.24	14.17	0.09	14.35	15.75	15.10	0.58	
4.47	13.65	13.90	13.79	0.10	13.99	15.26	14.64	0.52	
6.32	13.08	13.29	13.20	0.09	13.39	14.64	14.00	0.51	
8.94	12.33	12.56	12.44	0.09	12.63	13.71	13.12	0.44	
12.64	11.50	11.75	11.61	0.11	11.88	12.77	12.26	0.38	
18.43	10.39	10.62	10.47	0.10	10.76	11.44	11.00	0.31	
24.08	8.83	9.48	9.09	0.28	8.97	10.41	9.54	0.63	
36.05	7.10	7.33	7.24	0.10	7.29	7.61	7.41	0.14	
52.34	5.79	6.01	5.93	0.10	5.74	6.14	5.95	0.16	
74.96	5.28	5.39	5.34	0.04	5.14	5.56	5.38	0.18	
106.67	4.86	4.96	4.92	0.04	4.82	5.21	5.05	0.16	
151.32	4.56	4.65	4.61	0.04	4.54	4.94	4.76	0.16	
214.33	4.44	4.52	4.48	0.04	4.46	4.85	4.69	0.16	
298.56	4.27	4.34	4.32	0.03	4.30	4.72	4.54	0.17	
418.97	4.18	4.30	4.25	0.05	4.26	4.63	4.46	0.15	

**(Rhodorsil RC-80 y Rhodopas B)**

La evolución que sigue este tratamiento a lo largo del tiempo (figura número 2, y tabla número), es similar a la observada con la mezcla acril-silicónica (tratamiento número 9). Destacar que el contenido en producto una vez saturada la probeta es de un 15% aproximadamente. Seguidamente, se observa que a los 3 ó 4 días desde el comienzo del ensayo, se sitúa en un 4.5%; finalmente a los 4 meses desde el comienzo del ensayo, el residuo porcentual es de  $4.25 \pm 0.05\%$ .

**(Rhodorsil RC-80, Paraloid B 72 y Rhodopas B)**

Este producto consigue unos valores porcentuales de incremento de peso, una vez saturada la probeta, bastante similares a las dos mezclas anteriormente comentadas. Por lo que respecta a la evolución secado-tiempo es en gran medida coincidente a la mezcla acril y vinil-silicónica, incluso, los valores residuales de materia activa discurren de forma paralela a los tratamientos anteriores (figura número 2). El porcentaje de materia activa (tabla número) que queda una vez transcurrido el ensayo es de  $4.46 \pm 0.15\%$ .

## 13.4. DISCUSION Y CONCLUSIONES

Como conclusión general a este ensayo podríamos diferenciar varios grupos: el primero lo constituirían los tratamientos que tienen una elevada evaporación, incluye los tratamientos realizados con material inorgánico esencialmente y el tratamiento con alquil-alcoxisilano (monómero siliconado). En relación a los dos primeros la evaporación de los disolventes no condiciona la penetrabilidad del producto, dado que estos tratamientos por sí mismo son poco penetrantes. Por otra parte, el hecho de que la cantidad de materia activa depositada sea muy baj, supone casi una ventaja, dado que como se ha visto en capítulos precedentes (capítulo número III), el blanqueo que condicionan este tipo de materiales es muy acusado.

La razón de que el tratamiento a base de bario presente un residuo activo proximo al 6% en peso puede responder, sin lugar a dudas al comentario realizado en el apartado correspondiente en este capítulo.

El caso del monómero siliconado (Dinasytan MTES), es diferente: la rápida evaporación, ocasiona un arrastre de materia activa hacia la superficie, con lo cual la penetrabilidad se ve afectada, y sobre todo la polimerización del producto puede no ser todo lo correcta que debiera. Esto dificulta que el producto pueda consolidar determinados rangos de poros, en especial porque las cadenas que se forman no tienen la longitud suficientemente para actuar como adhesivos. En el mejor de los casos, el arrastre hacia la superficie del producto, genera una disminución de materia activa desde la superficie hacia el interior, con lo cual se crean superficies discontinuas de hidropelencia.

Otro grupo estaría constituido por los tratamientos con resina acrílica (Paraloid B 72), resina vinílica (Rhodopas B), y mezclas, posee una velocidad de evaporación que oscila desde alta hasta moderada. Los dos primeros tratamientos poseen unas características análogas, sin embargo la resina vinílica, posee un tiempo mas largo de pérdida de disolvente, quedando finalmente un mayor residuo consolidante. En los dos casos se observa una pérdida inicial muy importante de disolvente seguida de una evaporación mínima, lo cual induce a pensar que estos dos tratamientos, que aparentemente pueden parecer endurecidos, requieran más cantidad de tiempo para conseguir unos resultados óptimos en cuanto a resistencia mecánica. En cualquier caso, la rápida evaporación inicial debe originar un importante arrastre de materia hacia la superficie. Este hecho queda constatado en la observación que se ha realizado mediante microscopía electrónica.

Por lo que respecta a las mezclas, parece ser que el mecanismo de polimerización no se ha visto alterado (se ha podido observar con MEB-SEM), lo cual hace suponer que, independientemente de la rápida evaporación inicial la adición de resinas acrílicas y vinílicas respectivamente, permite una lenta evaporación (coincidente con la policondensación de las cadenas poliméricas de las mismas), y por tanto la hidrólisis, y posteriormente polimerización, se realice correctamente. De todas formas esta rápida evaporación si que motiva que haya un

arrastre de materia activa hacia la superficie, provocando en no pocos casos una peor penetrabilidad.

En el caso de las mezclas la cantidad de materia activa, es a mi juicio suficiente para consolidar y proteger, mientras que en el caso de las resinas acrílicas y vinílicas, la cantidad de material consolidante, aunque porcentualmente parece suficiente, no cumple su función debido a la irregular distribución de producto, depositada mayoritariamente en superficie (ver capítulo de Microscopía Electrónica), por lo que las discontinuidades mecánicas entre la zona tratada y la no tratada parecen lógicas.

El último grupo, lo formarían el consolidante (Wacker OH), el protectivo (Rhodorsil H 224), y el consolidante y protectivo (Rhodorsil RC-80); poseen una velocidad de evaporación moderada, igualmente el residuo incorporado dentro de la piedra es suficiente como para consolidar, hidrofugar, y consolidar y proteger respectivamente. Gracias a la microscopía electrónica se puede comprobar cómo la polimerización ha sido correcta en los casos que así lo requerían (Wacker OH y Rhodorsil RC-80), dado que estos productos han contado con las condiciones favorables para ello. En el caso del oligómero alquilpolisiloxano el tiempo ha favorecido que las cadenas de polímero, parcialmente unidas entre sí, se hayan expandido, tapizando y recubriendo gran cantidad de granos minerales y de huecos. En general, este tipo de productos requieren tiempos elevados de polimerización y una estabilización de las condiciones de temperatura y humedad relativa, tiempos que bajo mi punto de vista han sido suficientes. Por último, conviene apuntar que los rangos de evaporación por lo general son elevados, motivado esto por el empleo de disolventes con un alto grado de volatibilidad (Horie, 1987).

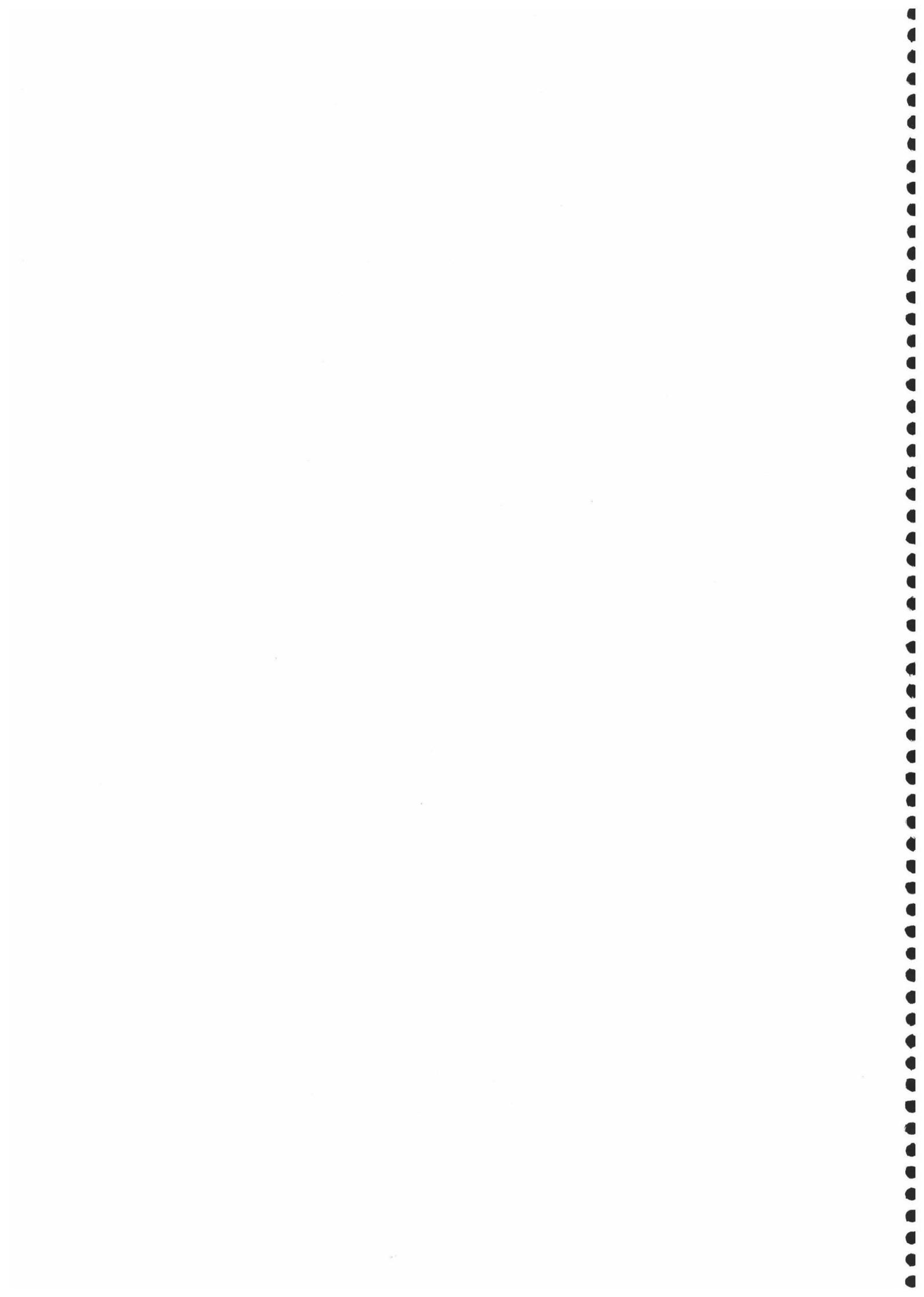
En cuanto a los paralelismos observados con otros trabajos, los más destacables serían los realizados por Villegas (1989), y Furlan y Pancella (1981). Los resultados que la citada investigadora aporta, son coincidentes en gran medida con los aquí presentados, concretamente con los tratamientos realizados con el consolidante Wacker OH, y con el consolidante-protectivo Paraloid B 72, de tal forma que las velocidades de evaporación de ambos productos son muy similares a las que se presentan en esta memoria de investigación. Los porcentajes de materia activa son aproximadamente iguales, en cualquier caso hay que tener en cuenta que tanto el tiempo de aplicación de los productos (inmersión durante algunos minutos), como las dimensiones de las probetas, condicionan el residuo activo resultante. De igual forma, Furlan y Pancella (1981), concluyen que la polimerización del silicato de etilo, en condiciones de temperatura y humedad relativa similares a las aquí presentadas, es lenta y se prolonga más allá de dos meses. Por el contrario la resina acrílica Paraloid B 72, si que seca totalmente transcurridos dos meses (Furlan y Pancella, 1981), conclusiones que no son coincidentes con las que yo he obtenido.

Comparando con los resultados obtenidos en esta memoria mediante otras técnicas, este ensayo puede tener correspondencia con las observaciones realizadas mediante microscopía electrónica; en esta línea, los tratamientos que tienen mejores resultados poseen una buena penetrabilidad (Wacker OH, Rhodorsil H 224 y Rhodorsil RC-80). Como excepción a ello, el tratamiento con el monómero alquil-alcoxisilano (Dinasytan MTES), presenta también

una buena penetrabilidad, si bien, el residuo activo se ve atenuado según se penetra hacia el interior de la probeta.

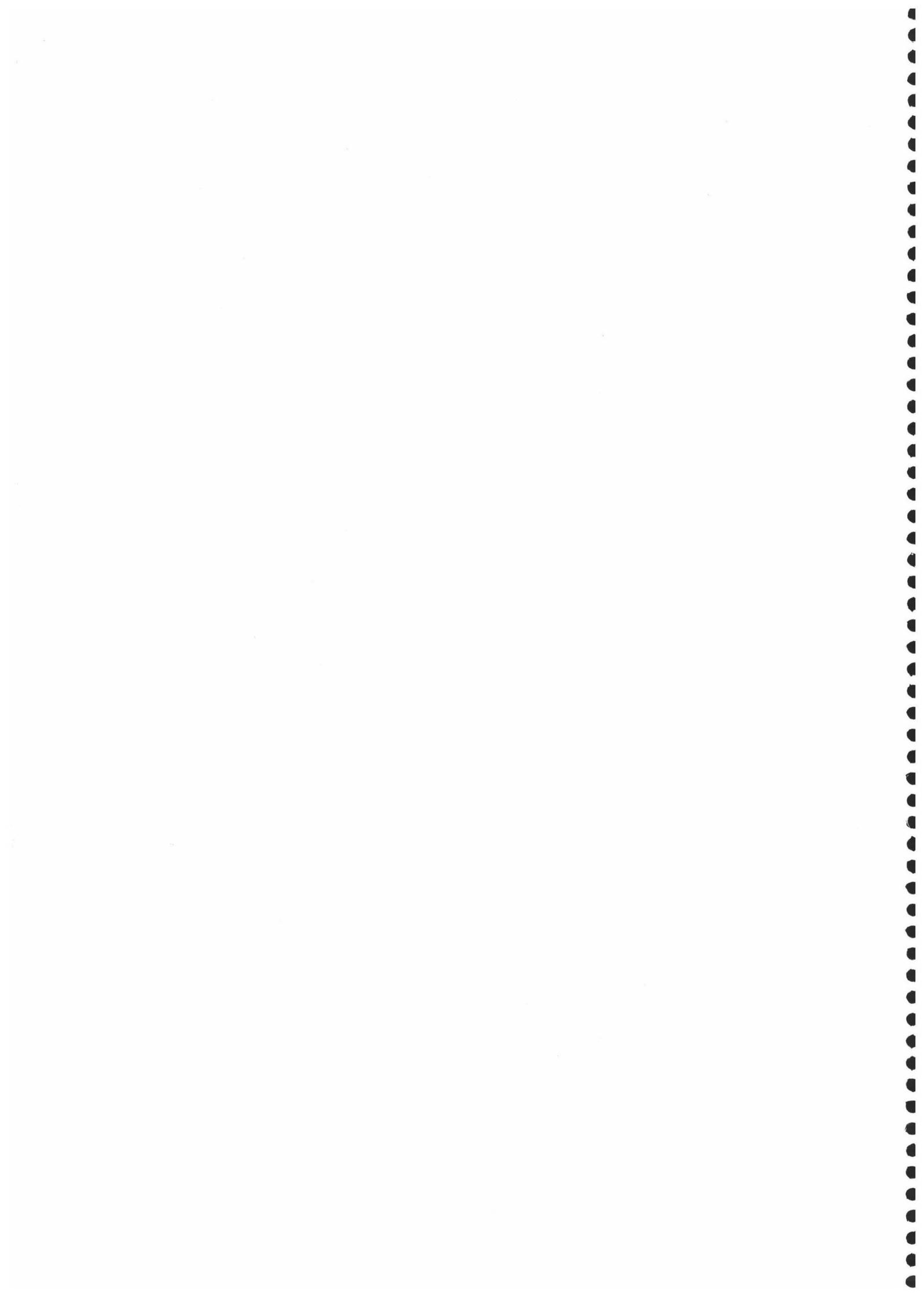
A la luz de lo anteriormente expuesto, puede establecerse un orden en la calidad de los tratamientos, en función de un tiempo de secado moderado, y de la permanencia de una proporción aceptable de residuo activo, este rango sería el siguiente: protectivo Rhodorsil H 224; consolidante Wacker OH, y consolidante y protectivo Rhodorsil RC-80. En un segundo plano, estarían las mezclas, seguidas por los compuestos orgánicos Paraloid B-72 y Rhodopas B. Por último el monómero (Dinasytan MTES) y los compuestos inorgánicos (calcio y bario), cerrarían el orden establecido.

Por último, conviene enfatizar que la técnica empleada para la aplicación de los tratamientos, favorece en gran cantidad de casos la penetrabilidad del producto; sin embargo, en otros muchos no varía. de acuerdo con los trabajos de Domasowski y Kesy-Lewandowska (1985), y de Horie (1987), sería aconsejable la adición de un disolvente tipo White Spirits, para disminuir los índices de evaporación de los diferentes productos.





## **14 PENETRABILIDAD POR ANGULO DE CONTACTO**



# 14. PENETRABILIDAD POR ANGULO DE CONTACTO

## 14.1. INTRODUCCION

El ensayo que a continuación se describe, pretende determinar la profundidad de penetración de los productos estudiados en esta memoria de investigación. Para esta caracterización se ha puesto en marcha un método novedoso, el cual, aprovecha las propiedades hidrorrepelentes de algunos tratamientos, con lo cual, la determinación se basa en la medida del ángulo de contacto a lo largo de la superficie de probetas tratadas, y su posterior proyección gráfica.

Los resultados obtenidos con este método, permiten controlar de forma directa la penetrabilidad de cualquier producto que posea propiedades hidrorrepelentes, y por supuesto de cualquier tratamiento consolidante que modifique la porosidad de la piedra, independientemente de que posea propiedades hidrofugantes o no.

El ensayo se fundamenta en la medición de la hidrorrepelencia que inducen los diferentes productos con este tipo de propiedades, y de la modificación del sistema poroso por parte de aquellos que no la poseen. Por consiguiente, a partir de secciones de probetas tratadas

en todas sus caras, si depositamos gotas de un volumen constante desde la superficie de la probeta, hasta el centro de la misma, podremos constatar de forma cualitativa la profundidad de penetración del tratamiento.

Los fundamentos teóricos de este ensayo son idénticos a los explicados en el apartado correspondiente de medición del ángulo de contacto (ver capítulo número), no obstante, la realización del ensayo ha estado precedida de unas observaciones, por las cuales, los resultados obtenidos han sido posibles:

La primera referencia que tuve del comportamiento del material pétreo en relación a la medida del ángulo de contacto, me indicó que todas las muestras medidas, daban ángulos con valor cero, o muy próximos a este valor. La razón de ello está en la elevada porosidad que posee este tipo de roca, lo cual condiciona, que independientemente de que la calcita tenga valores aproximados de ángulo de contacto de 50 a 60° (medido sobre probetas de caliza microesparítica de las canteras de Sierra Elvira, Granada), no se queden depositadas las gotas en superficie.

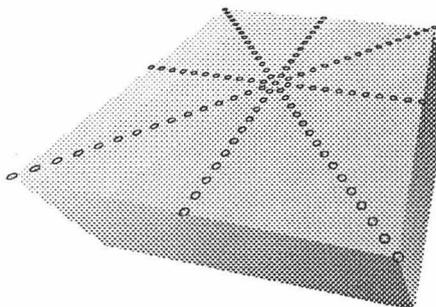
La segunda razón se fundamenta en que determinados tratamientos sin propiedades hidrorrepelentes, generan sobre la superficie de la piedra un cierre de porosidad, provocando que en gran cantidad de casos sea posible medir el ángulo de contacto estático agua-piedra. Estos ángulos, aunque por lo general eran bajos, permitían distinguir de forma cualitativa la cantidad depositada de producto entre unas zonas y otras, y naturalmente, permitían discriminar en que zonas había producto y en que zonas no. Por consiguiente, el diseño del ensayo debía de aprovechar primero la hidrorrepelencia de algunos tratamientos, y segundo la interferencia con la porosidad de la probeta, de tal forma que la regla de oro para determinar la profundidad de penetración de los productos es controlar, sobre las secciones de las probetas tratadas, cuando aparece el valor de ángulo de contacto cero.

Además de proporcionar la distancia que ha penetrado un determinado tratamiento, con este método es posible observar y cuantificar en que medida disminuye la acción hidrorrepelente desde la superficie hacia el interior de la probeta, y la concentración o cantidad de materia activa de aquellos productos que no sean hidrofugantes.

El experimento está diseñado en base a una plantilla que coincide con la superficie que se pretende medir, sobre la cual, se depositan una serie de gotas a distancias constantes, a las cuales se les mide el ángulo de contacto. La plantilla la componen cuatro rectas imaginarias, dos diagonales y dos perpendiculares a los lados del cuadrado. A distancia constante (2.5 mm) se depositan microgotas, y una vez transcurridos 15 segundos, se mide el ángulo de contacto estático agua-piedra-tratada (figura 1).

Estos datos, se emplean posteriormente para construir las curvas de penetrabilidad, de tal forma que en cada medición se obtienen unos valores X e Y, para el posicionamiento de la gota (expresados en milímetros), y un valor Z, correspondiente al ángulo (expresado en grados

sexagesimales) formado por el ángulo de contacto entre la gota de agua y la piedra, (con el tratamiento correspondiente).



*Figura 1. Esquema representativo de la plantilla para la obtención de los valores  $x$ ,  $y$ ,  $z$ . Los círculos representan la posición de cada una de las gotas depositadas, distantes entre sí, 2.5 mm, a lo largo de las cuatro líneas imaginarias empleadas para cubrir la mayor superficie posible de la probeta.*

Con la recopilación de estos datos (90 valores aproximadamente en cada probeta), se construyen posteriormente los perfiles de cualquier recta de las trazadas, y mediante un tratamiento numérico es posible reconstruir las líneas de igualdad de ángulo o "isogonias"; de igual forma, a partir de estos valores, se construye una gráfica tridimensional que representa la penetrabilidad del producto, y su interferencia con la piedra.

Estos resultados permiten poner de manifiesto varios aspectos: la penetrabilidad del producto en términos cuantitativos expresados en milímetros, mediante la visualización de alguna de las secciones longitudinales de la probeta, y la observación de cómo el producto pierde poder hidrofugante o consolidante a medida que penetra al interior de la piedra, mediante el análisis de la representación gráfica de las líneas de igualdad de ángulo.

Con respecto a los posibles paralelos o ejemplos previos, no he podido constatar ningún trabajo que haga referencia a esta técnica para controlar la penetrabilidad de los tratamientos; tan sólo he observado un trabajo en el que, mediante la técnica de ir depositando gotas desde la superficie de absorción del tratamiento hasta el lado opuesto, trata de controlar en cierta forma cómo ha interferido el tratamiento con la piedra (Domaslowsky y Kesy.Lewandowska, 1985). En cualquier caso, la técnica común a este ensayo es la medición del ángulo de contacto agua-piedra, sirvan por tanto como referencia trabajos tan importantes como los de (De Castro, 1981, 1982 y 1983; Guidetti et al. 1992; Comisión NORMAL, 1993, y Alonso, 1994).

Por tanto, como objetivo adicional, se pretende en este capítulo aportar y constatar la validez de una metodología sencilla para la medida del ángulo de contacto, y evaluación del grado de penetrabilidad de productos a partir de los datos obtenidos. Lógicamente su validez será sólo extensible en primera instancia para el tipo de material pétreo, y tratamientos aquí

ensayados necesitándose de comprobaciones adecuadas para su extensión a otros materiales y productos. En el apartado de conclusiones se valora la utilidad de esta técnica comparándola con el ensayo de tinción de las secciones de probetas tratadas.

## 14.2 MATERIALES Y METODOS

La realización de este ensayo no ha seguido en sentido estricto normalización alguna, aunque para la medición del ángulo de contacto se han respetado los tiempos propuestos (15 segundos), antes de proceder a la lectura del valor correspondiente (Doc NORMAL33/89).

El número de muestras empleadas ha sido de 9 en total, una correspondiente a cada tratamiento que ha posibilitado la medición. Las dimensiones de las mismas son de 5x5x2.5 cm, obtenidas de probetas cúbicas de 5x5x5 cm, previamente tratadas; finalmente, una vez secas y polimerizados los productos, se han cortado por la mitad. La utilización de estas probetas responde a la lógica anteriormente expuesta, es decir a partir de probetas cúbicas, se han impregnado todas y cada una de las caras mediante impregnación a pincel. La metodología de aplicación ha sido la descrita en el capítulo II, cuidando lógicamente que los productos penetraran por percolación; por ello, las caras tratadas han estado colocadas, como en todos los casos, paralelas a la base de apoyo. En base a este procedimiento y la posterior sección de la probeta, se pretende determinar cómo se distribuye el producto en el interior de la misma y cuánto ha penetrado.

Con los respectivos tratamientos a base de hidróxido de calcio y bario no ha sido posible obtener datos de ángulo de contacto dado que la baja penetrabilidad de los mismos (100 ó 200  $\mu\text{m}$ ), no posibilita la medición de ángulos ni de sus variaciones.

El equipo que se ha utilizado para medir el ángulo de contacto de estas secciones impregnadas, ha sido un Rame-Hart. inc. Contact Angle Goniometers. Model 100/00, aparato específico para medir el ángulo de contacto estático agua-piedra, perteneciente al Departamento de Física Aplicada de la Universidad de Granada. Está provisto de sistema basculante para colocar horizontalmente la muestra, así como para alinearla con el eje óptico y la fuente de iluminación. Posee una microjeringa dosificadora, con posibilidad de aportar microgotas de 2  $\mu\text{l}$ , y el sistema de lectura del ángulo es directa, es decir tiene incorporado un goniómetro en el visor el cual facilita y sobre todo, agiliza la recopilación de datos.

La rutina de trabajo ha contado con las siguientes fases (figura 2):

A-Preparación de muestras de biocalcarenita (corte, selección, lavado y secado).

B-Aplicación de los productos mediante impregnación a pincel.

C-Curado, secado y polimerización de los productos bajo condiciones de T y HR constante (ver capítulo II), durante al menos 5 ó 6 meses.

D-Corte de secciones transversales de las probetas cúbicas.

E-Lavado de las muestras, y secado a temperatura de 65°C, hasta conseguir un peso constante de las mismas.

F-Medición del ángulo de contacto en la superficie obtenida.

G y H-Tratamiento numérico y elaboración de resultados.

Un objetivo importante que se pretende con la realización de este ensayo es el siguiente: poner a prueba y consecuentemente aportar una metodología sencilla dentro del campo de la investigación de productos consolidantes y protectivos. Esta metodología no está comprobada en otro tipo de materiales, cuyas características petrofísicas son totalmente diferentes, y por tanto la aplicación para evaluar la penetrabilidad de consolidantes con propiedades no hidrófugas puede plantear algunos errores.

Por lo que respecta a los resultados gráficos que se obtienen, son tres los tipos de diagramas con los que se contará a la hora de evaluar cuantitativamente la penetrabilidad de los distintos tratamientos. Una representación tridimensional de cómo evoluciona el producto conforme penetra en el interior de la piedra (X e Y representan la distancia de la probeta mientras que el valor Z, equivale al ángulo de contacto agua-piedra-tratamiento). Paralelamente se presenta una proyección de estos valores en otro diagrama, donde se representan las líneas de igualdad de ángulo o "isogonias"; y por último, un perfil correspondiente a la serie de valores tomada en la línea diagonal que parte del eje de coordenadas.

La primera representación gráfica, aporta una idea tridimensional de como interfiere el producto desde la superficie externa de la probeta hasta el centro. Esta gráfica permite hacerse una idea rápida de la penetrabilidad del producto. La proyección en planta de las líneas isogónicas, permite observar cómo ha penetrado el producto, y cómo disminuye la hidrorrepelencia del tratamiento desde la superficie hacia el interior; estas líneas están trazadas con una diferencia de cota que oscila de diez en diez grados sexagesimales, por consiguiente, una cantidad elevada de isogonias pone de manifiesto unas diferencias angulares mayores entre la superficie y el interior de la probeta.

Por último, la gráfica correspondiente al perfil de la diagonal, constituye una herramienta utilísima para determinar con precisión la profundidad (en valores de longitud) del tratamiento, y cómo disminuye o aumenta la hidrorrepelencia desde el exterior de la probeta hacia el interior.

77.8  
77.9

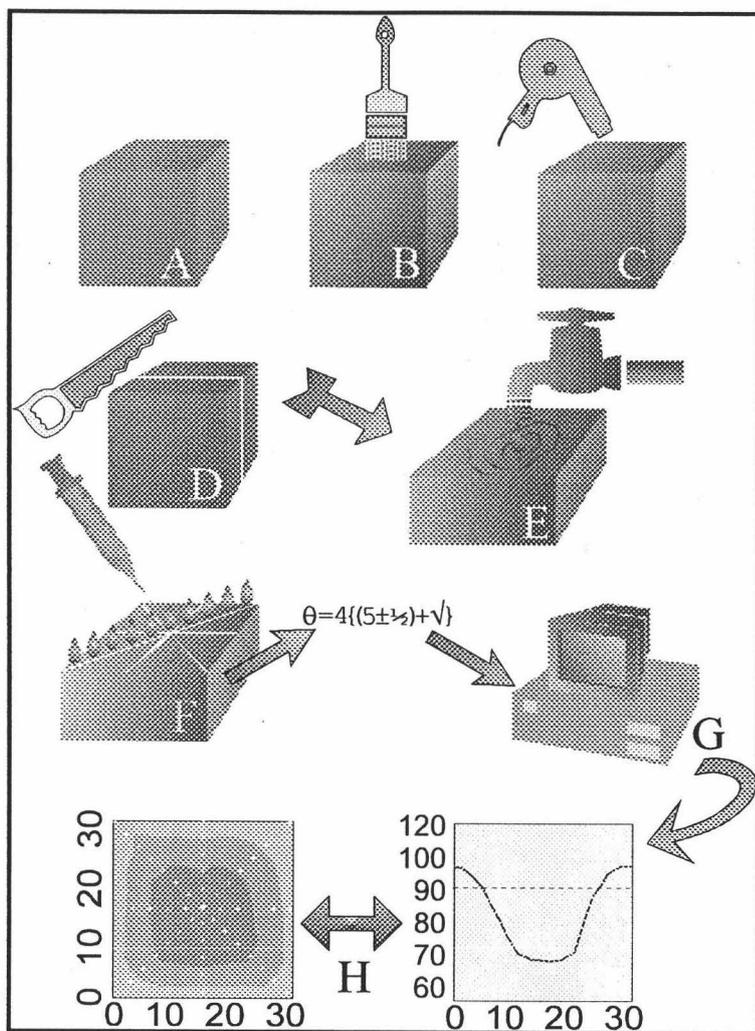


Figura 14.2 Esquema gráfico de la rutina de trabajo seguida para la realización de este ensayo.

### 14.3 RESULTADOS

Antes de entrar a describir pormenorizadamente cada una de las gráficas obtenidas con cada tratamiento, recordar que con los tratamientos a base de hidróxido de calcio y de hidróxido de bario no ha sido posible realizar este ensayo. La razón ha sido fundamentalmente la baja penetrabilidad (ver capítulo referente a microscopía electrónica) de los mismos; como máximo 300 ó 400  $\mu\text{m}$ , por ello en todos los casos ensayados con estos productos para

constatar las posibles diferencias observables desde la superficie hacia el interior de la probetas, los valores de ángulo de contacto han sido siempre cero.

Esto evidentemente pone de manifiesto una vez más la mínima penetrabilidad de este tipo de compuestos consolidantes, por tanto un primer resultado indicaría la poca idoneidad a la hora de emplear este ensayo con compuestos de estas características.

### Tratamiento 3 (Wacker OH)

A partir de la figura número 3, es posible constatar la penetrabilidad que ha tenido este tratamiento. En relación a la figura tridimensional, podemos observar que la forma que se ha obtenido presenta una similitud en las esquinas de la probeta, es decir hay una mayor concentración de producto en estas zonas, que se atenúa ligeramente en dirección longitudinal a la arista. De igual forma, se ve que los valores comienzan a decrecer desde la superficie hacia el interior de la probeta, generando una superficie curva que se hunde hacia el centro de manera suave y homogénea, asemejándose a una superficie cuadrangular de goma, sujeta por los cuatro vértices y los centros de los lados, sobre la cual habríamos depositado una esfera de peso considerable.

La proyección en planta de estos valores muestra un espectro de isogonias moderadamente compacto. La distribución de estas líneas comienza en parte paralela a las superficies exteriores de la probeta, para ir transformándose gradualmente a circulares a medida que progresan al interior. La proximidad de las líneas de igualdad de ángulo indica la elevada pendiente que hay desde el exterior al interior, comenzando con valores que van desde algo más de  $100^\circ$  (localizados en las caras exteriores), hasta aproximadamente  $20^\circ$  (en el centro de la probeta).

El perfil que se obtiene a partir de la representación de los valores de un trazado diagonal, es de campana invertida; los valores son en la superficie aproximadamente de  $110^\circ$ , lo cual significa un considerable valor hidrorrepelente; a medida que progresamos hacia el interior de la probeta los valores decrecen rápidamente, estando el límite hidrofóbico o hidrofílico localizado a una distancia de 18 milímetros aproximadamente. Desde este punto la caída de ángulo de contacto se produce de forma acelerada, llegando a los valores mínimos (alrededor de  $20^\circ$ ) a una distancia próxima a los 40 milímetros desde el vértice exterior de la probeta. Seguidamente hay un nuevo incremento de valores que discurre de forma inversa al trazo inicial, lográndose por último en la superficie opuesta valores similares a  $110^\circ$ ; los valores de hidrorrepelencia reaparecen a una distancia similar a la cara opuesta.

De la observación de estas líneas se puede deducir en primer lugar que la penetrabilidad del producto ha sido completa, y que por tanto la consolidación que ejerce este tratamiento (en estos rangos de profundidad) es bastante adecuada, dado que no hay discontinuidades entre las teóricas zonas alteradas, con las no alteradas. Igualmente la distribución del mismo, permite concluir que se ha depositado de forma homogénea. En

segundo lugar, con esta técnica de aplicación (ver capítulo II) se consiguen rangos muy buenos de penetración, que, como se observa en las figuras correspondientes, superan los dos centímetros de profundidad, si bien, a partir de la pendiente que se observa es posible intuir la elevada evaporación de los disolventes incorporados a este consolidante, generando un arrastre de materia activa hacia la superficie. Por último, destacar cómo la zona hidrófuga desaparece a los pocos milímetros de la superficie, dejando una zona mojable de 4 cm. Este hecho no es importante, dado que la función de este producto es exclusivamente consolidante, aunque en no pocos casos exista un efecto hidrófugo que desaparece transcurrido un tiempo (Villegas, 1989; Alcalde et al, 1990).

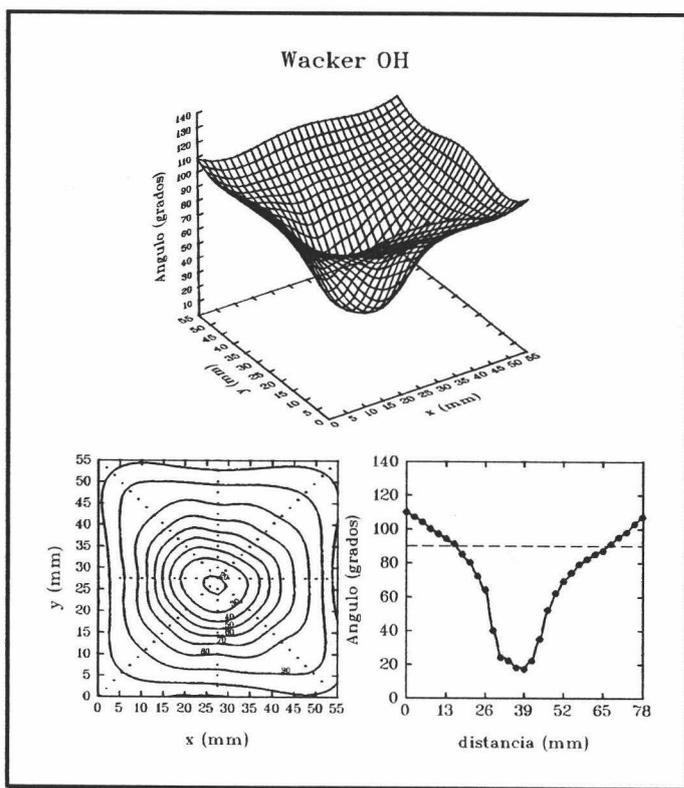


Figura 14.3 Diagramas de líneas de igualdad de ángulo (isogonias) para una probeta tratada con el tratamiento Wacker OH. Superior (representación tridimensional); inferior izquierda (planta de líneas isogonias); inferior derecha (perfil de los valores angulares en sentido diagonal).

### Tratamiento 4 (Dinasytan MTES)

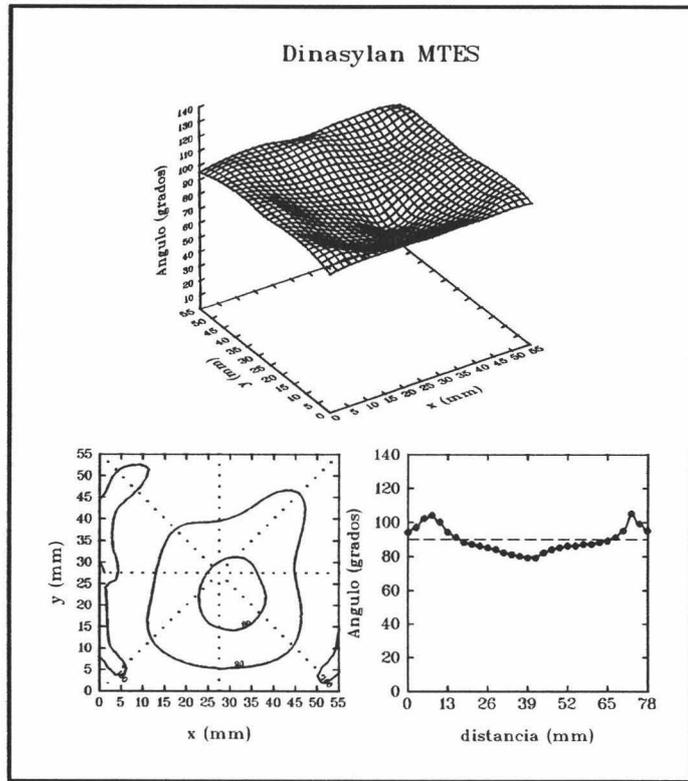


Figura 14.3 Diagramas de líneas de igualdad de ángulo (isogonias) para una probeta tratada con el tratamiento Wacker OH. Superior (representación tridimensional); inferior izquierda (planta de líneas isogonias); inferior derecha (perfil de los valores angulares en sentido diagonal).

La penetrabilidad que se observa con este tratamiento es total. La representación gráfica en tres dimensiones muestra una superficie que se localiza próxima a los  $100^\circ$ , ligeramente curvada hacia abajo en los vértices y aristas externas (figura 4). La progresión que se observa hacia el interior es creciente (siempre de forma muy suave), seguidamente hay un ligero y gradual descenso que acaba con valores de  $80^\circ$ , en el centro de la probeta.

Por lo que respecta a la proyección en planta de estos valores y la posterior visualización de isogonias, se observa en primer lugar un menor número de líneas de igualdad de ángulo en comparación con el tratamiento anterior, consecuencia lógica de una mejor penetrabilidad. Igualmente la distribución de las mismas permite distinguir dos zonas importantes: una gran área (aproximadamente el 60% del total) en la que dominan los ángulos

situados por encima de los  $90^\circ$ , localizada en toda la zona adyacente al perímetro exterior de la probeta (entre 10 y 15 mm), y otra de menores proporciones que comprende toda la parte central de la probeta y se extiende en sentido diagonal, con valores de ángulo de contacto inferiores a los  $90^\circ$ . Tanto en el área hidrorrepelente como en la no hidrorrepelente, existen zonas de mayor y menor ángulo respectivamente. Las cotas observadas oscilan desde los  $80^\circ$  en el centro de la probeta hasta  $95^\circ$  en el borde exterior, aunque este hecho no es regular debido a la presencia de islotes de mayor ángulo.

Esta distribución de isogonias condiciona la forma del perfil, que como se observa en la figura correspondiente comienza con valores de  $95^\circ$ , creciendo seguidamente hasta conseguir cotas de  $105^\circ$  ó  $110^\circ$ ; Esta progresión se localiza a una distancia de 7 u 8 mm, desde la superficie. Desde este punto hasta el centro de la probeta, comienza un descenso de los valores de hidrorrepelencia hasta bien pasados los 15 mm, punto donde aparecen valores hidrofílos. En el centro de la probeta dominan los valores de ángulo de contacto situados por debajo del límite de hidrorrepelencia, aunque estos no son excesivamente bajos ( $80^\circ$ ); superado un determinado punto, comienzan a subir de nuevo (13 ó 15 mm, desde el exterior).

Los resultados que ofrece este producto son evidentes: la penetrabilidad del producto es total, es decir supera con creces los 3 centímetros, por tanto bajo mi punto de vista es un rango más que óptimo. Por otra parte la hidrorrepelencia disminuye a medida que se penetra hacia el interior, esto es consecuencia lógica de una disminución en la cantidad de materia activa que se ha depositado en el centro de la probeta. Esta relación entre cantidad de materia activa y la hidrorrepelencia que induce un determinado tratamiento, es especialmente significativa con este producto (ver capítulo de ángulo de contacto), lo que indiscutiblemente puede condicionar una zona de acceso libre a la humedad.

Comentar finalmente porqué se observa un perfil con unas características atípicas, es decir hay unos determinados valores angulares en la parte exterior de la probeta, que aumentan a medida que avanzamos hacia el interior de la misma, decreciendo paulatinamente hasta llegar al centro de la muestra. Una posible hipótesis sería la siguiente: una vez saturada la probeta los valores de angulares se distribuirían de forma más o menos homogénea conformando un perfil prácticamente plano, situado en ángulos de aproximadamente  $95^\circ$ , en toda la trayectoria. Posteriormente en la fase de secado, y motivado por una excesiva evaporación hay una migración de materia activa desde el centro de la probeta hacia los bordes; dicha cantidad de producto se deposita próxima a los bordes, en un momento que coincidiría con la polimerización del monómero, configurando el aspecto actual.

En resumen, a partir del perfil que se obtiene con este tratamiento es posible deducir de forma empírica los procesos que se han producido. En un primer momento, y a consecuencia de haber saturado previamente la probeta de disolvente, se produce un fenómeno de difusión del producto desde la superficie hasta el interior de la probeta. Una vez que el producto ha penetrado en la muestra, la evaporación, vuelve a generar una difusión de la solución en sentido opuesto, es decir, hacia el exterior; el movimiento de dicha solución conlleva igualmente un

aumento de la concentración de soluto por la volatilización en superficie del disolvente, con lo cual, el transporte de soluto se hace cada vez más lento. Relacionando este último fenómeno con el proceso químico de polimerización del monómero, se produce un momento crítico donde confluyen varios factores: por una parte la imposibilidad física del disolvente de mover tan elevada concentración de materia activa, y por otra un aumento de la viscosidad de este soluto, motivada por la polimerización del producto, conllevando consecuentemente una precipitación del mismo sobre los poros y granos de la roca.

### Tratamiento 5 (Rhodorsil H 224)

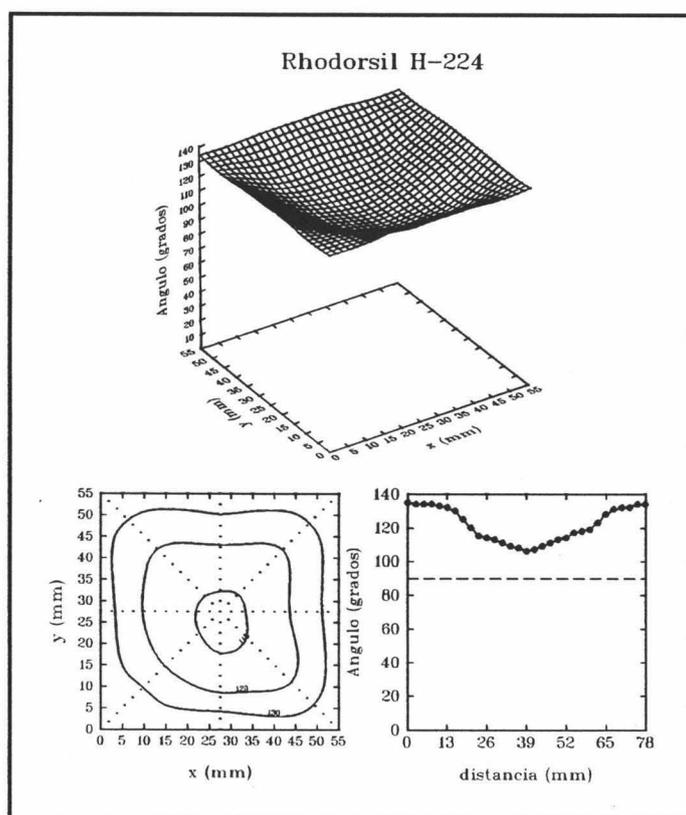


Figura 14.3 Diagramas de líneas de igualdad de ángulo (isogonias) para una probeta tratada con el tratamiento Wacker OH. Superior (representación tridimensional); inferior izquierda (planta de líneas isogonias); inferior derecha (perfil de los valores angulares en sentido diagonal).

La imagen tridimensional que ofrecen los valores angulares obtenidos con este producto, es como se observa en la figura 5, bastante regular y homogénea. El aspecto es de

una superficie plana, tensada perfectamente en los bordes, y ligeramente curva hacia el centro de misma. En lógica correspondencia la proyección de estos valores en planta muestra pocas líneas de igualdad de ángulo, consecuencia lógica de la mínima pendiente que existe desde la superficie exterior hacia el centro de la probeta.

Destacan cuatro áreas que se distribuyen de la siguiente forma: la primera recorre de forma paralela los bordes de la probeta (alrededor de 5 mm, en todo el perímetro), supondría del total de la superficie medida aproximadamente un 25%. Está caracterizada por valores angulares altos, mayores de 130°. Las tres siguientes van modificando su aspecto desde cuadrangular a circular, oscilando los valores desde 130°, hasta 110°, y variando en proporción desde un 25%, 40% y 10%, para la segunda, tercera y cuarta zona respectivamente. Esta distribución de isogonias, evidencia una penetrabilidad muy aceptable, y naturalmente una homogénea distribución de producto.

Estos datos vuelven a quedar de manifiesto en el perfil correspondiente. En esta figura se ve cómo la línea comienza con valores muy altos en la superficie que decrecen paulatinamente hasta el centro de la probeta. La inflexión más importante se localiza sobre los 15 mm, desde el borde exterior de la muestra; finalmente los valores mínimos de 105 ó 110°, se alcanzan en el centro de la probeta. Cabe destacar que la variación de el ángulo de contacto desde el centro de la probeta hasta el exterior, puede estar motivada (de la misma forma que el producto anterior) por una rápida evaporación del solvente, lo cual condiciona que pueda haber un arrastre de cierta cantidad de materia activa hacia la superficie. En cualquier caso, parece ser que este producto es menos sensible que el anterior a fenómenos de este tipo: simplemente decrecen los valores angulares porque el tratamiento no ha penetrado tanto en estas zonas.

En conclusión, y debido a las variaciones angulares observadas con este tratamiento respecto del material no tratado, el producto presenta una penetrabilidad muy importante (superior a los tres centímetros). De igual forma, destacar que la evolución angular desde el centro de la probeta hacia el exterior está siempre localizada por encima del límite de hidrorrepelencia.

## **Tratamiento 6 (Rhodorsil RC-80)**

El aspecto que presenta el gráfico tridimensional es bastante regular (figura 6), con una tendencia decreciente desde los bordes hacia el interior. No se observan deshomogeneidades acusadas. Los valores en las caras externas son altos (alrededor de 120°) descendiendo aproximadamente 10°, cada centímetro.

La proyección de estos valores en planta evidencia la regularidad anteriormente comentada; destacan como en el caso del tratamiento anterior cuatro grandes áreas: la primera, que reúne los valores superiores a 110°, ocupa un 20% del total de la superficie; estos valores que se distribuyen de forma paralela a las superficies externas de la probetas exceptuando las esquinas de la misma que son más redondeadas. Las siguientes áreas adoptan un aspecto más

redondeado a medida que se profundiza hacia el interior de la probeta, ocupando un 45% los valores comprendidos entre 110 y 100°, un 20% los valores entre 100 y 90°, y un 15% los menores de 90°. La morfología de las isogonias pone de manifiesto una vez más, que producto ha fluido de manera uniforme y gradual desde el exterior de la probeta hacia la médula central.

La representación del perfil de una de las diagonales, concuerda perfectamente con los datos anteriores: los valores comienzan en la superficie exterior con 120°, decreciendo de forma homogénea y gradual hacia el centro de la probeta, de tal forma que la proyección de los valores configura una recta desde la zona externa hasta 3.5 cm, en profundidad, alcanzando valores de 90°. En este punto hay una pequeña inflexión en forma de "v", que supera la barrera de la hidrofobicidad con muy pocos milímetros de longitud (6 ó 7 mm).

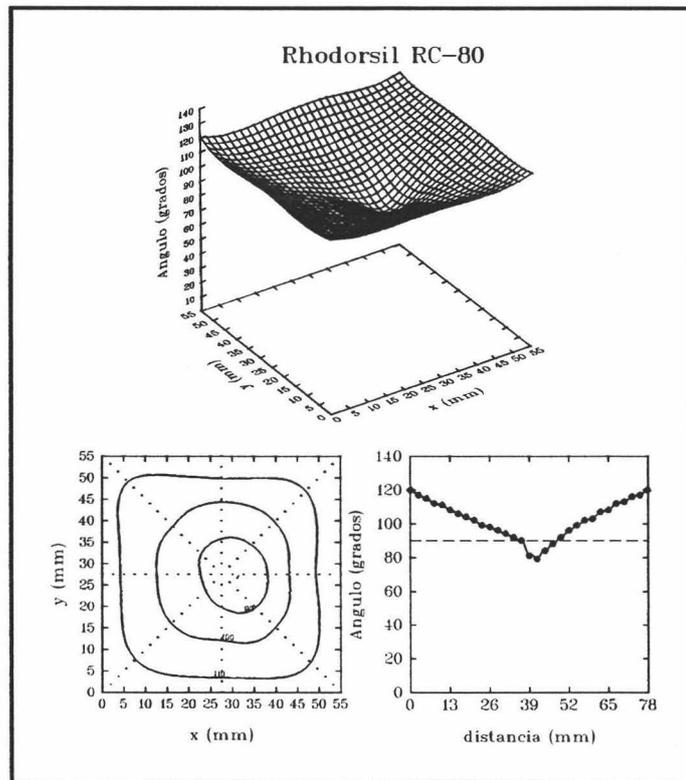


Figura 14.3 Diagramas de líneas de igualdad de ángulo (isogonias) para una probeta tratada con el tratamiento Wacker OH. Superior (representación tridimensional); inferior izquierda (planta de líneas isogonias); inferior derecha (perfil de los valores angulares en sentido diagonal).

La penetrabilidad de este producto en este tipo de roca es francamente aceptable; se superan con facilidad los 3 cm. de profundidad y en el 90% de los casos el producto tienen

valores de hidropelencia positivos, tan sólo hay una pequeña zona que sería susceptible de ser mojada.

### Tratamiento 7 (Paraloid B 72)

Los resultados obtenidos con este tratamiento son bastante diferentes a los observados hasta ahora, según se observa en la figura 7. Los valores máximos de ángulo de contacto superan escasamente el límite de hidropelencia, y sufren un descenso brusco, alcanzando el valor 0°, a los 10-15 mm de profundidad.

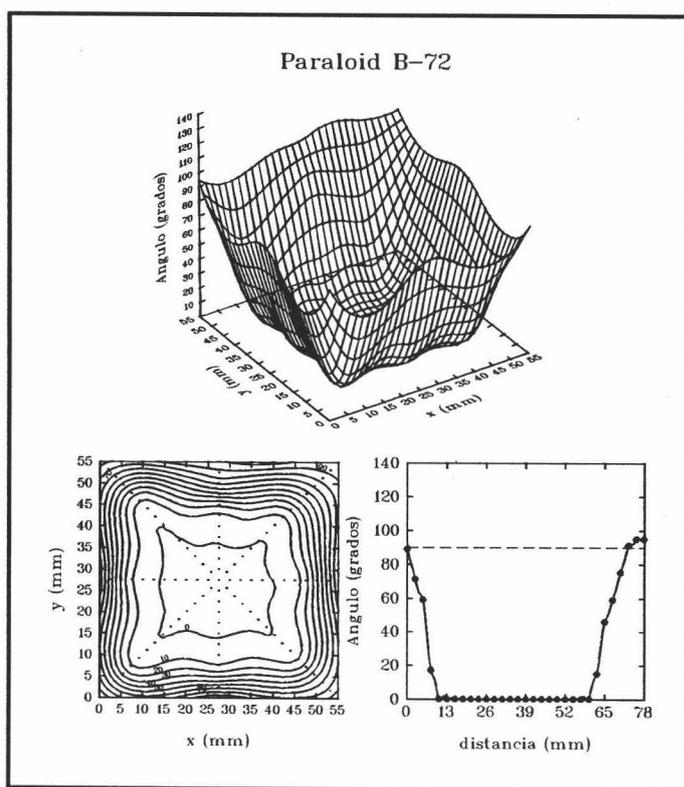


Figura 14.3 Diagramas de líneas de igualdad de ángulo (isogonias) para una probeta tratada con el tratamiento Wacker OH. Superior (representación tridimensional); inferior izquierda (planta de líneas isogonias); inferior derecha (perfil de los valores angulares en sentido diagonal).

La proyección de estos valores y el posterior trazado de líneas isogonias, evidencia lo anteriormente expuesto. Primeramente existen gran cantidad de ellas, lo que indica la considerable pérdida de valores desde la superficie de la probeta en dirección al interior. El

acúmulo de isogonias está sobre todo próximo a los bordes de la muestra, espaciándose a partir de la línea de  $10^\circ$ . Hay una agrupación más o menos definida que comprende todos los que van desde  $100^\circ$  hasta  $10^\circ$ , localizada en los primeros 10 mm, desde la superficie de la probeta; comprende un 35 ó 40% aproximado del total del área. Seguidamente desde los  $10^\circ$  hasta el valor 0, hay un área de aproximadamente un 10%, y el resto lo ocupan los valores de cero grados.

El perfil de valores de una de las diagonales coincide con lo expuesto, los valores comienzan entre  $95-90^\circ$ , iniciando a continuación una pérdida elevadísima de valores que llega hasta el cero a unos 10-20 mm, desde la superficie.

En conclusión, la penetrabilidad de este tratamiento según estos criterios, es escasa; tan sólo se superan unos pocos milímetros de espesor, originándose por tanto, una zona de discontinuidad importante, dado que hay un gran hueco en el centro de la probeta por donde fluiría libremente el agua, mientras que en la zona de los bordes aparece una barrera de consolidante lo que sin duda favorecerá la aparición de zonas preferenciales de alteración.

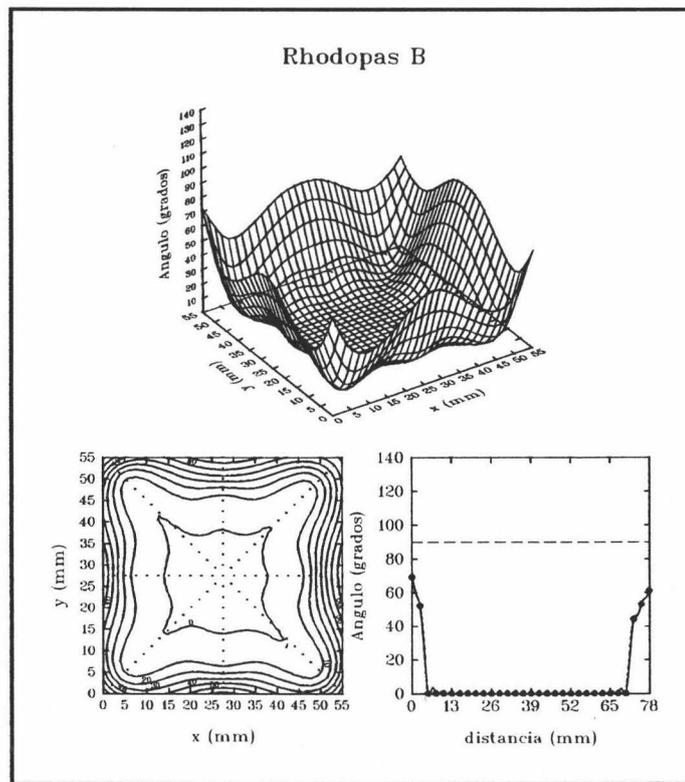


Figura 14.3 Diagramas de líneas de igualdad de ángulo (isogonias) para una probeta tratada con el tratamiento Wacker OH. Superior (representación tridimensional); inferior izquierda

(planta de líneas isogonias); inferior izquierda (perfil de los valores angulares en sentido diagonal).

## Tratamiento 8 (Rhodopas B)

Los resultados obtenidos con este tratamiento son bastante similares a los comentados en el caso anterior. En la figura número 8, se observa como en ningún caso se superan los  $70^\circ$ , y la penetrabilidad no sobrepasa los 5-10 mm.

Estos valores proyectados en un plano configuran un espectro de líneas de igualdad de ángulo característico. Paralelamente a las caras exteriores hay una compactación importante de isogonias, que comienzan desde el valor  $70^\circ$ , hasta los  $10^\circ$  aproximadamente. Dicha área representa alrededor del 25% del total de la superficie. El 75%, restante lo configuran el área de valores comprendidos entre  $0$  y  $10^\circ$  (30% aproximado), e iguales a cero (40%).

Del análisis del perfil obtenido mediante la proyección de valores de la diagonal correspondiente, se deduce la escasa penetrabilidad del producto (algo menos de 3 milímetros), y cómo todos los valores están situados ampliamente por debajo del límite de hidrorrepelencia. Esta débil penetrabilidad condiciona la formación de una zona amplia, exenta de producto por donde el agua circularía libremente. De igual forma la zona provista de producto, es susceptible de ser mojada.

## Tratamiento 9 (Rhodorsil RC-80 y Paraloid B-72)

Las características de penetrabilidad que presenta el tratamiento con la mezcla acril-silicónica son las siguientes (figura 9): en la gráfica tridimensional se observa una morfología moderadamente homogénea; los valores angulares son altos, comenzando desde  $110^\circ$ , aproximadamente hasta  $60^\circ$  ó  $70^\circ$  en el centro de la superficie analizada. La proyección en planta de estos valores conforma una serie de líneas que delimitan cinco áreas. La moderada aparición de isogonias pone de manifiesto igualmente la baja pendiente que se observa en el gráfico en tres dimensiones. La distribución de las mismas se produce, por lo general, de manera paralela a las superficies exteriores, hay que destacar que las zonas no mojables (cuyos valores son superiores a  $90^\circ$ ) representan aproximadamente un 50% del total del área medida, mientras que el resto son valores que oscilan desde los  $90^\circ$  hasta los  $60^\circ$ .

La proyección en perfil de los valores obtenidos con este tratamiento, muestra igualmente esta evolución desde la superficie de la probeta hasta el centro de la misma, produciéndose una inflexión o cambio de pendiente justo en los valores de los que se supera el límite de hidrorrepelencia (distancias de 15 mm, aproximadamente). Desde este punto hasta el centro de la probeta los valores de ángulo de contacto disminuyen, hasta los  $60^\circ$ .

En consecuencia, la penetrabilidad de esta mezcla supera sobradamente los 3 cm, aunque la cantidad de producto depositada se ve mermada alrededor del centímetro de profundidad. La forma escalonada del perfil puede responder a una rápida evaporación del disolvente en un momento determinado, arrastrando consigo una buena parte de la materia activa depositada en el centro de la probeta.

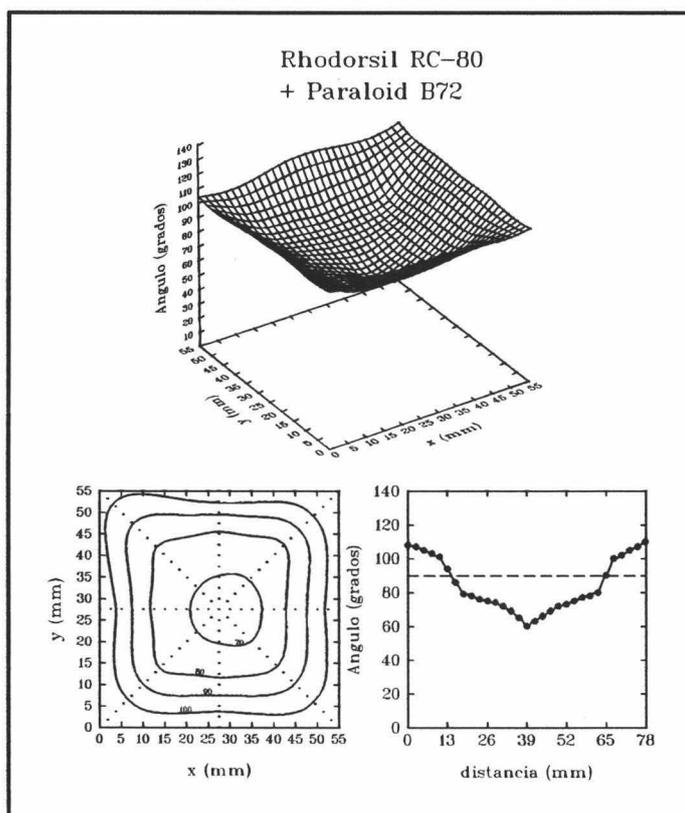


Figura 14.3 Diagramas de líneas de igualdad de ángulo (isogonias) para una probeta tratada con el tratamiento Wacker OH. Superior (representación tridimensional); inferior izquierda (planta de líneas isogonias); inferior derecha (perfil de los valores angulares en sentido diagonal).

### Tratamiento 10 (Rhodorsil RC-80 y Rhodopas B)

La superficie obtenida con este tratamiento (mezcla vinil-silicónica) presenta unas características bastante diferentes a la observada con el compuesto anterior (figura 10). Los valores oscilan desde 100 ó 110°, aproximadamente, hasta el origen en un corto espacio: consecuentemente la pendiente que se observa es bastante grande. De igual forma en las zonas

adyacentes a la superficie se observan formas entrantes y salientes, a consecuencia de la heterogeneidad angular medida.

La proyección de estos valores en planta, y la posterior representación de líneas de igualdad de ángulo, ofrecen un conjunto de isogonias fuertemente compactadas, y por tanto indicativo de la existencia de un elevado gradiente de valores.

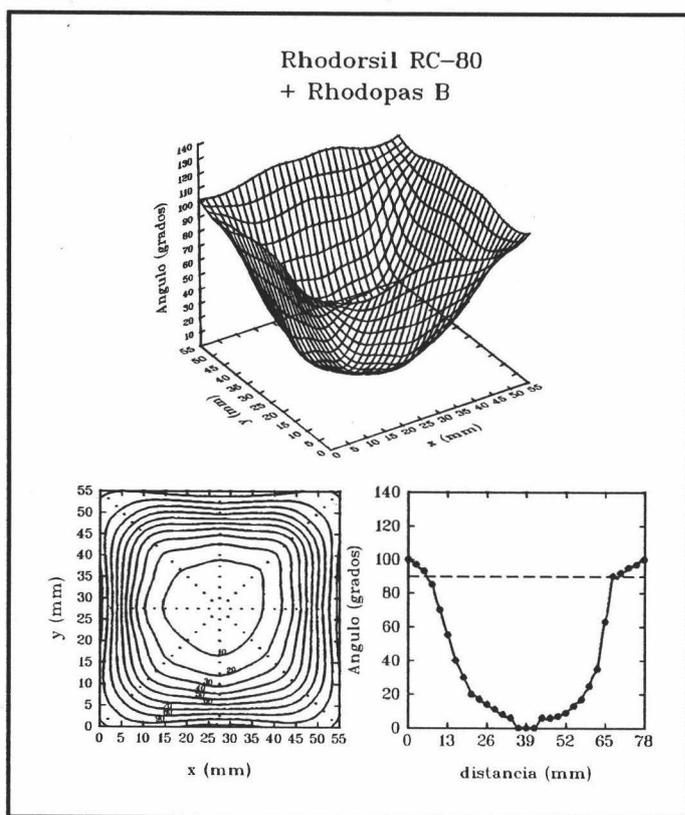


Figura 14.3 Diagramas de líneas de igualdad de ángulo (isogonias) para una probeta tratada con el tratamiento Wacker OH. Superior (representación tridimensional); inferior izquierda (planta de líneas isogonias); inferior izquierda (perfil de los valores angulares en sentido diagonal).

El perfil que se ha obtenido, muestra con mayor claridad la trayectoria seguida con la aplicación de este tratamiento. Los valores angulares exteriores se sitúan en  $100^\circ$  aproximadamente; rápidamente hay un cambio de pendiente que rebasa el límite de hidropelencia a los pocos milímetros de la superficie (5 ó 6 mm). A continuación hay un descenso importante con una pendiente alcanzándose los  $20^\circ$ , a una distancia de 20 mm. La

pendiente disminuye ligeramente conformándose una pequeña zona de pocos milímetros cuyos valores son cero.

Por tanto, la penetrabilidad observada con este compuesto, supera los tres centímetros. No obstante la zona que muestra hidrorrepelencia es muy pequeña, comprendiendo algo más de un 70%, la zona susceptible de ser mojada; paralelamente queda de manifiesto la presencia de un área de pequeñas dimensiones por la que podría discurrir libremente el agua.

### Tratamiento 11(Rhodorsil RC-80, Paraloid B-72 y Rhodopas B)

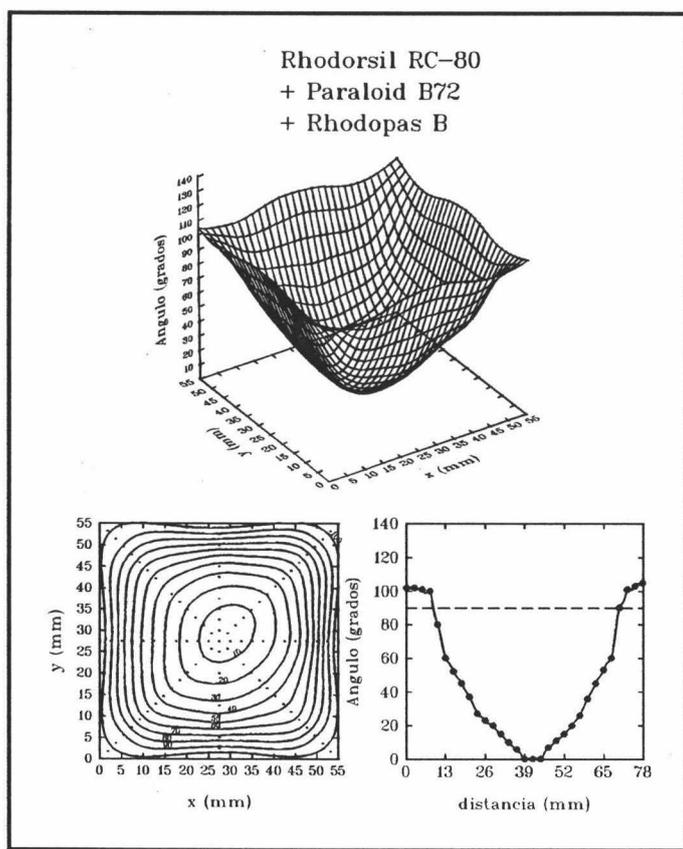


Figura 14.3 Diagramas de líneas de igualdad de ángulo (isogonias) para una probeta tratada con el tratamiento Wacker OH. Superior (representación tridimensional); inferior izquierda (planta de líneas isogonias); inferior derecha (perfil de los valores angulares en sentido diagonal).

La proyección en planta de las líneas de igualdad de ángulo, muestra una similitud importante, aunque estas tienen un mayor distanciamiento las unas de las otras. La distribución en la superficie de la probeta es bastante regular, es decir, guardan un gran paralelismo con los bordes de la probeta mostrándose en un primer momento cuadrangulares, y derivando progresivamente a circulares hacia el centro de la misma. El área con valores comprendidos dentro de la barrera hidrófuga, representa un 20% del total de la superficie tratada.

Las características de penetrabilidad que se han registrado con este tratamiento, son en gran medida coincidentes con las observadas en la mezcla anterior. La morfología de la superficie tridimensional que se ha obtenido (figura 11) es prácticamente idéntica a la de la mezcla vinil-silicónica, si bien, posee una pendiente decreciente menos acusada. En este caso las irregularidades gráficas del borde de la superficie tridimensional, indican de igual forma que existen una heterogeneidad de valores angulares.

El correspondiente perfil de una de las diagonales pone de manifiesto varios aspectos, entre los que cabe destacar que el producto ha penetrado prácticamente en toda la probeta, exceptuando unos pocos milímetros cuyo valor angular es cero. Los valores de ángulo de contacto comienzan en la superficie con  $100^\circ$ , estabilizándose unos pocos milímetros y posteriormente decrecer. El límite de hidrófuga está localizado aproximadamente a un centímetro desde el borde exterior, lo cual constituye como se comentó anteriormente un 20% máximo de superficie no mojable. El resto sería zona susceptible de ser mojada, y sobre todo habría un canal exento de producto de unos milímetros (4 ó 5 mm), que permitiría la libre circulación del agua.

## **14.4. DISCUSION Y CONCLUSIONES**

Por lo general este apartado se ha reservado en todos los capítulos para comparar los resultados obtenidos con unos y otros tratamientos, y posteriormente confeccionar una lista con el producto o productos con las mejores características. En este capítulo también se hará así, aunque hay que tener en cuenta una serie de consideraciones, tales como si el producto es consolidante o hidrófuga, o ejerce ambas funciones a la vez.

Si atendemos de forma exclusivamente a la penetrabilidad de los productos, habría que diferenciar varios grupos: tratamientos cuya penetrabilidad ha sido nula o muy baja, tratamientos con penetrabilidad moderada y tratamientos que han cubierto toda el área.

El primer grupo estaría constituido por los compuestos inorgánicos a base de calcio y de bario. Estos dos tratamientos quedan depositados exclusivamente en la superficie de la probeta, por lo que no tiene sentido seguir una posible evolución hacia el interior de la misma.

Otros dos tratamientos cuya penetrabilidad es también muy baja, son los compuestos orgánicos acrílico y vinílico respectivamente, el primero de los dos penetra hasta un centímetro

como máximo, mientras que el vinílico ha sido medido en profundidades de 3 ó 4 milímetros. La razón de esta baja penetrabilidad puede estar motivada por varios aspectos: la técnica de aplicación no facilita que el producto este en contacto un tiempo lo suficientemente extenso, con lo cual siempre se produce una evaporación excesiva de los disolventes, arrastrando hacia la superficie este tipo de resinas. Por último, la penetrabilidad de este tipo de productos es función de su tamaño molecular, que indiscutiblemente es bastante elevado para penetrar por capilares de radio muy pequeño. La conjunción de estos dos factores sin duda condiciona unos resultados poco halagüeños, como los que aquí se presentan.

En cualquier caso los resultados obtenidos con el copolímero acrílico (Paraloid B 72), me inclina a una opinión no excesivamente desalentadora en cuanto a sus posibilidades. No obstante, trabajos previos (Villegas, 1989), establecen una bajísima penetrabilidad (5 mm), nuestros no tan desfavorables valores (10-15mm), pueden deberse al método de impregnación utilizado, y a la técnica de control o medición del grado de penetrabilidad. En este sentido, la técnica de tinción (usada en estos trabajos previos) no permite discriminar entre superficies en las que la concentración de producto consolidante es muy pequeña, con aquellas desprovistas del mismo. Por otra parte, los valores obtenidos nos indican que la impregnación a pincel, con los requerimientos seguidos aquí, permite obtener valores satisfactorios.

Un segundo grupo lo constituyen los tratamientos realizados con la mezcla vinil-silicónica, y acril-vinil-silicónica; estos dos productos aunque cubren la gran mayoría de la probeta, dejan una pequeña zona exenta de producto. La razón más clara que se puede aportar según mi criterio, está en la adición de la resina vinílica (Rhodopas B), y acril-vinílica (Paraloid B-72 y Rhodopas B) respectivamente a la resina silicónica, la cual, como se ha puesto de manifiesto en el apartado de resultados, presenta unos valores de penetrabilidad total. Curiosamente, la mezcla acril-silicónica (Rhodorsil RC-80 y Paraloid B-72) si consigue unos rangos de penetrabilidad totales. Por consiguiente parece que la adición de compuestos vinílicos a la resina silicónica (Rhodorsil RC-80), provoca una disminución de la penetrabilidad de esta.

Además de la mezcla anterior, el monómero siliconado (Dinasytan MTES), el oligómero siliconado (Rhodorsil H 224), la resina silicónica (Rhodorsil RC-80) y el alcoxisilano (Wacker OH), presentan penetrabilidad total.

No obstante, habría que reconsiderar aquellos tratamientos cuya función es consolidante (Wacker OH, Rhodorsil RC-80, Paraloid B-72, Rhodopas B, y Mezclas); en algunos casos hemos observado que disminuye la cantidad de materia activa desde el exterior de la probeta hacia el centro de la misma. En el caso de los dos compuestos orgánicos (acrílico y vinílico), este hecho supone la formación de una interfase muy importante en la estructura de la roca, creando zonas de discontinuidad, especialmente porque la transición de materia activa desde la superficie hacia el centro no es gradual, sino que se produce de forma brusca. La variación de materia activa en el resto de los tratamientos no supondría un inconveniente excesivo, puesto que esta transición, si tiene lugar generalmente, de forma gradual.

Por lo que respecta a los productos de características hidrorrepelentes los mejores resultados corresponden al producto Rhodorsil H 224, cuya penetrabilidad ha sido total en la probeta, manteniendo valores angulares siempre por encima del límite de hidrorrepelencia. Seguidamente los compuestos Rhodorsil RC-80, Dinasytan MTES, y las mezclas. Comentar de forma somera la especial sensibilidad del tratamiento protector Dinasytan MTES, a las condiciones de secado y polimerización, dado que un exceso de temperatura puede arrastrar por evaporación una considerable cantidad de materia activa desde el centro de la probeta hasta la superficie, ello es debido fundamentalmente a los disolventes tan volátiles que contiene, y a la poca cantidad de materia activa presente en el producto comercializado.

Por lo que respecta a los paralelismos observados en otros ensayos, conviene señalar la reciprocidad que se ha observado mediante la visualización con Microscopía electrónica.

A la luz de los resultados, además de las consideraciones anteriores, considero de interés una evaluación de la técnica de control de la penetrabilidad aquí seguida frente al método de tinción. Con este método, el elemento de tinción es repelido por los productos hidrofugantes. Por tanto sólo es posible discernir con esta técnica aquellas áreas totalmente hidrófugas, es decir con ángulos superiores a  $90^\circ$ , mientras que las zonas provistas de consolidante o protector en menor proporción, cuyo ángulo es inferior a  $90^\circ$ , serían tintadas y por consiguiente se considerarían como una zona donde no ha entrado el producto.

Esta observación no sólo tendría incidencia sobre material consolidante (teóricamente no hidrófugo), sino que sería aplicable a tratamientos protectivos, que como hemos podido comprobar en apartados precedentes el ángulo de contacto agua-piedra-tratamiento, está en función de la cantidad de materia activa.

Con objeto de comprobar lo anteriormente expuesto, dentro del contexto de la investigación llevada a cabo, he podido realizar algunos ensayos con esta técnica, siendo los resultados los que a continuación se presentan (fotografía número????????):

En el caso de los tratamientos inorgánicos (calcio y bario), la correspondencia existente entre la técnica de tinción y la desarrollada en el actual capítulo es completa. Dada la baja penetrabilidad de estos dos productos, y de su falta de hidrorrepelencia la tinta ha manchado toda la superficie cortada en ambos casos. Con el tratamiento consolidante Wacker OH, los resultados que ofrece esta metodología equivalen a una ausencia de penetrabilidad, dado que toda el área aparece manchada, con mayor intensidad si cabe que los tratamientos anteriores.

En el caso del monómero siliconado Dinasytan MTES, la probeta presenta la mitad de su superficie manchada ligeramente, mientras que el resto aparece limpio. Esto no corresponde con la suave pendiente gráfica que se ha obtenido con la técnica de medición del ángulo de contacto.

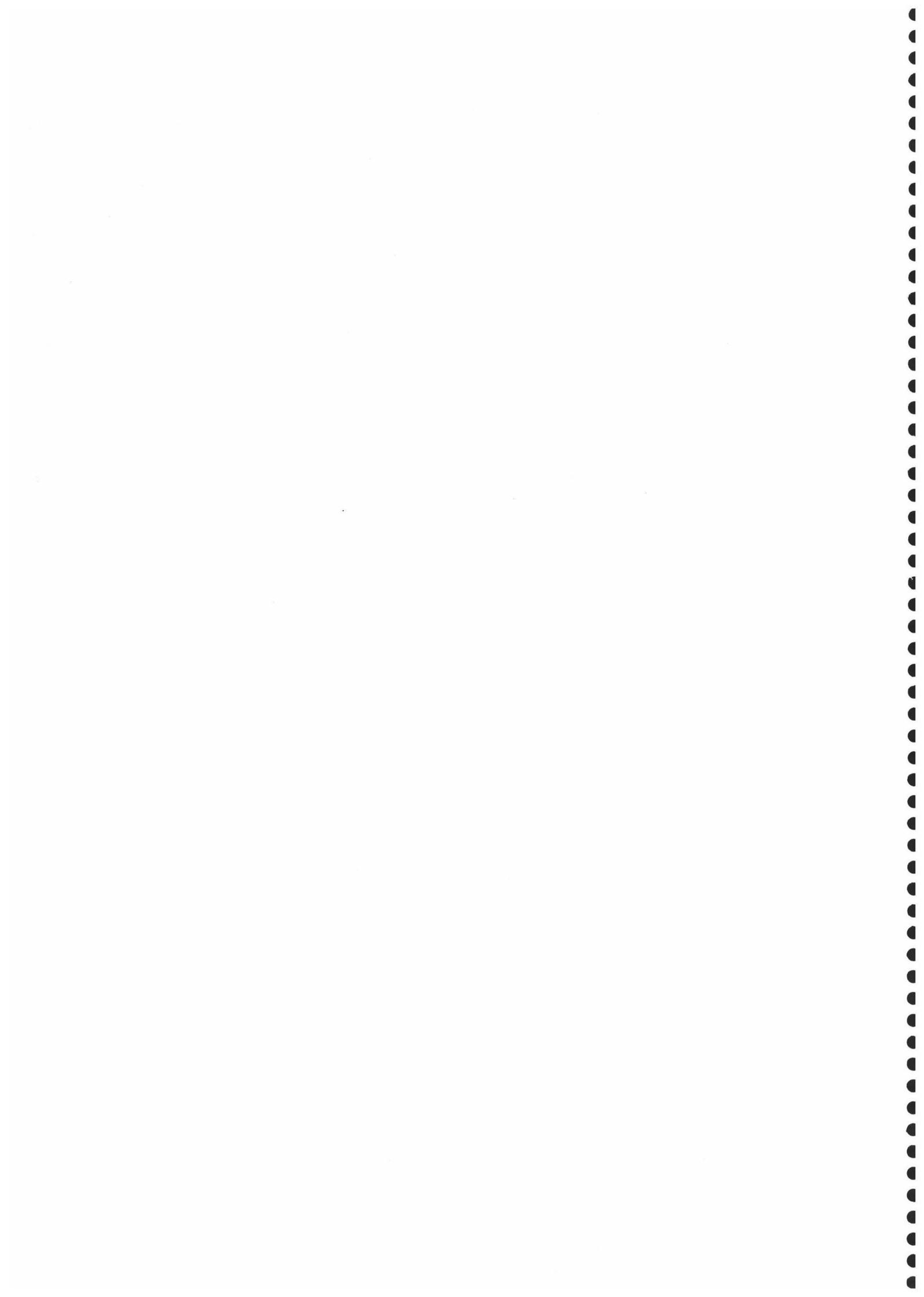
Donde si parece que hay coincidencia es con los tratamientos Rhodorsil H 224, y Rhodorsil RC-80, los cuales muestran con una técnica u otra una penetrabilidad total. Con la aplicación de tinta indeleble es posible observar, cómo ambas superficies están exentas de manchas. Con los compuestos acrílico y vinílico respectivamente (Paraloid B-72 y Rhodopas B) no se ha observado coincidencia; en el primer caso la superficie aparece totalmente manchada, cuando debiera de aparecer al menos una pequeña franja hidrorrepelente circundando todo el perímetro interno. El caso de la resina vinílica es aún menos coincidente, dado que la intensidad de la zona manchada es moderada, apareciendo incluso un área de reducidas dimensiones exenta de color.

En el caso de las mezclas tampoco existe una buena correlación entre el método de medición del ángulo de contacto y el de tinción, por lo menos con la mezcla acril-silicónica; la probeta no está tintada en ninguna parte, cuando debiera de aparecer una zona de al menos 3.5 cm, manchada. En las mezclas restantes es posible observar un relativo paralelismo, con buena voluntad; en los dos casos (mezcla vinil-silicónica, y acril-vinil-silicónica) es posible diferenciar un borde exento de tinta de unos pocos milímetros, que recorre de forma perimetral el borde exterior de la probeta.

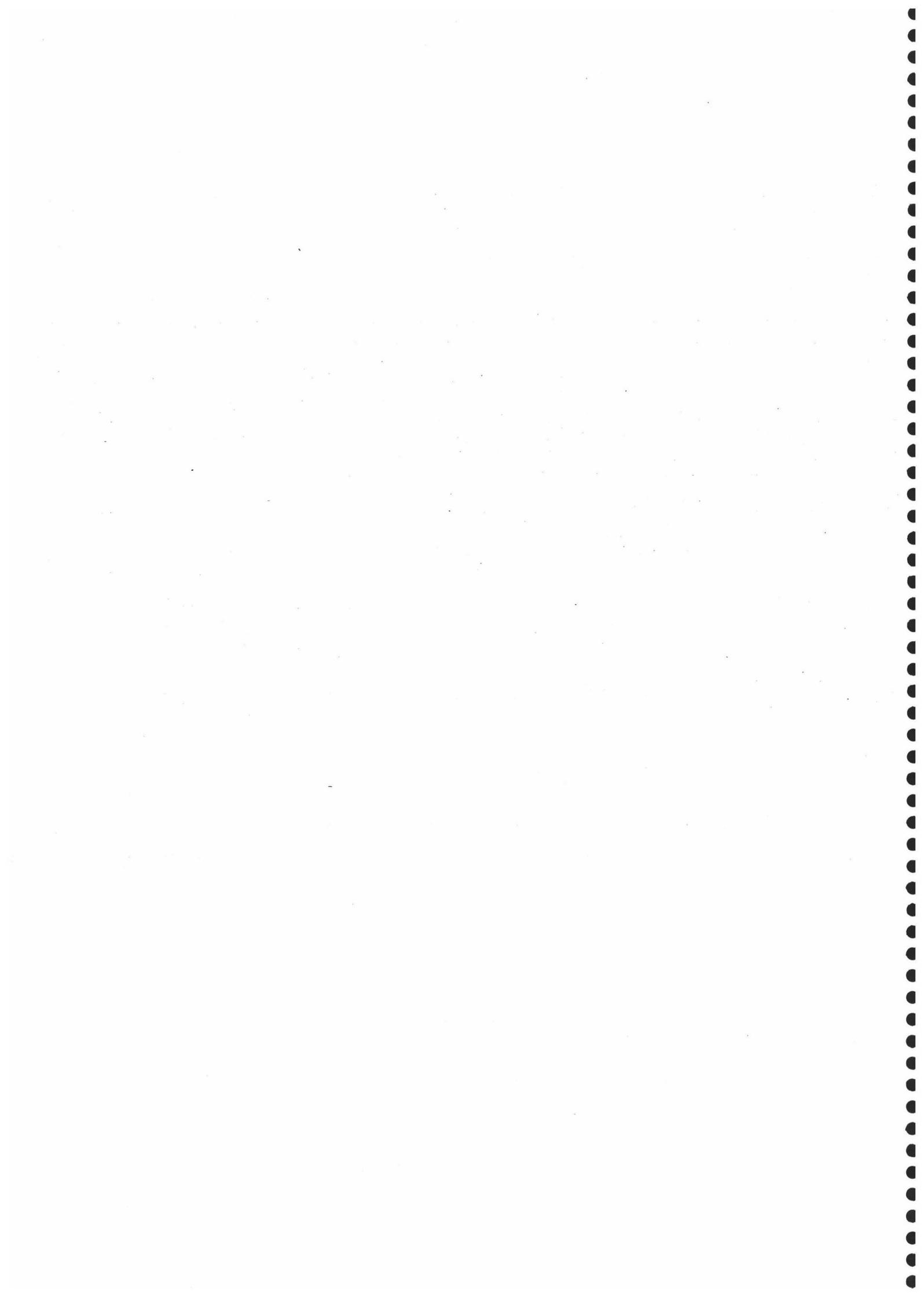
Otro método recientemente aplicado en el control de la penetrabilidad de diversos tratamientos es el realizado por Galán y Carretero (1994). El fundamento de este ensayo está en la medición de la velocidad de pulsos ultrasónicos a través de la piedra tratada, de tal forma que, a partir del incremento en la velocidad, es posible determinar la profundidad de penetración. La parte experimental de este ensayo consiste en aplicar los transductores de emisión-recepción cada 0.5 centímetros, comenzando por la parte tratada; posteriormente los valores obtenidos se representan en un diagrama x-y (longitud frente a velocidad). Los resultados presentados por los citados investigadores indican una profundidad de penetración de 3 y 5 centímetros en el caso del compuesto acril-silicónico y del consolidante a base de silicato de etilo respectivamente (DIAL PMA SIL, y Tegovakon), mientras que en el caso del protector Tegosivín tampoco se obtienen variaciones en los valores de velocidad de transmisión.

Analizando los resultados que se presentan en este trabajo, se observa que las variaciones de transmisión de pulsos ultrasónicos, en la mayoría de los casos, responde a la heterogeneidad propia del material pétreo de partida (caliza bioclástica), cuya oscilación es característica dada la también heterogénea estructura de estas rocas. Solo he podido observar cierta coherencia en los resultados gráficos que se presentan para el tratamiento consolidante (Tegovakon), en donde se observa una determinada homogeneidad en los valores de velocidad de transmisión en los primeros cinco centímetros, lo cual si que podría ser indicativo de una homogeneización inducida por la precipitación de sílice amorfa en el interior de los poros.

En conclusión, y sin pretender quitar validez al método empleado por Galán y Carretero (1994), creo que la metodología que he diseñado presenta una mayor eficacia y una mayor amplitud, pudiendo discriminar, por lo menos en este tipo de roca, entre consolidante y protector sin ningún problema.



**15 ENSAYO DE  
ENVEJECIMIENTO NO  
ACELERADO  
(ESTACION EXTERIOR)**



# **15. ENSAYO DE ENVEJECIMIENTO NO ACELERADO**

## **15.1 INTRODUCCION**

El experimento que se ha desarrollado en este capítulo, ha consistido en la colocación de una serie de probetas (tratadas y no tratadas) bajo unas condiciones similares a las que teóricamente se encontraría un edificio; en definitiva, las probetas que estaban unidas entre si se mediante un mortero, se han introducido en unas cubetas que contenían material de relleno (tierra y arenas), similar al que existe en la ciudad de Granada, y han sido expuestas durante un tiempo a la intemperie.

Los objetivos que se persiguen con la realización del mismo, son observar cómo y con qué velocidad se altera la roca de Escúzar, con o sin tratamientos consolidantes y/o protectivos bajo unas condiciones de alteración no aceleradas. Los resultados de este ensayo pueden proporcionarnos una idea aproximada de la durabilidad de la roca, con independencia de que este tratada o no, sobre todo, por que este prueba somete a los materiales ensayados a

condiciones de alterabilidad reales, en los que la conjunción de toda una serie de factores de alteración se mezclan entre si. Es cierto que como consecuencia de la amplia variabilidad en cuanto a fenómenos de alteración que se producen, los resultados obtenidos pueden ser, en no pocos casos confusos, pero sin duda, se tendrá la seguridad de haber intentado emular una situación más real, que las que usualmente se tratan de realizar en laboratorio. Por ello, independientemente de que sea posible cuantificar, o tan siquiera proponer un modelo a partir de los resultados obtenidos, pienso que simplemente con la visualización de las alteraciones que se han producido a partir del inicio del ensayo es suficiente.

Este ensayo no está sujeto a la normalización de anteriores experimentos, por consiguiente se fundamenta en una serie de fenómenos físicos de alteración como pueden ser todos aquellos relacionados con el movimiento de agua dentro y fuera de la roca (saturación-desorción, capilaridad, hielo-deshielo, etc.), y lógicamente los que actúan de forma mecánica (cristalización de sales, dilatación-contracción, erosión). Estas alteraciones no sólo afectarían a la roca no tratada, sino que influirían en el comportamiento de los consolidantes y protectivos aplicados en el material pétreo, puesto que a las alteraciones anteriormente comentadas, habría que sumarle la inducida por la acción del sol: es decir, habría que tener en cuenta la mayor o menor resistencia de los tratamientos utilizados a la radiación UV, e indudablemente la conductividad térmica de estos compuestos.

No existe una tendencia generalizada a la hora de realizar ensayos de este tipo, sobre todo por que en la gran mayoría de los casos el estudio de los materiales susceptibles de ser empleados en una obra de restauración, están sujetos a la urgencia propia que requieren este tipo de intervenciones. Por consiguiente, es difícil encontrar paralelos con las características aquí desarrolladas.

## 15.2. MATERIALES Y METODOS

Los materiales utilizados en la realización de este ensayo han sido, 12 probetas de biocalcarenita de 12x12x60 cm aproximadamente (una de ellas sin ningún tratamiento, y el resto con los diferentes productos estudiados en esta memoria de investigación), tres cubetas de material plástico, altamente resistente con unas medidas aproximadas de 60x45x45 cm, material de relleno (tierra de Granada), sales varias (ClNa y SO<sub>4</sub>Mg) y un mortero de unión para las probetas, realizado a base de cal aérea, cemento portland y árido de marmolina (1/2-1/2-6 partes respectivamente).

La metodología ha sido la siguiente: las probetas se han preparado de la misma forma que se ha descrito en el capítulo II, es decir se han secado primeramente, y se han aplicado los tratamientos mediante impregnación a pincel, por todas las caras de las mismas. Una vez saturadas de producto, se ha procedido a secarlas y eventualmente permitir que los tratamientos polimericen, correctamente gracias a las condiciones de temperatura y humedad relativa establecidas.

Una vez que los tratamientos han secado correctamente (3 ó 4 meses después de la aplicación), se ha preparado grupos de cuatro probetas unidas entre sí mediante el mortero que se comentó anteriormente. Ello, ha permitido establecer algo aproximadamente similar al paramento, de un edificio. Tras la realización de los bloques constituidos cada uno de ellos por cuatro probetas, se han introducido en las cubetas de plástico y se han apoyado sobre parte de la tierra que contenían. Seguidamente se han rellenado los huecos con tierra, de tal forma que las probetas han quedado enterradas parcialmente (han quedado expuestos 35 cm, de un total de 60), de igual forma que los cimientos de un edificio (figura 1). Una vez finalizada la preparación de las cubetas (3 en total) conteniendo las muestras, éstas han sido ubicadas a la intemperie, concretamente en una terraza del edificio de la Facultad de Ciencias de Granada, siendo la orientación de las mismas según la dirección Norte-Sur.

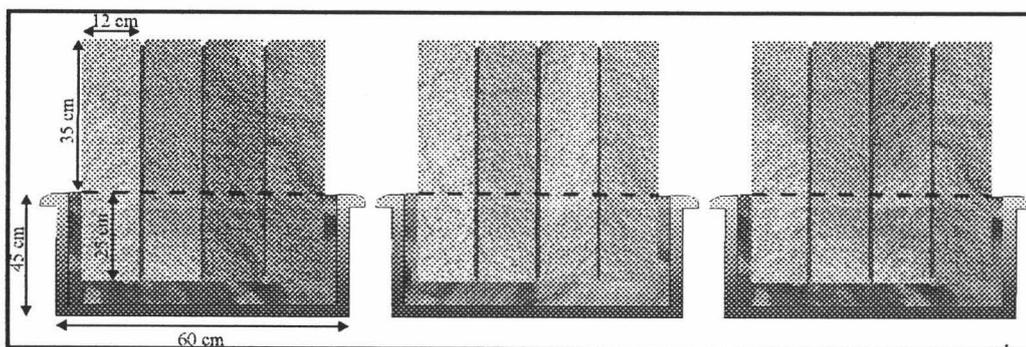


Figura 1. Esquema representativo de la preparación de la estación exterior de envejecimiento no acelerado. Cada probeta parcialmente enterrada, corresponde a un tratamiento aplicado (excepto la primera de todas que corresponde al material no tratado).

Dado que en este ensayo se ha pretendido similar en la forma más aproximada la situación de alteración que puedan estar los edificios en su entorno, a la tierra de relleno se le ha adicionado una cantidad determinada de sales ( $\text{ClNa}$  y  $\text{SO}_4\text{Mg}$ ), con la finalidad de emular más fielmente la situación real, cuyo efecto disruptivo es notorio. Estas sales han sido seleccionadas porque aparecen con frecuencia en el subsuelo, y por consiguiente conforman un factor de alteración muy usual en medios de alteración reales. La cantidad agregada en cada cubeta ha sido de un 2% aproximadamente (respecto al volumen total de cada cubetas) de  $\text{ClNa}$ , y un 0.3% de  $\text{SO}_4\text{Mg}$ , siendo adicionadas mediante dilución en agua destilada.

Igualmente, a las cubetas se les ha incorporado de forma esporádica una determinada cantidad de agua destilada, de esta forma se ha asegurado que la tierra tuviera constantemente un grado de humedad, hecho que es habitual en un entorno natural.

Junto a la estación de envejecimiento no acelerado, se ha colocado una caseta de control termohigrométrico, de tal forma que ello ha posibilitado seguir de forma continuada el control de las variables térmicas e higras en intervalos de una hora desde el momento en que

fue instalada la estación experimental. Para la recogida de datos referentes a precipitación, se ha recurrido a los datos proporcionados por el Instituto Nacional de Meteorología, concretamente a los obtenidos en la estación situada en el aeropuerto de Granada.

Comentar por último, que la estación fue instalada durante el año 1992, con lo cual el tiempo mínimo de recopilación de datos ha sido de dos años desde su colocación. Estos está referidos esencialmente a las alteraciones macroscópicas que se han producido durante el tiempo de control; lógicamente, el seguimiento fotográfico ha sido esencial a la hora de controlar los cambios que se han efectuado sobre las diferentes probetas.

Con este ensayo se ha pretendido básicamente, contrastar estos resultados con los obtenidos en los restantes ensayos, de tal forma que con la conjunción de ambas informaciones se puedan afirmar las conclusiones propuestas de forma parcial en cada uno de los apartados desarrollados. En consecuencia, hay que considerar esta experiencia como un método de apoyo al resto de los experimentos; obviamente los errores que se derivan pueden ser muy importantes, puesto que hay una gran cantidad de variables que no han sido controladas.

### 15.3. RESULTADOS

Los parámetros para controlar la evolución de las alteraciones experimentadas por las distintas probetas serán: color y variaciones cromáticas durante el periodo estudiado. Este análisis se realizará de forma visual, a partir de la documentación fotográfica realizada antes de colocar las probetas, y de la obtenida durante el tiempo que ha durado el ensayo.

Pérdida de material y alteraciones macroscópicas observables en las probetas, tanto de una forma semicuantitativa (% de pérdida respecto al volumen inicial), como de una forma descriptiva. Este aspecto proporcionará una idea del grado de compactación inicial de las muestras y cómo han evolucionado.

Hidrorepelencia, constatado a partir del depósito de gotas sobre la superficie de las probetas, y cuantificando a partir de la experiencia adquirida (en ensayos previos), si existe o no hidrorepelencia. Igualmente, se tendrá en cuenta la altura de humedad por capilaridad que se ha observado en las probetas en determinadas ocasiones (sobre todo cuando la tierra ha presentado un elevado grado de humedad).

Gran parte de la documentación fotográfica recopilada durante la realización del ensayo, se presenta en las láminas números XXXXXXXXXXXX.

Por último, cabría comentar que las probetas expuestas a la intemperie han soportado una serie de contrastes climáticos importantes. En este sentido, hay que tener en cuenta que el tiempo que han estado colocadas, al menos un tercio del total ha existido la posibilidad de producirse heladas nocturnas, mientras que durante el período diurno los gradientes de

## 15 ENSAYO DE ENVEJECIMIENTO NO ACELERADO (ESTACION EXTERIOR)

temperatura de superficie han llegado a ser de 35°C. Este hecho unido a la humedad relativa (por lo general bastante alta en esos meses), ha provocado sin duda en aquellas probetas cuyos tratamientos no poseen hidropelencia, fenómenos de hielo-deshielo.

Tabla XX.- Valores medios mensuales de temperatura, humedad relativa y precipitación, correspondientes a los años 1992, 1993 y 1994.

MES	AÑOS								
	1992			1993			1994		
	T°C	HR%	P (l/m <sup>2</sup> )	T°C	HR%	P (l/m <sup>2</sup> )	T°C	HR%	P (l/m <sup>2</sup> )
Enero	4.6	70	10.3	5.0	67	2.1	6.8	72	46.2
Febrero	8.0	62	53.7	7.6	63	8.2	8.1	67	53.1
Marzo	11.0	55	26.1	11.0	58	28.2	12.8	61	6.2
Abril	14.1	50	33.3	12.4	55	50.1	12.3	53	37.8
Mayo	18.3	47	7.6	16.1	59	40.1	18.2	51	21.9
Junio	17.9	56	39.4	21.6	45	3.4	23.1	39	0.3
Julio	24.6	42	2.3	25.5	38	0.0	27.3	32	0.6
Agosto	24.7	41	0.2	25.1	43	2.0	26.8	39	0.6
Setiembre	21.2	54	14.9	19.0	53	5.7	19.5	51	11.6
Octubre	13.2	71	89.0	13.1	69	60.5	16.6	72	46.2
Noviembre	10.2	75	16.1	10.0	80	35.9	12.6	73	33.3
Diciembre	7.4	76	17.1	7.0	75	3.6	7.3	71	3.3

Por el contrario, durante los meses calurosos las probetas han experimentado presumiblemente varios fenómenos: dilataciones y contracciones diferentes a la del material exente de tratamiento (con especial relevancia en algunas de ellas), y sobre todo el recalentamiento de las paredes de las probetas ha provocado un fenómeno de difusión de soluciones salinas presentes en el interior de la roca, creando en algunos casos subeflorescencias.

En relación a los valores de humedad relativa y precipitación, observados durante el tiempo de ensayo, estos han sido bajos (precipitación) pero suficientes para mantener mojada una tierra con un alto contenido en arcillas, mientras que la humedad relativa ha permitido que se adhirieran con gran facilidad a las superficies pétreas partículas diversas, provocando en no pocos casos un oscurecimiento de las superficies y una aceleración de los procesos de alteración (tabla número ???, y figura número 2).

### Material no tratado

Las características del material no tratado al comienzo de la prueba son similares a las que se observa en el material recién cortado de la cantera. Dureza media y una compactación aceptable, donde las aristas del trozo llegan a ser cortantes. El color de esta es claro, ligeramente amarillento. El ángulo de contacto que posee esta probeta es cero.

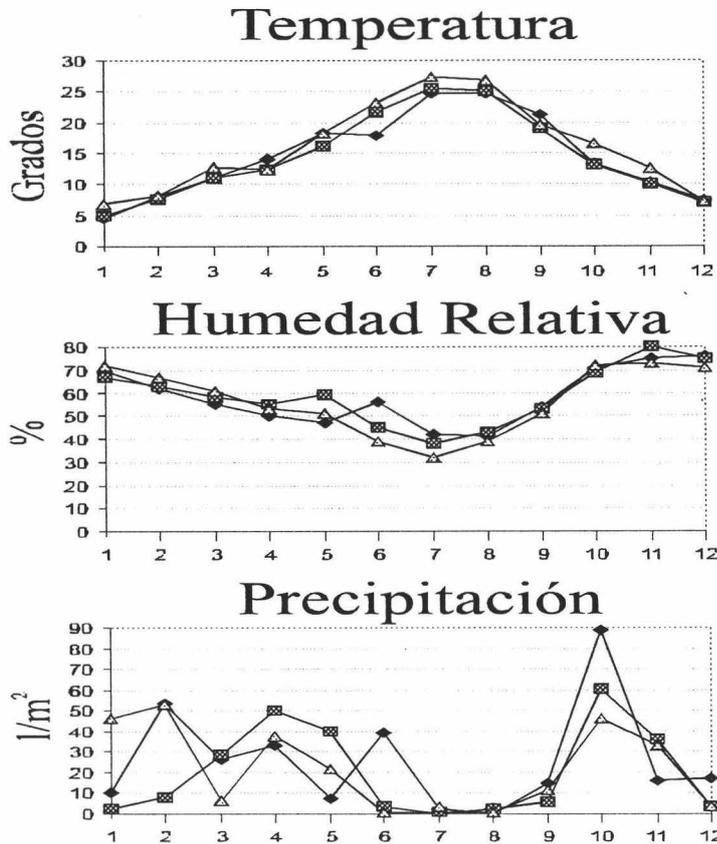


Figura 2. Gráficos correspondientes a los valores medios mensuales de temperatura (°C), humedad relativa (%) y precipitación (l/m<sup>2</sup>), correspondiente a los años 1992, 1993 y 1994.

Transcurridos entre 7 y 9 meses, la probeta comienza a perder algunos granos por las aristas y las esquinas; este hecho es constatable además del evidente redondeamiento que han sufrido las aristas (al pasar la mano estas no son cortantes), sobre todo porque aparece en la base de las mismas (interfase probeta-tierra) una cantidad importante de material arenizado. Igualmente en algunas zonas comienzan a aparecer pequeñas alveolizaciones, y pérdida de material de mayor envergadura (aproximadamente 5-10 mm). El color de la probeta sigue siendo el mismo, si bien aparece con acúmulos de polvo en toda la superficie.

Las zonas basales de la probeta están mojadas, apareciendo un cerco característico como consecuencia de la humedad, y del arrastre de óxidos y otras sustancias que se han depositado en los huecos de la piedra. Justamente por encima de esta zona se han constatado eflorescencias cuya envergadura supera en longitud los 8 ó 9 cm, aunque sin embargo, no parece que estén excesivamente incrustadas en los poros. Unido a esta forma de alteración, se pueden observar macroscópicamente pequeños alvéolos con unas dimensiones muy bien definidas (aproximadamente 4 ó 5 mm).

Nov 1992  
 Junio 1993  
 Nov - 1993  
 Nov-1994

Estas formas de alteración suelen darse tanto en la cara situada al Sur, como la orientada hacia el Norte, aunque en esta última la humedad progresa con más facilidad en altura.

Transcurrido un año aproximadamente, la probeta no tratada se muestra totalmente alveolizada, cuyos tamaños oscilan entre 3 y 5 mm. Destaca de manera impactante la generalizada arenización que presenta la totalidad de la probeta, tanto en su vertiente Norte como en la Sur. El aspecto de las aristas tiende en mayor grado que meses antes al redondeamiento. La base superior de la probeta presenta gran cantidad de alvéolos, consecuencia debida a procesos de disolución. Las zonas inferiores de esta muestra, vuelven a estar humedecidas y pigmentadas por los óxidos presentes en las arcillas. El color general de la probeta es el mismo (oscurecido parcialmente por el depósito de polvo) que en la fase anterior; el ángulo de contacto es cero, observándose una mayor velocidad de absorción al depositar una gota de agua sobre la superficie de la probeta.

Después de un año y medio la alteración es esencialmente igual que en momentos anteriores, simplemente que ésta es más aguda. En el momento de dar por finalizado el ensayo la probeta presenta unas importantes pérdidas de materia, y la textura de la misma es muy poco cohesiva. Si pasamos un dedo por la superficie, se desprenden gran cantidad de granos e incluso fragmentos, asociados a pequeñas fracturas. A partir de las medidas obtenidas en la probeta, se ha experimentado una pérdida porcentual de roca aproximadamente de un 12%, en relación a la superficie expuesta originalmente. Además de que no se han constatado cambios importantes en la coloración original del material (excluyendo depósitos superficiales de polvo), conviene enfatizar que el ángulo de contacto que presenta esta muestra es cero, con lo cual no ha existido ningún cambio (consecuencia de la posible formación de algún tipo de costras); sin embargo, las gotas depositadas en la superficie son absorbidas a una velocidad muy grande, lo que indica inequívocamente el aumento de porosidad.

En otra línea, hay que incidir que la cara situada hacia el Norte, presenta la misma alteración que la situada al Sur, con la diferencia que en ésta aparecen desplazados de considerables dimensiones (aproximadamente 2 ó 3 cm). El efecto disruptivo de las sales en esta cara, parecer ser que se ha producido con presiones de cristalización (precipitación e hidratación), más elevadas que en la cara Sur, debido en parte a la mayor presencia de humedad en esta zona. Finalmente, se han constatado en estas zonas la presencia de algas, lo que confirma que esta zona con una menor insolación ha estado continuamente humedecida (Láminas XXXX).

## **Tratamiento 1 (Hidróxido de calcio)**

Cuando se coloca esta probeta en la estación exterior, destaca esencialmente el fuerte cambio cromático que presenta respecto a la probeta no tratada (empleada como estándar), manifestado especialmente por un aumento de la luminosidad o un blanqueamiento a consecuencia de la precipitación y depósito del tratamiento efectuado (lámina XXX). Un dato

significativo es que al depositarse gotas sobre la probeta, estas presentan un ángulo próximo a los 90°. No ha sido posible medirlo con exactitud, pero la visualización de la gota indica que si no hay hidropelencia, se está muy próximo a ella.

Transcurridos 7-9 meses, la probeta no presenta ningún síntoma de pérdida de materia. Las aristas siguen siendo cortantes, y no se observan en la zona inferior granitos sueltos de material calcarenítico. En la base superior de la probeta no aparecen alveolizaciones de ningún tipo, siendo la textura de la probeta muy compacta. El color sigue siendo diferente al del material original, observándose un suave cambio hacia tonos más grises, como consecuencia, del acúmulo de polvo. Destaca por el contrario, una presencia de humedad en la parte inferior de la probeta asociada a una pérdida del consolidante depositado esencialmente en la superficie de la probeta. Parece ser que la humedad ha disuelto poco a poco, el hidróxido de calcio alojado en los huecos superficiales de la probeta. Sin embargo, el ángulo de contacto que se ha observado en la parte superior de la probeta sigue manteniendo unos valores elevados, ello está caracterizado porque se mantiene la forma de la gota durante bastante tiempo.

En la cara Norte se observa la misma sintomatología que la que se ha constatado en la Sur, exceptuando que la presencia de humedad producida por ascenso capilar ha alcanzado mayor altura.

Por el contrario, una vez que ha pasado un año desde la colocación de las probetas, se observan síntomas de pérdida de materia y algunas pequeñas alveolizaciones en la zona superior de la probeta y especialmente en la parte basal. En esta última queda muy bien definida el área exenta de consolidante que presenta una pérdida de materia de una profundidad de aproximadamente los 2 ó 3 mm. El ángulo de contacto que se ha medido en la zona superior presenta una clara heterogeneidad. Dado que hay pequeñas alveolizaciones exentas, como es lógico de consolidante, en las mismas las gotas que son depositadas penetran con una velocidad muy alta. Por el contrario, en las zonas que aun permanecen con producto, las gotas permanecen durante algún tiempo, si bien, el ángulo que se observa es bastante bajo. Este último detalle puede ser debido al depósito de polvo superficial, el cual favorece la adhesión de las gotas, pero fundamentalmente la razón está unida a los procesos de disolución que ha ejercido el agua de lluvia favoreciendo la apertura de poros y la formación de rugosidad en la zona tratada.

Estas alteraciones aumentan de forma progresiva a medida que transcurre el tiempo, quedando constatado al final del ensayo una pérdida generalizada de materia consolidante en toda la probeta (cara Sur y Norte); como consecuencia de ello, la humedad ascendente ha arrastrado gran cantidad de óxidos que confieren un color rojizo a la probeta. Además hay que unir la gran cantidad de polvo superficial que se ha acumulado sobre la misma. La pérdida de materia al final del ensayo, está circunscrita esencialmente a la parte baja de la probeta, y no llega a constituir más de un 0.5 % del volumen expuesto de la probetas. Destaca un redondeamiento mínimo de aristas en las zonas bajas, con algunas pequeñas fracturas, y la aparición de pequeñas placas de material suelto (en la cara Norte). La zona superior de la

probeta esta totalmente alveolizada con huecos de disolución, por consiguiente, el ángulo de contacto que se ha registrado es cero.

En definitiva, la alteración de esta muestra es importante, pero en ningún caso se acerca a la sufrida por la probeta patrón, y hay que reseñar que aunque se han observado eflorescencias encima de la alteración principal, éstas no han generado un marcado efecto disruptivo (Láminas XXXXXX).

## Tratamiento 2 (Hidróxido de bario)

En el momento de la colocación de esta probeta, lo más destacable se refiere a la coloración que presenta, la cual tiene un elevado grado de luminosidad (lámina XXXX). Se aprecia una mayor compactación que en el caso de la roca no tratada, quedando los macroporos perfectamente compactados por lo menos a nivel superficial. El ángulo de contacto que se ha observado es similar al constatado para el tratamiento anterior, cuyo valor está muy cercano a 90°, y en algunos casos pienso que ha sido superior. Por tanto es factible creer que la roca puesta en la obra es aparentemente hidrófoba.

Después de 8 meses aproximadamente aparecen pequeños alvéolos distribuidos de forma irregular por la probeta, hecho este que está unido a la pérdida esporádica de granos. La coloración de la probeta se ha vuelto en este momento algo más oscura, por el indudable acúmulo de polvo. El ángulo de contacto que se ha medido es inferior a los 90°, aunque todavía se forman gotas de agua en la base superior de la probeta, lo que indica un cierto grado de hidrorepelencia, o en cualquier caso un ángulo que dificulta la mojabilidad en ciertas zonas.

En las partes inferiores hay un cerco de humedad bastante importante, cuyas medidas son aproximadamente un tercio de la zona expuesta a la intemperie (10 cm). Independientemente de que se haya observado hidrorepelencia, el prolongado contacto con una tierra húmeda ha permitido que el agua atravesase esta capa y ascienda por los capilares arrastrando óxidos y otras sustancias degradantes. En la cara situada al Norte los efectos constatados son similares a la situada hacia el Sur.

Los controles realizados una vez que transcurrió un año, ponen de manifiesto la generalizada alveolización, con tamaños de pequeña magnitud (1 ó 2 mm), pero donde se han observado con mayor énfasis es en la parte superior. Además de que la coloración de la probeta sigue una trayectoria marcadamente gris, la parte inferior de la misma está impregnada de humedad generando ello una pérdida localizada del consolidante en esta zona. Las aristas inferiores en ambas caras comienzan a perder débilmente algunos granos, aunque en menor medida que el caso anterior (hidróxido de calcio). En relación a la hidrorepelencia de la probeta, esta ha disminuido claramente, aunque es posible poder ver gotas perfectamente formadas sobre la base de la probeta. Naturalmente este factor depende de la zona donde sea depositada la gota, dado que en aquellas que se ha desprendido el consolidante el agua entra con facilidad.

El progreso de la alteración transcurre lentamente y poco apreciable durante los meses siguientes, donde se ha podido constatar que el agua de capilaridad asciende con facilidad hasta algo más de la mitad del total de la probeta; este hecho ocurre de igual forma en la cara orientada hacia el Norte.

En el momento de la finalización del ensayo, la probeta tratada con hidróxido de bario presenta una alveolización importante, aunque de reducidas dimensiones: es decir parece que no ha habido un progreso de este tipo de alteración alarmante. Las partes inferiores presentan algunas áreas (de pocos centímetros cuadrados), donde ha habido un efecto de disolución, y lógicamente, el consolidante ha desaparecido. Las aristas están más o menos intactas, aunque en la tierra de la cubeta hay bastantes restos de pérdida de material. La humedad impregna gran parte de la zona inferior, y el ángulo de contacto es cero.

Cabe destacar en este último estadio la cara situada al Norte, donde se han observado grandes pérdidas y zonas de arenización importantes. Igualmente se observan fragmentos sueltos de un espesor considerable, algunos de ellos no han terminado de desprenderse, y las aristas en esta cara se han redondeado aunque no en el grado que el material no tratado; se ha establecido una pérdida porcentual del 0.3%, con respecto al total de superficie expuesta (Láminas XXXX).

### **Tratamiento 3 (Wacker OH)**

Antes de ser colocada la probeta no presenta unos cambios importantes de color (lámina XXX) respecto al material no tratado, igualmente la compactación aparente de la misma es destacable. Medido el ángulo de contacto, se ha constado un elevado valor angular (superior a 90°).

A los 8 meses, el control realizado pone de manifiesto una arenización en la parte basal de la probeta, tanto más acusada en la cara Norte que la orientada hacia el Sur. Es significativa también la aparición de pequeñas alveolizaciones en la zona inferior y alguna que otra pérdida importante en las aristas inferiores. El efecto de alteración está muy marcado por la cristalización de sales en esta zona, donde además de las faltas de material comentadas, éstas están asociadas en forma de eflorescencia. La humedad de ascenso capilar no es muy elevada, pero evidente. El ángulo de contacto que en principio era elevado, ahora es siempre inferior a 90° siendo en gran cantidad de casos muy bajo (próximo a cero). Esta alteración progresa hacia una fase de agudización como se constató en el control que se realiza al año. Destacar que las alteraciones son simplemente mayores.

Transcurrido un año y medio aparecen algunas alveolizaciones en la zonas bajas y media de la probeta. La humedad progresa cómodamente hacia arriba, generando ciclos de cristalización de sales de importante envergadura. Este hecho queda constatado de forma clara en el aumento de alvéolos de grandes dimensiones en las partes basales, de aproximadamente 5 ó 6 cm. Incidir una vez más en la cara Norte; en la misma aparece una zona importantísima de

arenización, en concreto se trata de aquella que esta junto a la tierra, llegando a penetrar algunos centímetros en profundidad.

Al finalizar el ensayo (2 años aproximadamente). los alvéolos están muy marcados en la base superior de la probeta, y en las inferiores existen grandes huecos arenizados con asociación de fisuras y fracturas. El ángulo de contacto en este momento es cero; el color de la probeta ha experimentado cambios poco notables, destacando el suave oscurecimiento a causa de los depósitos de polvo. La pérdida de material que se ha constatado en relación a la superficie expuesta es de un 2% aproximadamente (lámina XX)

### **Tratamiento 4 (Dinasytan MTES)**

La coloración de la probeta tratada, antes de ser colocada es similar al material no tratado (lámina XXX); igualmente, se observa un aceptable grado de compactación. Lo más destacable en la probeta es el elevado ángulo de contacto que forman las gotas depositadas en la superficie de la roca tratada con Dinasytan MTES.

Solo se ha podido constatar algunas alteraciones producidas fundamentalmente por presión de cristalización de sales en la parte baja de la probeta una vez que ha transcurrido un año aproximadamente desde la colocación de la probeta. Si bién, en controles anteriores se ha observado una disminución del ángulo de contacto agua-piedra, que puede ser debido al acúmulo de polvo superficial. Hay un factor relacionado con la aparición de zonas arenizadas en la parte baja, cuyas medidas no exceden 5 mm, tanto en la cara situada al Sur, como la orientada hacia el Norte, el cual es logicamente la mojabilidad de la zona alterada. Este factor no incluye que la humedad de ascenso capilar progrese más alla de la pequeña zona alterada.

Esta alteración no tiene mayor relevancia, puesto que en el momento de la finalización de recopilación de datos, la zona arenizada (porcentualmente no supone ni un 1%) se muestra igual que un año antes. Destacr que la hidropelencia tan aceptable que presentaba la probeta ha disminuido, observándose ángulos inferiores a 90° en la totalida de la probeta. Las formas de alteración que se han descrito, no tienen una mayor relevancia en la cara Norte.

Finalmente en lo que respecta a los cambios de color, estos no han sido siginificativos; es de suponer que se ha producido un oscurecimiento de la probeta como consecuencia del polvo depositado (láminas XX).

### **Tratamiento 5 (Rhodorsil H-224)**

Como se puede observar en la lámina número XX, el color de partida de la probeta tratada con este producto es sustancialmente diferente al del material no tratado. El oscurecimiento de la misma puede deberse sin duda a la elevada concentración empleada. El

ángulo de contacto que se ha medido en el momento de la colocación de la muestra, ofrece valores muy elevados (mayores a 120°)

La única forma de alteración manifestada claramente es el oscurecimiento tan acusado que se ha producido durante el tiempo que ha durado el ensayo. Este oscurecimiento ha sido progresivo, pudiendo estar motivado por una sensibilidad del producto a la fotodegradación. Este hecho no parece demasiado coherente si tenemos en cuenta que durante todo el ensayo el producto no ha perdido propiedades hidrorrepelentes. Otra causa puede ser la facilidad de adherencia de partículas y polvo, que posee este producto motivado esencialmente por la viscosidad del compuesto y sobre todo por la elevada concentración empleada. En cualquier caso lo que si es muy importante es que la probeta no ha experimentado ninguna alteración a nivel de arenización y alveolizaciones (lámina XX).

### **Tratamiento 6 (Rhodorsil RC-80)**

Cromáticamente, la probeta tratada con este compuesto difiere muy poco en relación a la no tratada (lámina XXX). Se observa un elevado grado de compactación, y el ángulo de contacto de esta muestra es similar al medido con el tratamiento anterior (Rhodorsil H-224), aunque ligeramente inferior.

No se observa ninguna alteración hasta que no transcurre un año desde la colocación de la estación experimental. Esta alteración se caracteriza por una ligera arenización de la parte inferior, justamente la que se haya en contacto con el sustrato, sin llegar a alcanzar los 2 ó 3 mm, tanto en la parte situada hacia el Sur, como la cara Norte. Asociado a esta forma de alteración aparece una zona de 1 cm aproximadamente de humedad ascendente por capilaridad. El color de la muestra no ha variado prácticamente, aunque por el contrario el ángulo de contacto experimenta una ligera disminución. La evolución de la alteración queda estancada desde este momento hasta la finalización del ensayo, destacando solamente las alteraciones anteriormente comentadas y un mayor oscurecimiento de las superficies expuestas. La pérdida de masa que se ha podido constatar no supone tan siquiera un 0.1% respecto del total de la superficie expuesta (lámina XXX).

### **Tratamiento 7 (Paraloid B-72)**

Antes de su colocación a la intemperie, la probeta tratada con la resina acrílica presenta una coloración ligeramente más oscura que el material no tratado, aunque no excesivamente acusada (lámina XX). Se puede constatar un importante grado de compactación y un moderado ángulo de contacto (proximo a 90°).

A los 8 meses de la colocación de las probetas destaca en primer lugar el aumento del oscurecimiento de la probeta tratada con este producto, la aparición de pequeñas zonas abombadas en las partes basales de la muestra, y una zona marcada de humedad en las partes

bajas. Los granos que aparecen en la base de la cubeta son mínimos, y el ángulo de contacto que se ha registrado es en este caso muy próximo al valor cero.

Las formas de alteración evolucionan de forma lenta hasta que no ha transcurrido aproximadamente un año y medio desde la colocación de la misma. En este momento, la humedad de ascenso capilar ha aumentado notablemente, llevando consigo el arrastre de sales que generan eflorescencias. Dichas sales encuentran una barrera poco permeable en la interfase zona tratada-no tratada, lo que condiciona que se formen bolsas y ampozas. Toda la zona inferior de la probeta, aparece muy pulverulenta y con síntomas de arenización; de cualquier forma no hay desprendimientos importantes de material. La coloración de la probeta en este momento es más oscura, mientras que el ángulo de contacto es siempre cero. Destacan en la parte superior de la probeta pequeñas alveolizaciones.

En el momento de culminar el ensayo la probeta presenta fuertes abombamientos y grietas que permiten ver cómo el interior de la probeta se encuentra hueca. Así mismo hay gran cantidad de arenización en toda la mitad inferior; incluso en la cara norte, la alteración ha progresado hasta la parte alta de la muestra. El efecto sin duda más importante ha sido el producido por cristalización de sales. El ángulo de contacto que se ha medido no sólo es cero, sino que la velocidad de absorción de las gotas es idéntica a la del material no tratado. La pérdida porcentual de materia se puede situar en un 2% (lámina XXX).

## Tratamiento 8 (Rhodapas B)

El caso constatado con este tratamiento es especialmente significativo. En principio el color que muestra la probeta antes de ser colocada en la estación exterior, es el que se ilustra en la lámina número XXX, que como se puede ver es bastante oscuro. El grado de compactación por el contrario parece muy aceptable (constatado de forma visual); el ángulo de contacto está próximo al límite de hidropelencia, pero en cualquier caso éste es inferior a 90°.

Transcurridos 7 u 8 meses desde el comienzo del ensayo, aparecen las primeras ampozas en la probeta, especialmente en la cara orientada hacia el Sur. De igual forma en la parte basal de la misma aparecen pequeñas bolsas asociadas a eflorescencias, y lógicamente se observa el característico cerco de humedad. El ángulo de contacto es muy bajo, y el color de la probeta es más oscuro; igualmente, hay gran cantidad de depósitos de polvo.

Transcurrido un año, la alteración aumenta y se manifiesta como arenización sobre todo en las zonas más bajas, y además se observa la aparición de pequeñas grietas y fisuras, unidas a pequeños abombamientos que progresan.

Desde este momento hasta la finalización del ensayo, la alteración se puede contabilizar con una regularidad semanal, dado que en cada uno de los controles efectuados al alteración anterior es ahora más grande. La causa principal de esta elevada degradación está en la cristalización de sales, pero dada la mínima permeabilidad de la resina se crea una interfase

en la zona no tratada, generando un abombamiento inicial, y una vez que rompe la parte interior que está totalmente arenizada, se desprende por las grietas como si de un reloj de arena se tratara.

Además del aspecto que presenta la probeta, como si hubiera explotado desde el interior, las pocas zonas que quedan tratadas se contraen a consecuencia del gradiente térmico tanto en la cara Norte, como en la Sur. El aspecto de esta probeta tratada, queda reflejado en la lámina número XXX.

Como última reflexión, cabría comentar que la pérdida de materia en esta probeta ha sido elevadísima (próxima al 25%), por tanto la alteración que se ha producido es desastrosa y en un grado tres veces mayor que la que está exenta de tratamiento alguno.

### **Tratamientos 9, 10 y 11 (Rhodorsil RC-80 y Paraloid B-72; Rhodorsil RC-80 y Rhodopas B; Rhodorsil RC-80, Paraloid B-72 y Rhodopas B)**

El tratamiento conjunto de datos de las tres mezclas, responde a la observación de evoluciones muy similares. Antes de ser colocadas, se constataron de forma visual las variaciones cromáticas de las probetas con respecto al material no tratado, siendo éstas inferiores a las registradas con los tratamientos número 5, 7 y 9 (Rhodorsil RC-80; Paraloid B-72 y Rhodopas-B), y estando manifestadas como un ligero oscurecimiento (lámina número XXX). El ángulo de contacto de las tres probetas es superior a  $90^\circ$ , y el grado de compactación es excelente.

En ningún caso se han observado alteraciones, como puedan ser arenizaciones, pérdida de material, escamas o alveolizaciones. Sólo se ha observado que en la parte inferior de la tres muestras la humedad de ascenso capilar, queda marcada de forma esporádica (2 ó 3 cm aproximadamente). Tampoco se han constatado variaciones cromáticas, importantes, si bien se ha registrado una disminución del ángulo de contacto en estas muestras, nunca inferior a  $90^\circ$  (lámina X).

## **15.4. DISCUSION Y CONCLUSIONES**

En este apartado, conviene resaltar como primera conclusión importante, que la realización de este ensayo ha supuesto la culminación de todo el proceso de experimentación anteriormente realizado (ensayos de laboratorio), y por tanto debe de ser tenido en cuenta como una de las pruebas más significativas las que en esta memoria de investigación se presentan.

Desafortunadamente, gran parte de los trabajos desarrollados para controlar las características de algunos tratamientos adolecen de este tipo de ensayos; los cuales, aportan sin duda una información enormemente válida. De nada sirve ensayar de forma aislada en un laboratorio, si no podemos predecir en cierta forma cómo, y en qué medida se alteraran unos materiales pétreos, sujetos o no a tratamiento, en un contexto determinado.

Un segundo aspecto sería el concerniente a la clasificación de los diferentes grupos o tratamientos; agrupar a los mismos puede resultar tarea difícil, dado que los resultados no son comparables en muchos casos; por ello, se discutirán las incidencias que se consideren más importantes. En esta línea, habría que comentar que la alteración sufrida por el material no tratado, ha respondido a la tipología esperada: es decir, la probeta se ha deteriorado esencialmente por los fenómenos de presión de cristalización de sales, fundamentalmente por el elevado número de poros que presenta esta roca, y la fácil accesibilidad de los fluidos a través de su sistema capilar. El resto de alteraciones no son descartables, pero su incidencia ha sido sin duda menor (hielo-deshielo, disolución, etc.).

Como se ha desarrollado en el apartado anterior, la alteración de este tipo de roca en ambientes agresivos (similares a los del entorno granadino) se produce de manera muy acelerada. En unos pocos meses la roca, comienza a perder su consistencia, desmoronándose a continuación, y siendo cada vez más susceptible de ser atacada (por el evidente aumento de la porosidad). La conclusión sin duda más importante, en relación a cómo se ha alterado este litotipo estaría en la baja calidad de la roca.

En una línea totalmente diferente, hay que destacar que las probetas tratadas con los tratamientos Rhodorsil H-224, y mezclas (acril-silicónica, vinil-silicónica y acril-vinil-silicónica), no han sufrido ninguna alteración importante el tiempo que han estado expuestas a la intemperie. Tan sólo es destacable el cambio tan desmesurado de color que ha experimentado la probeta tratada con Rhodorsil H-224, lo que la situaría sin duda en un plano inferior (a nivel de calidad de tratamiento) con respecto a las mezclas.

Los tratamientos Dinasytan MTES, y Rhodorsil RC-80 actúan de forma adecuada, exceptuando una ligerísima arenización en la zona basal; en cualquier caso, parece adecuados para ser aplicados en obras de restauración. Una acentuación de este fenómeno se encuentra en el caso del consolidante Wacker OH, producto que como queda demostrado es muy susceptible de alterarse si no se le aplica un tratamiento hidrofugante. Las alteraciones que aparecen con este tipo de compuesto son más acusadas (aunque de menor envergadura) que en el caso del material no tratado. La razón puede deberse fundamentalmente a la formación de microporos una vez que ha precipitado el consolidante, con lo cual, la presión de cristalización de sales es mucho más elevada que en el sistema capilar de la roca no tratada.

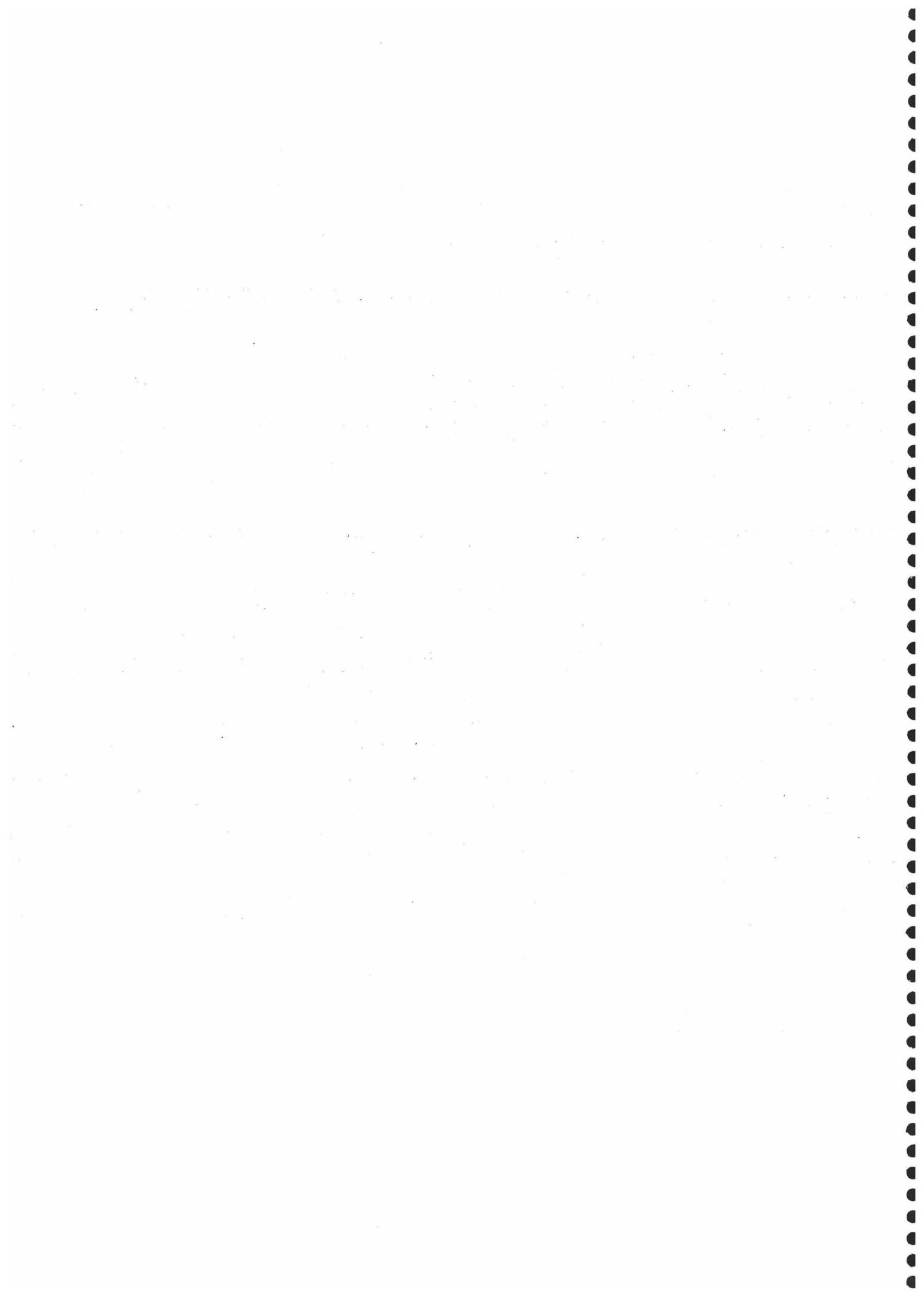
Sorprendentemente, los tratamientos realizados con los compuestos inorgánicos se han comportado muy por encima de lo que se ha observado en los correspondientes ensayos en laboratorio. Se puede afirmar sin duda que la durabilidad de estos tratamientos y la mejoría que introducen en el material calcarenítico es loable, actuando bastante mejor que los consolidante

orgánicos. No obstante, dada su escasa durabilidad en cuanto a hidrorrepelencia se refiere, son finalmente susceptibles de ser atacados por un medio agresivo como el que aquí se ha desarrollado.

La última consideración se refiere al caso de los consolidantes orgánicos (acrílico y vinílico). Estos dos compuestos generan una serie de alteraciones importantísimas, motivado fundamentalmente por la poca penetrabilidad de los mismos, lo que conlleva que se creen unas zonas de discontinuidades importantes entre la zona no tratada y la zona tratada, y por que son muy poco permeables al vapor de agua. Además de esto, está el factor de alteración UV, pienso que esta alteración ha sido muy importante en el caso de la resina vinílica, y de menor envergadura con la acrílica. Ello ha propiciado en el primer caso, una pérdida de elasticidad absoluta con lo cual la presión que se ha desarrollado en la zona interna (tratada-no tratada), ha debido de ser altísima.

Parece obligado comentar, a la luz de los resultados obtenidos, que el uso de este tipo de compuestos en situaciones de alteración con estas características está totalmente desaconsejado, puesto que las alteraciones que inducen triplican las que se observan en el material no tratado.

## **16 CONCLUSIONES**



# **16. CONCLUSIONES**

## **16.1. CON RESPECTO AL METODO DE APLICACION**

Uno de los primeros aspectos que conviene destacar, tras la finalización de esta Memoria de Investigación, aplicaría al método empleado utilizado para conseguir que los productos penetren en la roca. Como se ha comprobado en cada uno de los capítulos desarrollados, este método ha consistido en la impregnación de la piedra con brochas o pinceles, hasta conseguir la supuesta saturación de los productos empleados. Lógicamente, los resultados obtenidos en este trabajo están directamente relacionados con esta metodología, siendo totalmente diferentes si en la aplicación se hubiera recurrido a otro sistema. En cualquier caso, el procedimiento seguido ha sido el que habitualmente se utiliza en la inmensa mayoría de los trabajos de restauración de material pétreo; por consiguiente, tiene un precedente muy importante al menos en el ámbito restaurador granadino. Dado que uno de los principales objetivos de esta Tesis Doctoral ha sido proporcionar el mayor número posible de información sobre diversos productos (agentes consolidantes y protectivos) a un colectivo del mundo de la restauración (docentes, investigadores y profesionales libres), parece lógico que el método elegido de aplicación debía de ser éste.

En definitiva, esta sistema aplicado de forma correcta, proporciona resultados francamente óptimos en este tipo de piedra, cuyo volumen de huecos y diámetros de poro son tan elevados. Naturalmente, se deben de controlar varios aspectos, como pueden ser que la piedra no este excesivamente caliente ni excesivamente fría en el momento de la consolidación y/o protección para evitar que el producto se evapore rápidamente quedando depositado en superficie; o bien, que ciertos residuos de humedad en la roca (congelados) ocluyan determinados rangos de poros, con lo cual la penetrabilidad de los tratamientos será también limitada.

Otro importante aspecto correspondería a la cantidad de materia que introducimos en la roca, dado que el hecho de que ésta posea una elevada porosidad no implica la garantía de una penetrabilidad total por parte de los productos. Por ello, la mejor opción es aplicar los consolidantes o protectivos en concentraciones progresivas, y siempre deberán estar precedidos estos trabajos de una impregnación previa con el disolvente adecuado.

Para evitar una migración de la materia activa alojada en el interior de la roca hacia la superficie, a causa de la volatilidad del disolvente, lo más oportuno es emplear solventes cuyo índice de evaporación sea el menor posible. Igualmente, mediante la adición de sucesivas manos con incremento de concentración en cada una de ellas, se evita que la disoluciones con poca cantidad de materia activa alojadas en el interior de la roca, puedan movilizarse con facilidad hacia la superficie una vez han penetrado. Esto es fácilmente comprensible si pensamos que en el momento que comienza la evaporación de una disolución altamente volátil, se incorpora a esta una determinada cantidad de otra, cuya concentración es más elevada, y por tanto, su viscosidad es mayor, quedando el proceso de evaporación ralentizado.

Un último aspecto corresponde al control sobre el aspecto estético de la piedra tratada, puesto que es fácilmente evitable la aparición de cambios cromáticos (especialmente brillos) mediante la aplicación de compresas medianamente saturadas de disolvente sobre la superficie tratada, en el momento en que el tratamiento está alcanzando la polimerización o policondesación, con lo cual, se evita arrastrar materia activa desde la roca hasta el empaste.

En definitiva, si no existe otra alternativa metodológica para aplicar los tratamientos, la impregnación mediante brochas y pinceles, proporciona unos resultados lógicos y relativamente aceptables siempre que se sigan una serie de pautas de obligada consideración. No es necesario intentar metodologías excesivamente complicadas, sino se dispone de la técnica y la experiencia adecuadas, puesto que en muchos casos es probable que no se alcancen mejoras sustanciales respecto de la técnica que aquí se ha propuesto y desarrollado. Concluir finalmente, que el método es sumamente útil en los casos en los que baste una intervención protectora, puesto que los niveles de penetrabilidad que se consiguen son totalmente suficientes para garantizar durante un determinado intervalo de tiempo, resultados favorables a nivel de protección.



Figura 1. Diagrama representativo de las diferentes resultados obtenidos por cada uno de los tratamientos estudiados, en función de cada ensayo realizado.

## 16.2 CON RESPECTO A LOS TRATAMIENTOS ESTUDIADOS

Otro de los objetivos planteados al iniciarse los trabajos de investigación, consistía en la localización de uno o varios tratamientos que se adecuaran como los productos más idóneos, para el tratamiento de la biocalcarenita de Escúzar. En principio, este planteamiento puede ser factible; de hecho no existe ningún problema para proponer una "fórmula mágica" que resuelva con fiabilidad los problemas de descohesión y alta vulnerabilidad que posee este material constructivo, pero no es muy lógico citar un sólo producto, puesto que las situaciones que se plantean en una obra de restauración son muy diversas.

Bien es cierto, que alguno de los tratamientos estudiados podría amoldarse a un gran número de variables alteriológicas, aunque antes de proponer uno habría que concluir que resulta más idóneo la aplicación de un combinado de productos, que un sólo tratamiento: al menos, con este tipo de piedra.

Igualmente, los resultados obtenidos con el desarrollo de esta Memoria de Investigación posibilitan la continuidad en la investigación de estos tratamientos aquí ensayados, puesto que gran parte de los ensayos realizados no han sido "exprimidos" en profundidad.

No obstante, defiendo la utilidad que ha supuesto seguir con rigor el desarrollo metodológico, puesto que gracias a ello, ha sido posible corregir un elevado número de errores habitualmente presentes en este tipo de trabajos, y que sin duda ha contribuido a que gran parte del interés de esta Tesis (desde mi perspectiva) radique en la formación conseguida por mi mismo.

## TRATAMIENTOS INORGANICOS

Hay que tener en cuenta que la utilización de los tratamientos inorgánicos como hidróxido de calcio e hidróxido de bario, en este tipo de roca, no van a proporcionar en principio (a la luz de los resultados obtenidos) mejoras constatables en cuanto a consolidación se refiere, puesto que presentan un problema importantísimo (y ampliamente citado): poseen un bajo grado de penetrabilidad.

De la consideración de todos los ensayos realizados, se desprende que no pueden generar mejorías. También es cierto, que independientemente de las variaciones de color que generan (muy importantes, pero probablemente corregibles depurando la técnica de aplicación), no causan alteraciones a la piedra; incluso poseen la ventaja de ser totalmente permeables al vapor de agua, causa esta última de su buena actuación en la simulación realizada en la estación exterior. Así mismo, hay que resaltar sus características hidrorrepelentes; aspecto este cuyo estudio no ha sido posible "descifrar", pero que ha sido sobradamente constatado, y que proporcionará sin duda nuevos caminos en la investigación y reconsideración del empleo de estos productos, abandonados hace algún tiempo. Por último habría que citar que no presentan unos costes elevados, y por ello, caso de poder ser utilizados, supondrían una ventaja adicional frente a otro tipo de compuestos

De cualquier forma, no me queda más remedio que ceñirme a lo meramente científico, y concluir que de momento no son materiales aconsejables para ser aplicados sobre la biocalcarenita de Escúzar, entre otras cosas porque como se puede comprobar en la figura que se presenta es este capítulo la "puntuación" obtenida no es excesivamente elevada en comparación con otros tratamientos. No obstante, supongo que fruto de próximas investigaciones estos materiales inorgánicos tomarán un nuevo auge en la consolidación y protección de determinados materiales pétreos con características similares a la roca aquí estudiada, dado que su afinidad química con las rocas carbonatadas es un hecho incuestionable.

## TRATAMIENTOS ORGANICOS

El uso de este tipo de productos es muy conflictivo con este tipo de roca. Con independencia de que pueda ser empleado en determinados casos (especialmente aquellos en los que la obra está circunscrita a un contexto termohigrométrico controlado), y cuyo conocimiento yo no poseo. Estos tratamientos están totalmente desaconsejados tanto como consolidantes, y lógicamente como protectivos, puesto que están exentos de propiedades hidrófugas, y si las tienen, las pierden de manera alarmante en cuanto son insolados un breve espacio de tiempo, con este tipo de piedra. Quisiera por tanto, proponer que no sean empleados puesto que ocasionan mayores desventajas que ventajas. De igual forma, si estos materiales consolidantes han sido usados sobre este tipo de roca presente en un gran número de monumentos granadinos, lo más probable es que en un intervalo de tiempo muy breve, comiencen a ser visibles las alteraciones (totalmente desastrosas en algunos casos).

Desgraciadamente, se ha podido comprobar en todo el desarrollo de esta Memoria de Investigación, que este tipo de compuestos (de inmejorables características para otras intervenciones de restauración) no son nada apropiados, aunque no se descarta su uso como preconsolidantes o adhesivos de piezas y engasados de protección. En todo caso, su uso debe de realizarse a partir de soluciones con un bajo contenido en materia activa (sin exceder de un 10%).

En esta línea de actuaciones cabría destacar el empleo que se puede dar a la resina acrílica Paraloid B-72 como agente de preconsolidación, especialmente porque su grado de penetrabilidad es bajo, pero suficiente para compactar superficialmente zonas de alteración que no presenten un deterioro elevado. Así mismo, su baja o nula hidropelencia posibilita el empleo de agentes de limpieza, en medio acuoso. Su baja penetrabilidad proporciona igualmente, que una vez realizadas las oportunas intervenciones de limpieza pueda ser retirado sin ningún problema, puesto que además es un producto aceptablemente reversible.

Por otra parte, la resina vinílica Rhodopas B es factible de ser utilizada como adhesivo en engasados de protección o simplemente para adherir piezas de material pétreo en intervenciones de urgencia con carácter temporal. Estas propiedades la habilitan como material de restauración, pero nunca deberá ser usado en intervenciones expuestas a la intemperie, dado que además de generar un mayor número de alteraciones, implica unos cambios de color en la roca francamente antiestéticos.

Si se observa la posición alcanzada por estos productos en el ranking que se presenta (figura ?????), podemos comprobar que la puntuación alcanzada no se aleja de la obtenida con los tratamientos inorgánicos.

## TRATAMIENTOS SILICOORGANICOS

En este grupo compuesto por los tratamientos Wacker OH, Dinasytan MTES, Rhodorsil H-224 y Rhodorsil RC-80 se han constatado diferentes soluciones y utilidades, pero hay que destacar que por lo general el comportamiento de estos tratamientos ha sido excelente. En este sentido, el consolidante Wacker OH se presenta como un producto muy aceptable para la consolidación de este tipo de roca, en cualquiera de sus variantes litológicas. Esto queda sobradamente demostrado en los todos los ensayos realizados, aunque al no ser un compuesto con propiedades hidropelentes es susceptible de ser mojado, y por tanto en un plazo no demasiado largo puede sufrir una serie de alteraciones muy importantes (sobre todo las referentes a la presión de cristalización de sales). Estas alteraciones manifestadas, claramente en los ensayos de Cristalización de Sales y Estación Exterior (capítulos ?????), pueden llegar a ser tan importantes como las sufridas por el material no tratado e incluso mayores.

Por consiguiente, la utilización de este consolidante deberá siempre ser finalizada con la aplicación de una capa de protección que impida la entrada de fluidos. Lógicamente, si es posible utilizar otro medio de aplicación del consolidante, se favorecerá una mayor penetrabilidad del producto y consiguientemente se evitará la formación de zonas de discontinuidad entre la zona tratada con la no tratada (sobre todo en materiales con un espesor considerable). Igualmente, es indispensable controlar las condiciones termoambientales en el momento de aplicar este tipo de compuestos, sobre todo por la delicada y sensible polimerización que poseen, pudiendo generarse residuos consolidantes con características morfológicas y mecánicas muy diferentes. En este sentido, se debe de hacer especial hincapié puesto que podemos encontrarnos con que la consolidación ha resultado un fracaso (consecuencia de una pobre polimerización), y en ese momento el problema se ha duplicado: no sólo, no se han conseguido los objetivos iniciales, por lo que la roca sigue presentando valores de resistencia mecánica similares a los que poseía inicialmente, sino que eliminar el residuo consolidante es prácticamente imposible. Como última solución se puede volver a intentar preconsolidar la roca, pero indiscutiblemente el incremento en cuanto a costes se habrá disparado.

Otros dos tratamientos que se han estudiado dentro de este grupo son los protectivos Dinasytan MTES y Rhodorsil H-224. En relación al primero, puede ser usado sin ningún problema para la piedra, puesto que todos los resultados obtenidos con este tratamiento han sido positivo. Ahora bien, hay que definir este compuesto como un producto cuya función es excesivamente protectora en este tipo de roca; además, para dotar de una protección eficiente a la roca se necesita una elevadísima cantidad de producto lo que implica un coste muy elevado, puesto que este tratamiento es uno de los más caros de todos los estudiados. Así mismo, se han podido detectar ciertos inconvenientes como es la alta sensibilidad a las condiciones ambientales, lo que implica ciertas dificultades para polimerizar correctamente; además, la prematura caducidad del tratamiento en el envase hacen que sea necesario planificar muy bien la cantidad de producto y el tiempo necesario antes de proceder a su aplicación.

Desde la experiencia que he obtenido durante este tiempo, opino que la utilización de este tratamiento no es ni siquiera lógica como tratamiento protectorio una vez que la roca biocalcarenítica ha sido consolidada previamente. Aunque estoy plenamente convencido que sería muy útil en materiales cuyo volumen de huecos fuera muy pequeño, es decir: en mármoles o calizas de baja porosidad, con lo cual su actuación sería consolidante además de protectoria.

El tratamiento Rhodorsil H-224 se plantea como un excelente protectorio sólo, o combinado con otros compuestos consolidantes. Además de que presenta una buena relación calidad-precio, la aplicabilidad que posee es francamente sencilla, puesto que no induce excesivos problemas desde el punto de vista de la polimerización. Sólo se deben tener en cuenta determinados consejos relativos a la cantidad de materia activa presente en la disolución, puesto que en cuanto se superan determinados porcentajes las variaciones en el aspecto cromático de la piedra pueden ser alarmantes, condicionando igualmente que haya una excesiva tendencia a retener polvo.

Pienso así mismo, que en baja proporción puede actuar como consolidante, sobre todo en rocas cuya cantidad de poros sea baja y cuyos radios sean pequeños. No obstante, la penetrabilidad de este compuesto (con esta concentración) es muy buena en este tipo de piedra, consiguiendo al menos de forma parcial una relativa compactación.

Por último, el tratamiento consolidante y protectorio Rhodorsil RC-80, se revela como uno de los más óptimos en el tratamiento de la biocalcarenita de Escúzar. Los resultados obtenidos en la mayoría de los ensayos indican sin duda que se comporta de manera excelente. No obstante, fruto de las observaciones realizadas en el ensayo de la estación exterior, parece conveniente aplicar una fina capa de protectorio (como por ejemplo Rhodorsil H-224) cuando el producto está en fase "mordiente", es decir, cuando no ha culminado la fase de polimerización, consiguiéndose con ello una mejor penetrabilidad y una mejor fusión entre ambos productos.

Cuando se aplique este tratamiento es muy conveniente seguir unas pautas, especialmente las que se refieren al control de los parámetros ambientales. Este compuesto consolidante y protectorio, aunque incluye agentes catalizadores que aceleran el proceso de polimerización y el material cementante (silicato de etilo) está parcialmente polimerizado, es susceptible de polimerizar con diferente morfología en función de las condiciones establecidas, con lo cual, los resultados no tienen porqué ser necesariamente iguales.

## MEZCLAS

De todos los productos que se han ensayado en esta Memoria de Investigación, hay un calificativo que sólo corresponde a estos tratamientos diseñados por mí, y que no es otro que "regularidad" en el comportamiento seguido ensayo tras ensayo.

Este tipo de tratamientos no alcanzan el nivel de calidad que se ha obtenido con el tratamiento Rhodorsil RC-80 (aunque la puntuación obtenida no es mucho más baja), pero

responden sin duda a las exigencias necesarias de una obra de restauración. Ciertamente poseen algunas deficiencias, perfectamente solventables desde el punto de vista de la combinación de éstos con otro tipo de disolventes, lo que facilitaría sin duda una mejor penetrabilidad, y sobre todo una menor migración de materia activa desde el interior de la roca hacia la superficie.

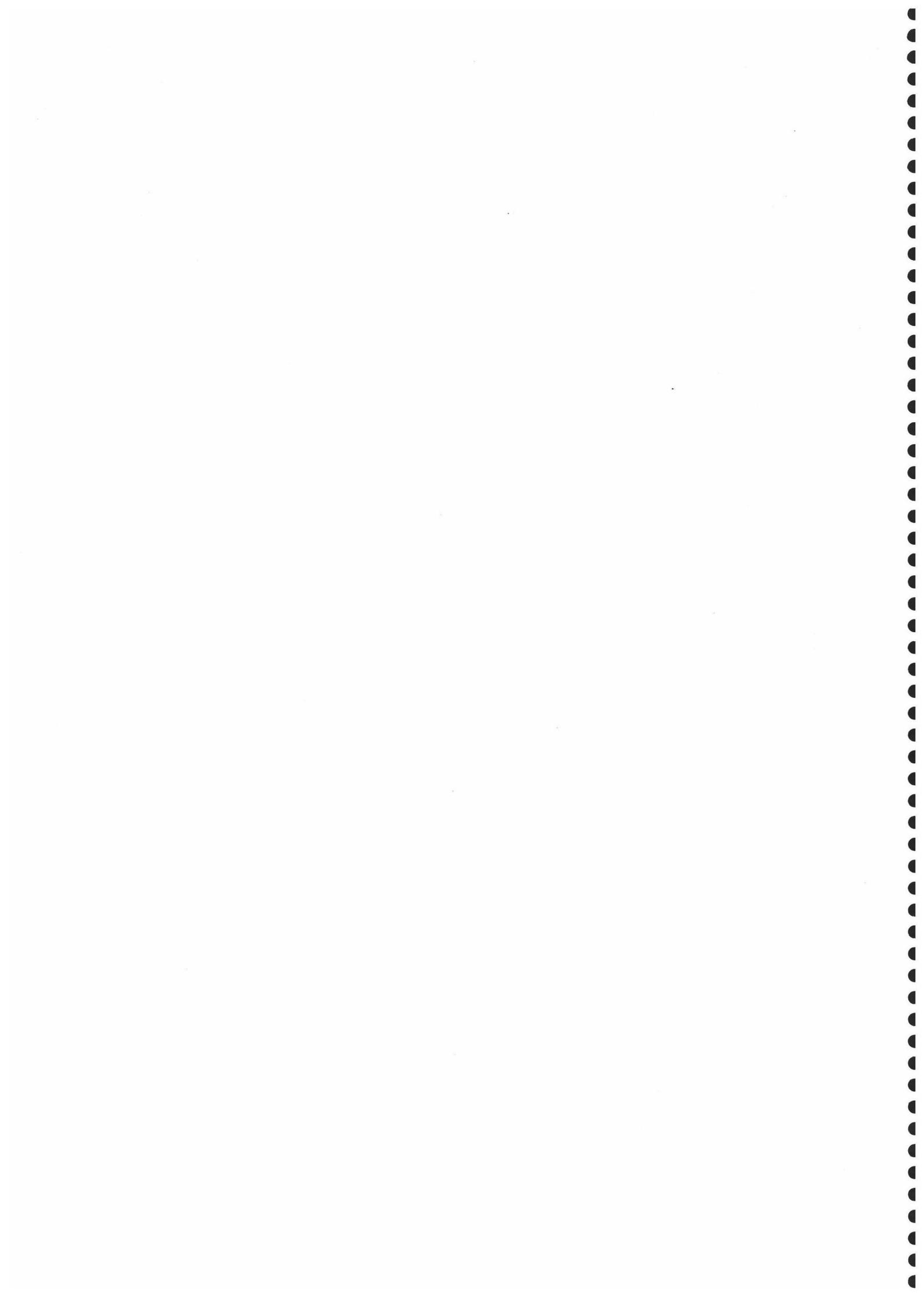
Desde un punto de vista estético, hemos comprobado que no generan grandes modificaciones en el color de la piedra, y sobre todo (independientemente de que resistan de manera eficaz, los fenómenos de alteración acuosos) proporcionan una excelente resistencia mecánica al material consolidado. De igual forma, la presencia de un excelente hidrofugante en su composición les otorga unas óptimas propiedades protectivas. Otro aspecto correspondería a la disminución de costes que se consigue con la aplicación de este tipo de productos, y sobre todo la fácil aplicación que es muy poco sensible a variaciones termoambientales (especialmente las hígricas).

Conviene señalar que en un sentido exclusivamente práctico, las tres mezclas han actuado extraordinariamente en condiciones adversas, concretamente en la estación exterior, que como se ha podido comprobar no han presentado daño alguno durante todo el tiempo que han sido expuestas; en cualquier caso, me inclino con cierta preferencia hacia el uso de las mezclas acril-silicónica y acril-vinil-silicónica, especialmente porque la vinil-silicónica presenta una mayor tendencia a la retención de plvo y al oscurecimiento una vez transcurrido un determinado espacio de tiempo. No obstante, considero que este último ensayo no ha implicado el tiempo suficiente como para aconsejar el uso exclusivo de las mezclas en un contexto de restauración de materiales pétreos.

Finalmente, conviene enfatizar la necesidad de estudiar y ensayar previamente todos y cada uno de los materiales susceptibles de ser empleados en una determinada intervención (consolidantes, protectivos, agentes de limpieza y adhesivos), con una metodología adecuada pero sobre todo científica, exenta de la subjetividad que imponen los métodos poco o nada normalizados. Esta sistematización debiera de ser adoptada tanto por los profesionales que se dedican a la restauración activa, como a los organismos encargados de supervisar y controlar las intervenciones de restauración que sobre el Patrimonio se realizan, descartando las buenas intenciones de los fabricantes y casa comerciales. Por ello, una reflexión final indicaría que es preferible cometer errores en el campo circunscrito a la investigación de laboratorio, que tratar de subsanar los que desgaciadamente soportan en infinidad de casos, las obras de arte.



## **BIBLIOGRAFIA**



# BIBLIOGRAFIA

- ASTM D 3148-86: Standard test method for elastic moduli of intact rock core specimens in uniaxial compression.
- Accardo, G.; Cassano, R.; Rossi-Doria, P.; Sammuri, P. y Tabasso, M. (1981). Screening of products and methods for the consolidation of marble. Preprints of the Int. Symp, "The Conservation of the Stone II", Bologna. pp. 721-736.
- Alcalde Moreno, M.; Villegas Sánchez, R.; Vale, J. F. y Martín Pérez, A. (1990). Diagnósis y tratamiento de la piedra: I. La alteración de la piedra en los monumentos. II. Consolidantes e hidrófugos. Productos para el tratamiento de materiales pétreos. Monografía nº 400. Instituto de Ciencias de la Construcción Eduardo Torroja. Consejo Superior de Investigaciones Científicas. p. 87.
- Alessandrini, G. (1992). The electronic microscopy in art and archeometry: the up to date knowledges. Electron Microscopy. Eurem 92, Granada. Spain. Volume 2. pp. 765-769.
- Alessandrini, G. y Tabasso, M. (1993). The protection of stone: the current situation in Italy and Mediterranean countries. Science and technology for cultural heritage. Journal of the " Comitato Nazionale per la Scienza e la Tecnologia dei Beni Culturali". CNR. 2. pp. 191-199.
- Alessandrini, G. y Peruzzi, R. (1979). Ricerca su un nuovo prodotto consolidante e protettivo applicato su matoni. Atti del Convegno "Il Matone di Venezia", Venezia. pp. 409-424.
- Alessandrini, G.; Bocci, A.; Broglia, E. y Peruzzi, R. (1993). Conservation treatments for an Italian Sandstone: Laboratory Tests. Masonry International, Vol 7, Nº 1. pp. 25-30.
- Alessandrini, G.; Bossarino, S.; Bugini, R.; Emmi, D.; Giuffré, L. y Tempesti, E. (1989). The Walls of Capo Soprano at Gela (Southern Sicily), materials and their decay. La conservazione dei monumenti nel bacino del Mediterraneo. Atti del 1º Simposio Internazionale. Bari. pp. 235-241.

- Alessandrini, G.; Dassú, G.; Bugini, R. y Formica, L. (1984). The technical examination and conservation of the portal of St. Aquilino's Chapel in the Basilica of St. Lorenzo. Milan. *Studies in Conservation*. 29. pp. 161-171.
- Alessandrini, G.; Sala, G.; Biscontin, G. y Lazzarini, L. (1982). The Arch of Peace in Milan. 1 Researches on stone deterioration. *Studies in Conservation*. 27. pp. 8-18.
- Alessandrini, G.; Toniolo, L.; Cariati, F. y Pozzi, A. (1993). The problem of colour and provenance of the Angera dolostone in monuments. Science and technology for cultural heritage. *Journal of the "Comitato Nazionale per la Scienza e la Tecnologia dei Beni Culturali"*. CNR. 2. pp. 11-19.
- Alonso Pascual, J. J. y Gómez Lopera, F. (1992). Electron Microscopy, architecture and the environment, in Valencia. *Electron Microscopy. Eurem 92, Granada. Spain. Volume 2.* pp. 779-780.
- Alonso, J. (1994). Propiedades que controlan la hidrofugación de las rocas carbonatadas tratadas con productos silico-orgánicos. Tesis de licenciatura. Facultad de Geología. Universidad de Oviedo.
- Alonso, J. (1994). Propiedades que controlan la hidrofugación de las rocas carbonatadas tratadas con productos silico-orgánicos. Tesis de Licenciatura. Facultad de Geología. Universidad de Oviedo. p. 33.
- Amoroso, G. G. y Fassina, V. (1983). *Stone Decay and Conservation*. Elsevier.
- Amoroso, G. G. y Furlan, V. (1975). Utilisation des résines acryliques pour la protection superficielle de grès tendres. *Studies in Conservation*, 20. pp. 2-7.
- Atzeny, C.; Cabiddu, M. G.; Massidda, L.; Sanna, U. y Sistu, G. (1994). Degradation e conservazione di arenarie e piroclastiti in opera nel complesso preistorico Genna Maria (Villanovaforru, Sardegna, Italia). La conservazione dei monumenti nel bacino del Mediterraneo. *Atti del 3° Simposio Internazionale. Venezia.* pp. 533-539.
- Baird, T.; Gibson, L. y Tennent, N. H. (1992). Application of SEM and TEM to the study of blackened tin-glazed earthenware excavated from anaerobic sites in Holland. *Electron Microscopy. Eurem 92, Granada. Spain. Volume 2.* pp. 781-782.
- Barbasán Camacho, J. y Marocchini, B. (1992). Monumentos al exterior; El sarcófago "Della Bella Galiana". *Proceso de conservación. Actas del IX Congreso de Conservación y Restauración de Bienes Culturales. Sevilla.* pp. 333-346.
- Begonha, A.; Jeannette, D.; Hammecker, C. y Sequeira Braga, M. A. (1994). Physical characteristics of the Oport granite related to stone decay in monuments. *La conservazione dei monumenti nel bacino del Mediterraneo. Atti del 3° Simposio Internazionale. Venezia.* pp. 541-546.
- Bell, F. G. y Coulthard, J. M. (1990). Stone Preservation with illustrative examples from the United Kingdom. *Envi. Geol. Water. Sci.* 18. pp. 75-81.
- Bilinski, R. J. y Penkala, B. (1978). Polyvinyl acetate for the protective treatment and conservation of historical objects of stone and other materials (research work and examples of application). *Prepr. 5th Int. Meeting. Int. Council of Museums Comm. for Conservation. Zagreb.* pp. 234-237.
- Biscontin, G. y Cecchi, R. (1987). Progetto e intervento di consolidamento sui materiali litoidi. Considerazioni e proposte operative per un nuovo cantiere. *Bollettino D'Arte. Materiali Lapidei. N° 41, II.* pp. 221-232.
- Biscontin, G. y Riva, G. (1981). Study about water vapour permeability in stone materials after protective treatments. *The Conservation of Stone II. Prep. of the Cont. to the Int. Symp. Bologna.* pp.689-697.
- Blanco Varela, M<sup>a</sup>. T.; Menéndez-Méndez, E. y Saiz-Jiménez, C. (1992). Vitreous tesserae decay from Italic's mosaics: SEM EDX characterization. *Electron Microscopy. Eurem 92, Granada. Spain. Volume 2.* pp. 783-784.
- Bocci, A. M.; Bugini, R.; Emmi, D. y Realini, M. (1991). La lavorazione dei materiali della ricostruzione di noto (Siracusa). *Le pietre nell'Architettura: Struttura e Superfici. Bressanone.* pp. 463-471.
- Borselli, G.; Camaiti, M.; Pasetti, A.; Maravelaki, P. y Matteoli, U. (1990). Protettivi impiegati nella conservazione dei materiali lapidei: storia, impieghi e sviluppi. *L'Edilizia.* 4. pp. 49-60.
- Bosch, E. (1972). Use of silicones in conservation of monuments. *1er. Colloque International sur la deterioration des pierres en ouvre. La Rochelle.* pp. 21-26.

- Braga, J. C.; Martín, J. M. y Alcalá, B. (1990). Coral reefs in coarse-terrigenous sedimentary environments (Upper Tortonian, Granada Basin, Southern Spain). *Sediment. Geol.* 66. pp. 135-150.
- Caballé, F.; Pugés, M. y Revilla, E. (1992). Palacio de la calle "Correu Vell" de Barcelona. Restauración de la fachada esgrafiada del siglo XVIII. *Actas del IX Congreso de Conservación y Restauración de Bienes Culturales.* Sevilla. pp. 333-346.
- Camaiti, M.; Borselli, G. y Matteoli, U. (1988). Prodotti consolidanti impiegati nelle operazioni di restauro. *L'Edilizia.* 2. pp. 37-47.
- Camaiti, M.; Fratini, F.; Manganello del Fà, C. y Scala, A. (1989). Il problema delle sigillature nel restauro dei paramenti lapidei: sperimentazione su un nuovo tipo di stuccatura. *Convegno Scienza e beni Culturali.* Bressanone. pp. 277-294.
- Cardell, C. y Rodríguez Gordillo, J. (1992). Formación de sales en materiales pétreos (Monasterio de S. Jerónimo, Granada). Origen y procesos de deterioro asociados. III. Congreso Geológico de España y VIII Congreso Latinoamericano de Geología. Salamanca. Tomo 3. pp. 46-48.
- Carrera Ramírez, F. y Barbi Alonso, V. (1990). La consolidación de yacimientos arqueológicos: el Castro de Fazouro (Foz, Lugo). *Actas del VIII Congreso de Conservación de Bienes Culturales.* Valencia. pp. 343-351.
- Castro Aura, E. y Domenech Carbó, T. (1992). Aproximación al examen científico de la cerámica medieval de Manises. Estudio morfológico y caracterización mineralógica mediante microscopía óptica y MEB. *Actas del IX Congreso de Conservación y Restauración de Bienes Culturales.* Sevilla. pp. 422-430.
- Cavaletti, R.; Marchesini, L. y Strazzabosco, G. (1979). Tecnologie di consolidamento e di restauro figurativo di sculture in pietra tenera dei Colli Berici. *Atti del 3<sup>o</sup> Con. Int "Deterioramento e Conservazione della pietra", Venezia.* pp. 453-460.
- Cennini, C. (1988). *El libro del arte.* ed Akal. p. 255.
- Cereceda M. L.; Alonso Pascual, J.; Martínez Pastor, V. y Alcaide Romero, J. S. (1992). Caractéristiques du grès naturel de bateig très utilisé dans l'architecture. 7th Int. Congr. on Deterioration and Conservation of Stone, Lisboa, pp. 1205-1211.
- Cereceda, M. L. (1990). El material pétreo utilizado en la construcción del ayuntamiento de Alicante. Su alteración y tratamientos. *Actas del VIII Congreso de Conservación de Bienes Culturales.* Valencia. pp. 426-438.
- Clifton, J. A. (1980). Stone Consolidating materials. A status report. U. S. Department of commerce/National Bureau of Standards Technical Note. N° 1118, V-1980.
- Clifton, J. R. (1984). Laboratory evaluation of stone consolidants. *Prepr. Cong. Adhesives and Consolidants.* IIC. Paris. pp. 151-155.
- Commissione NORMAL. Sottogruppo Sperimentazione Protettivi. (1993). *L'Edilizia.* Milano, p 63.
- Commissione NORMAL. Sottogruppo Sperimentazione Protettivi. (1993). *L'Edilizia.* Milano, p 63.
- Charola, A. E.; Rossi-Manaresi, R.; Koestler, J.; Wheeler, G. E. y Tucci, A. (1984) SEM examination of limestone treated with silanes or prepolymerize silicone resin in solution. *Preprints of the Contribution to the Paris Congress.* IIC. pp. 180-184.
- Charola, A. E.; Tabasso, M. L.; y Santamaría, U. (1985). The effect of water on the hydrophobic properties of an acrylic resin. *Procc. Vth Int. Cong. Det. Cons. Stone,* Lausanne, 2, pp. 739-747.
- Charola, A. E.; Tabasso, M. y Santamaría, U. (1985). The effect of water on the hydrophobic properties of an acrylic resin. *Vth. Int. Cong. on Deterioration and Conservation of Stone.* Lausanne. pp. 739-747.
- Charola, A. E.; Wheeler, G. E. y Freund, G. (1984). The influence of relative humidity in the polymerization of methyl-trimethoxy-silane. *Preprints of the IIC Congress "Adhesives and Consolidants", Paris.* pp. 177-181.
- Chiari, G.; Fiora, L. y Compagnoni, R. (1994). Studio dei materiali di facciata della Chiesa di San Filippo in Torino. La conservazione dei monumenti nel bacino del Mediterraneo. *Atti del 3<sup>o</sup> Simposio Internazionale.* Venezia. pp. 773-778.

- Chiavarini, M.; Guidetti, V.; Bortolaso, G. y Zezza, U. (1994). Indagine sugli effetti protettivi di poliuretani fluorurati applicati su pietra de Lecce. La conservazione dei monumenti nel bacino del Mediterraneo. Atti del 3° Simposio Internazionale. Venezia. pp. 897-902.
- Dabrio, C. J.; Fernández, J.; Peña, J.A.; Ruiz-Bustos, A. y Saenz de Galdeano, C. (1978). Rasgos sedimentarios de los conglomerados miocenos del Borde Noroeste de la Depresión de Granada. *Estudios Geológicos*, 34. pp. 53-55.
- Danehey, C.; Wheeler, G. S. y Su, S-C. H. (1992). The influence of quartz and calcite on the polymerization of Methyltrimetoxisilane. 7th Int. Congr. on Deterioration and Conservation of Stones, Lisboa, pp. 1043-1052.
- De Castro, E. (1980). Determination de l'angle de contac eau-pierre. *Doc RILEM 58 VTP 80/4*.
- De Castro, E. (1981). Quelques études sur l'efficacité et la durabilité de deux traitements appliqués á un calcaire. *Memória n° 563*. Ministério da Habitação, Obras Públicas e Transportes. Laboratório Nacional de Engenharia Civil. Lisboa. p 9.
- De Castro, E. (1982). Studies on stone treatments. Proc. 4th Int. Congress on the deterioration and preservation of stone objects. University of Louisville (Kentucky). pp 119-125.
- De Castro, E. (1983). Studies on stone treatments. *Memória n° 584*. Ministério da Habitação, Obras Públicas e Transportes. Laboratório Nacional de Engenharia Civil. Lisboa.
- De Castro, E.; Delgado Rodrigues, J. y Cravo M. R. T. (1988). Étude du nettoyage d'un monument en granite. *Memória n° 715*. Ministério das Obras Públicas, Transportes e Comunicações. Laboratório Nacional de Engenharia Civil. Lisboa. p 7.
- de Gennaro, M.; Fuscaldo, M. D. y Colella, C. (1993). Weathering mechanisms of monumental tuff-stone masonries in downtown Naples. Science and technology for cultural heritage. *Journal of the "Comitato Nazionale per la Scienza e la Tecnologia dei Beni Culturali"*. CNR. 2. pp. 53-61.
- De Grado, A.; Puche, O. y Calvo, B. (1994). Hotoria's stone (Burgos, Spain). Characteristics and weathering. La conservación dei monumenti nel bacino del Mediterraneo. Atti del 3° Simposio Internazionale. Venezia. pp. 589-593.
- de la Torre López, M. J.; Rodríguez Gordillo, J. y Sebastián Pardo, E. (1992). Mineralogical and chemical characteristics of bricks from some archaeological sites in the Alhambra, Granada (Spain). *Miner. Petrogr. Acta*, XXXV-A. pp. 171-179.
- de la Torre López, M. J.; Rodríguez Gordillo, J. y Sebastián Pardo, E. (1992). Characterization of mortars in the Alcazaba of the Alhambra (Granada, Spain). 7th Int. Congr. on Deterioration and Conservation of Stone, Lisboa, pp. 1177-1185.
- De Witte, E. (1977). Soluble nylon as consolidation agent for stone. *Studies in Conservation*, 22. pp. 30-34.
- De Witte, E.; Huget, P. y Van Den Broeck, P. (1977). A comparative study of tree consolidation methods on limestone. *Studies in Conservation*, 22. pp. 190-196
- de Witte, E.; Terfve, A.; Koestler, R. y Charola, A. (1988). Conservation of the Goreme rock: preliminary investigations. Proc. VIth. Int. Congress Deterioration and Conservation of Stone. Copernicus University. Torun. pp. 346-355.
- De Witte, E.; Verheyen, A.; De Bruyn, R. y Pien, A. (1993). Surface protectants for stone materials: the current situation in Northern Europe. Science and technology for cultural heritage. *Journal of the "Comitato Nazionale per la Scienza e la Tecnologia dei Beni Culturali"*. CNR. 2. pp. 173-181.
- del Monte, M. (1990). Microbioerosions and deposits on stone monuments: pitting and calcium oxalate patinas. *Advanced Workshop. "Analytical Methodologies for the Investigation of Damaged Stone"*. Pavia (Italy). p. 14.
- Delgado Rodrigues, J. y Prudêncio, M. I. (1992). Characteristics and genesis of the calcite deposits of the Jeronimos Monastery, Lisbon, Portugal. 7th Int. Congr. on Deterioration and Conservation of Stone, Lisboa, pp. 1383-1391.
- Di Matteo, C. (1981). La restauration du Portail Royal de Chartres et l'utilisation des silicates au XIXème siecle. *The Conservation of Stone II. Procc. Int. Symp. Bologna*. pp. 769-779.

- Diakumaku, E.; Ausset, P.; Sterflinger, K.; Wollenzien, U.; Krumbein, W. E. y Lefèvre, R. A. (1994). On the problem of the rock blackening by fly-ash, fungal and other biogenic particles, and their detection in Mediterranean marbles and monuments. La conservazione dei monumenti nel bacino del Mediterraneo. Atti del 3° Simposio Internazionale. Venezia. pp. 305-310.
- Domenech Carbo, M. T.; Peris-Martínez, V.; Gimeno-Adelantado, J. V. y Bosch-Reig, F. (1992). An analytical study with electronprobe microanalysis (EDX) of the altarpieces of Our Lady Grace (Rugat, Valencia). Electron Microscopy. Eurem 92, Granada. Spain. Volume 2. pp. 785-786.
- Domenech Carbo, M. T.; Peris-Martínez, V.; Gimeno-Adelantado, J. V. y Bosch-Reig, F. (1992). Estudio analítico de pigmentos y superficie de retablos valencianos (s. XV-XVI) por microscopía óptica y microscopía electrónica de barrido (MEB/EDEX). Actas del IX Congreso de Conservación y Restauración de Bienes Culturales de Béns Culturals. Sevilla. pp. 718-727.
- Durán Suárez, J. A.; García Casco, A.; Sánchez Navas, A. y Rodríguez Gordillo, J. (1993). Caracterización de las alteraciones en pilares de travertino de la Iglesia del Salvador (Granada). Propuestas restauradoras. Boletín de la Sociedad Española de Mineralogía, 16. pp. 1-12.
- Durán Suárez, J. A.; García Casco, A.; Sánchez Navas, A. y Rodríguez Gordillo, J. (1992). Estudio de alteración en travertinos (Iglesia del Salvador, Granada). Propuesta restauradora. III. Congreso Geológico de España y VIII Congreso Latinoamericano de Geología. Salamanca. Tomo 3. pp. 80-84.
- Esbert, R. M. (1993). The use of surface protectants: the current situation in Spain, Portugal and South America. Science and technology for cultural heritage. Journal of the "Comitato Nazionale per la Scienza e la Tecnologia dei Beni Culturali". CNR. 2. pp. 183-189.
- Esbert, R. M.; Grossi, C. M. y Marcos, R. M. (1987). Estudios experimentales sobre la consolidación y protección de los materiales calcáreos de la Catedral de Oviedo. 1ª. parte. Materiales de Construcción, 37. pp. 17-25.
- Esbert, R. M.; Grossi, C. M.; Valdeón, L.; Ordaz, J.; Alonso, F. J. y Marcos, R. M. (1990). Estudios de laboratorio sobre la conservación de la Catedral de Murcia (I). Materiales de Construcción, 40. pp. 5-13.
- Esbert, R. M.; Grossi, C. M.; Valdeón, L.; Ordaz, J.; Alonso, F. J. y Marcos, R. M. (1989). Studies for stone conservation at the cathedral of Murcia (Spain). La conservazione dei monumenti nel bacino del Mediterraneo. Atti del 1° Simposio Internazionale. Bari. pp. 437-441.
- Esbert, R. M.; Montoto, M. y Ordaz, J. (1991). La piedra como material de construcción: durabilidad deterioro y conservación. Materiales de construcción, Vol. 41, nº 221. pp.61-73.
- Esbert, R.; Marcos, R.; Ordaz, J.; Montoto, M.; Suárez del Río, L.; Ruiz de Argandoña, V. G.; Calleja, L.; Alonso, J. y Rodríguez-Rey, A. (1989). Petrografía, propiedades físicas y durabilidad de algunas rocas utilizadas en el patrimonio monumental de Catalunya, España. Materiales de construcción. vol. 39. nº, 214. pp. 37-47.
- Fassina, V. y Molteni, C. (1994). Problemi di conservazione connessi all'umidità delle murature: la diagnostica e le tecnologie conservative applicate al restauro della cripta di S. Marco in Venezia. La conservazione dei monumenti nel bacino del Mediterraneo. Atti del 3° Simposio Internazionale. Venezia. pp. 803-813.
- Fassina, V. y Rossetti, M. (1994). Studio delle patine superficiali della pietra d'Istria sulla facciata della Madonna dell'Orto. La conservazione dei monumenti nel bacino del Mediterraneo. Atti del 3° Simposio Internazionale. Venezia. pp. 825-834.
- Fassina, V.; Tabasso, M. L.; Lazzarini, L. y Mecchi, A. M. (1987). Protective treatment for the Reliefs of the "Arconi di San Marco" in Venice: Laboratory Evaluation. Durability of Building Materials, 5. pp. 167-181.
- Fernández, J. y Rodríguez-Fernández, J. (1991). Facies evolution of nearshore clastic deposits during the Tortonian Transgression-Granada Basin, Betic Cordilleras, Spain. Sediment. Geol. 71. pp. 5-21.
- Ferreira-Pinto, A. P.; Delgado-Rodrigues, J. y Costa, D. R. (1994). Assesment of the efficacy and harmfulness of water repellents in granite. La conservazione dei monumenti nel bacino del Mediterraneo. Atti del 3° Simposio Internazionale. Venezia. pp. 883-889.
- Ferroni, E y Dini, D. (1981). Chemical structural conservation and sulfatized marbles. The conservation of stone II, Bologna. pp. 559-566

- Franchi, R.; Galli, G. y Manganelli del Fa, C. (1978). Researches on the deterioration of stoneworks VI. The Donatello Pulpit. *Studies in Conservation*, 23. pp. 23-37.
- Fratini, F.; Manganelli del Fá, C.; Pecchioni, E.; Quarta, G. y Scala, A. (1989). *Pietra di Lecce: studio sull'applicazione di nuovi prodotti per la sua conservazione. La conservazione dei monumenti nel bacino del Mediterraneo. Atti del 1º Simposio Internazionale. Bari.* pp. 495-502.
- Frediani, P.; Manganelli del Fá, C.; Matteoli, U. y Tiano, P. Use of perfluoropolyethers as water repellents: study of their behaviour on pietra serena, a florentine building stone. *Studies in Conservation*. 27. pp. 31-37.
- Freestone, I. C. y Middleton, A. P. (1987). Mineralogical applications of the analytical SEM in archaeology. *Mineralogical Magazine*, 51-1. pp. 21-31.
- Furlan, V. y Pancella, R. (1981). Propriétés d'un grés tendré traité avec des silicates d'éthyle et un polymère acrylique. *The Conservation of Stone II. Procc. Int. Symp. Bologna.* pp. 645-663.
- Furlan, V.; y Pancella, R. (1981). Propriétés d'un grés tendre traité avec des silicates d'éthyle et un polymère acrylique. *The Conservation of Stone II. Prep. of the Cont. to the Int. Symp. Bologna.* pp.645-663.
- Furlan, V.; y Pancella, R. (1981). Propriétés d'un grés tendre traité avec des silicates d'éthyle et un polymère acrylique. *The Conservation of Stone II. Prep. of the Cont. to the Int. Symp. Bologna.* pp.645-663.
- García de Miguel, J. M.; Sánchez Castillo, L. y González Aguado, M. T. (1994). Characterization and Deterioration Causes of the Novelda Stone. *La conservación dei monumenti nel bacino del Mediterraneo. Atti del 3º Simposio Internazionale. Venezia.* pp. 547-554.
- García de Miguel, J. M.; Sánchez Castillo, L. y González Aguado, M. T. (1994). Characterization and Deterioration Causes of the Novelda Stone. *La conservación dei monumenti nel bacino del Mediterraneo. Atti del 3º Simposio Internazionale. Venezia.* pp. 547-554.
- García de Miguel, J. M.; Sánchez Castillo, L.; Puche Riart, O. y González Aguado, M. T. (1992). Study of the monumental stone from Madrid district. *7th Int. Congr. on Deterioration and Conservation of Stone, Lisboa,* pp. 47-56.
- García Pascua, N.; Sánchez de Rojas, M. I. y Frías, M. (1994). Determination of the differences in the physical properties of the treated villamayor Sandstone under natural and artificial ageing. *La conservación dei monumenti nel bacino del Mediterraneo. Atti del 3º Simposio Internazionale. Venezia.* pp. 937-945.
- García Pascua, N.; Sánchez de Rojas, M. I. y Frías, M. (1994). Determination of the differences in the physical properties of the treated Villamayor Sandstone under natural and artificial ageing. *La conservación dei monumenti nel bacino del Mediterraneo. Atti del 3º Simposio Internazionale. Venezia.* pp. 937-945.
- Gauri, K. L. (1974). The protection of stone. *Scientific American.* pp.78-85.
- Gauri, K. L. (1978). Conservation of stone. A literature review. *Geol. Soc. of America. Engineering Geology Histories.* 11. pp. 101-104.
- Gimeno Adelantado, J. V.; Peris-Martínez, V.; Domenech-Carbo M. T. y Bosch-Reig, F. (1992). On the study of medieval ceramics (13th to 15th century) from Paterna (Valencia) using the combined SEM/EDX technique. *Electron Microscopy. Eurem 92, Granada. Spain. Volume 2.* pp. 787-788.
- Gómez-Moreno Calera, J. M. (1989). *La arquitectura religiosa granadina en la crisis del Renacimiento (1560-1650). Monografía de Arte y Arqueología. Universidad de Granada-Diputación Provincial.* p. 486.
- González, R.; Pareja, R. y Ballesteros, C. (1991). *Microscopía electrónica. EUDEMA, Universidad Complutense de Madrid.* 154 p.
- Goudie, A. S. (1986). Laboratory simulation of the wick effect in salt weathering of rock. *Earth surface processes and landforms. vol. II.* pp. 275-285.
- Grisson, C. A. y Weiss, N. R. (1981). Alkoxysilanes in the conservation of art and architecture 1861-1981. *Art and Archaeology Technical Abstracts*, 18. nº. 1. pp. 149-203.
- Guardia Olmedo, J.; Gómez Moreno, J. M.; López Guzmán, R. y Prieto Moreno, J. (1986). *Arte y deterioro en los monumentos granadinos. Catedral, Chancillería y Palacio de Carlos V. Ed. Universidad de Granada. Junta de Andalucía. I.S.B.N.: 84-398-6235-O.* pp 140.

- Guidetti, V.; Chiavarini, M. y Parrini, P. (1992). Polifluorourethanes as stone protectives. 7th Int. Congr. on Deterioration and Conservation of Stones, Lisboa, pp. 1279-1288.
- Guidetti, V.; Chiavarini, M. y Parrini, P. (1992). Polifluorourethanes as stone protectives. 7th Int. Congr. on Deterioration and Conservation of Stones, Lisboa, pp. 1279-1288.
- Guidetti, V.; Chiavarini, M. y Parrini, P. (1992). Polifluorourethanes as stone protectives. 7th Int. Congr. on Deterioration and Conservation of Stones, Lisboa, pp. 1279-1288.
- Hammecker, C.; Esbert Alemany, R. M. y Jeannette, D. (1992). Geometry modifications of porous network in carbonate rocks by ethyl silicate treatment. 7th Int. Congr. on Deterioration and Conservation of Stone, Lisboa, pp. 1053-1062.
- Hempel, K. (1969). Consolidamento en idrossido di calcio. La Conservazione delle sculture all'aperto. Atti del convegno internazionali di studi. Bologna, pp. 217-220.
- Hunter, R. S. (1948). Photoelectric color-difference meter. *J. Optical. Soc. Am*, 38, 661.
- Ihalainen, E. P. (1994). Changes in porosity of some plutonic building stones depending on the type of artificial weathering treatment. La conservazione dei monumenti nel bacino del Mediterraneo. Atti del 3° Simposio Internazionale. Venezia. pp. 109-113.
- Klingspor, M. y Kwiatkowski, D. (1992). Protection of dense limestone and marble with microcrystalline waxes. 7th Int. Congr. on Deterioration and Conservation of Stone, Lisboa, pp. 1157-1165.
- Kotlik, P.; Ignas, J.; Zelinger, J. (1980). Some ways of polymerizing methyl methacrylate in sandstone. *Studies in Conservation*, 25, pp. 1-13.
- Kouzei, K. (1992). Black crust removal methods in use. Their effects on pentelic marble surfaces. 7th Int. Congr. on Deterioration and Conservation of Stone, Lisboa, pp. 1147-1156.
- Kozłowski, R.; Tokarz, M. y Persson, M. (1992). "GYSTOP"- A novel protective treatment. 7th Int. Congr. on Deterioration and Conservation of Stone, Lisboa, pp. 1187-1196.
- Laborda, F.; Ortiz, M. L. y Arroyo, I. (1994). Microbiological study carried out on the roman aqueduct at Segovia (Spain). La conservazione dei monumenti nel bacino del Mediterraneo. Atti del 3° Simposio Internazionale. Venezia. pp. 359-363.
- Lazarini, L.; Tabasso, M. L. (1986) Il restauro della pietra. CEDAM, Padova. p. 320.
- Lewin, S. Z. (1971). Recent experience with chemical techniques of stone preservation. The treatment of stone. *Procc. of the Meeting. Bologna*. pp. 139-144.
- Lewin, S. Z. y Baer, N. S. (1974). Rationale of the barium hydroxide-urea treatment of decayed stone. *Studies in Conservation*, N° 19, pp. 24-35.
- Lombardi, G. y Meucci, C. (1994). Conservation of stoneworks of Cornus (Sardinia, Italy). La conservazione dei monumenti nel bacino del Mediterraneo. Atti del 3° Simposio Internazionale. Venezia. pp. 891-896.
- Lombardy, G. y Meucci, C. (1994). Conservation of the stoneworks of Cornus (Sardinia, Italy). La conservazione dei monumenti nel bacino del Mediterraneo. Atti del 3° Simposio Internazionale. Venezia. pp. 891-896.
- Luxán, M. P.; Laborde, A. y Dorrego, F. (1994). Identification of ancient superficial treatments on alabaster Santa Engracia Portal (Zaragoza, Spain). La conservación dei monumenti nel bacino del Mediterraneo. Atti del 3° Simposio Internazionale. Venezia. pp. 789-792.
- Marcos, R. M. (1992). Tratamientos de conservación aplicados a rocas carbonatadas: Catedral de León. Tesis Doctoral. Area de Petrología y Geoquímica. Dpto de Geología. Universidad de Oviedo, 273 pp.
- Martín Calleja, J.; Feliu-Ortega, M. J. y Dümler, I. (1992). Study of roman ceramics from Puerto Real (Cádiz) by scanning electron microscopy. *Electron Microscopy. Eurem 92, Granada. Spain. Volume 2*. pp. 789-790.
- Martínez Carrau, I. (1992). Estudio del material pictórico en cortes de muestras de pintura: técnicas de microscopía óptica y microanálisis. *Actas del IX Congreso de Conservación y Restauración de Bienes Culturales de Bóns Culturals. Sevilla*. pp. 752-755.

- Menéndez-Méndez, E. y Blanco-Varela, M. T. (1992). Decay study of pigments layers from timber polychromatic sculpture by SEM and EDX. *Electron Microscopy. Eurem 92, Granada. Spain. Volume 2. pp. 791-792.*
- Monraval Sapiña, J. M. y Krougly, L. (1990). Las pinturas murales de la Capilla de la Universitat de Valencia. Estudio general. Trabajo práctico de transferencia a un nuevo soporte. *Actas del VIII Congrés de Conservació de Béns Culturals. Valencia. pp. 204-209.*
- Navarrete-Aguilera, C. (1989). Metodología en un trabajo de restauración: Portada de la Casa de Castril de Granada. *Monografía Arte y Arqueología. Servicio de Publicaciones de la Universidad de Granada. p. 121.*
- Navarro, A.; Parrot, J.; Argemí, M.; Prada, J. L. y Alvarez, A. (1994). The interface behavior the natural stone "Lorito" (Tarragona) and the synthetic mortar "Parrot's mix. 4" (I. Q. Parrot. S.A.). La conservazione dei monumenti nel bacino del Mediterraneo. *Atti del 3° Simposio Internazionale. Venezia. pp. 625-629.*
- Nishiuria, T. (1993). The current situation in Japan. The conservation of rock reliefs. Science and technology for cultural heritage. *Journal of the " Comitato Nazionale per la Scienza e la Tecnologia dei Beni Culturali". CNR. 2. pp. 165-171.*
- NORMAL 11/85 CNR-ICR. (1985). Assorbimento D'Acqua per Capillarità. Coefficiente di Assorbimento Capillare. Roma, 7 p.
- NORMAL 11/85 CNR-ICR. (1985). Assorbimento d'acqua per capillarità. Coefficiente di assorbimento capilar. Roma, 7p.
- NORMAL 2/80 CNR-ICR. (1980). Archiviazione de Materiali Lapidei: Schema di Scheda. Roma, 5 p.
- NORMAL 21/85 CNR-ICR. (1985). Permeabilità al Vapor D'Acqua. Roma, 5 p.
- NORMAL 21/85 CNR-ICR. (1985). Permeabilità al Vapor D'Acqua. Roma, 5 p.
- NORMAL 22/86 CNR-ICR. (1986). Misura della Velocità di propagazione del Suono. Roma, 7 p.
- NORMAL 29/88 CNR-ICR. (1988). Misura Dell'Indice di Asciugamento (Drying Index). Roma, 9 p.
- NORMAL 29/88 CNR-ICR. (1988). Misura Dell'Indice di Asciugamento (Drying Index). Roma, 9 p.
- NORMAL 3/80 CNR-ICR. (1980). Materiali Lapidei: Campionamiento. Roma, 6 p.
- NORMAL 33/89 CNR-ICR. (1989). Misura Dell'Angolo di Contatto. Roma, 8 p.
- NORMAL 33/89, CNR-ICR. (1989) Misura dell'angolo di contatto. Roma, 8p.
- NORMAL 4/80 CNR-ICR. (1980). Distribuzione del Volume dei Pori in Funzione del loro Diametro. Roma, 10 p.
- NORMAL 4/80 CNR-ICR. (1980). Distribuzione del Volume dei Pori in Funzione del loro Diametro. Roma, 10 p.
- NORMAL 7/81 CNR-ICR. (1981). Assorbimento D'Acqua per Immersione Totale-Capacità di Imbibizione. Roma, 5 p.
- NORMAL 7/81 CNR-ICR. (1981). Assorbimento D'Acqua per Immersione Totale-Capacità di Imbibizione. Roma, 5 p.
- NORMAL 8/81 CNR-ICR. (1981). Esame delle Caratteristiche Morfologiche al Microscopio Elettronico a Scansione (SEM). Roma, 12 p.
- Núñez, R.; Capel, J.; Delgado, R. y Crespo, P. V. (1992). Ceramics hidrolitically treated. An approach by SEM and X-ray microanalysis. *Electron Microscopy. Eurem 92, Granada. Spain. Volume 2. pp. 793-794.*
- Núñez, R.; Delgado, A. y Delgado, R. (1992). The sintering of calcareous illitic ceramics. Application in archaeological research. *Electron Microscopy. Eurem 92, Granada. Spain. Volume 2. pp. 795-796.*
- Organ, R. M. y Shorer, P. (1962). An improved method of consolidating fragile iron objects. *Museums Journal, 62. pp. 109-113.*
- Palet Casas, A. (1992). Identificación de materiales pictóricos en la obra del pintor contemporáneo Salvador Dalí. *Actas del IX Congreso de Conservacion y Restauración de Bienes Culturales. Sevilla. pp. 756-763.*
- Palet, A. y Porta, E. (1990). Análisis químico de los pigmentos y aglutinantes empleados en las pinturas murales de la tumba de Nefertari. *Actas del VIII Congrés de Conservació de Béns Culturals. Valencia. pp. 452-460.*

- Palet, A.; Villate, E. y Hoyas, C. (1990). Identificación de maderas y restos vegetales en yacimientos arqueológicos a partir del análisis de sus cenizas. Actas del VIII Congrés de Conservació de Béns Culturals. Valencia. pp. 470-476.
- Peris-Martínez, V.; Gimeno-Adelantado, J. V.; Domenech-Carbó, M. T. y Bosch-Reig, F. (1992). The analytical examination by SEM/EDX of the vault frescoes in the church of the Santos Juanes, Valencia. Electron Microscopy. Eurem 92, Granada. Spain. Volume 2. pp. 797-798.
- Peruzzi, R. y Bugini, R. (1984). Efficacia di alcuni protettivi per il marmo di Candoglia. Rendiconti Società Italiana di Mineralogia e Petrologia, 39 (1): pp. 71-80.
- Piacenti, F. (1993). Conservation materials for stone used between the industrial revolution and 1950. Science and technology for cultural heritage. Journal of the "Comitato Nazionale per la Scienza e la Tecnologia dei Beni Culturali". CNR. 2. pp. 161-163.
- Piacenti, F.; Matteoli, U.; Manganelli del Fá, C.; Tiano, P.; Fratini, F. y Scala, A. (1985). New protective agents for stone materials. V. Cong. Int. sur L'alteration et la conservation de la pierre. Lausanne. pp. 863-870.
- Pien, A. (1985). Hydrofugation de surface des maçonneries. V. Cong. Int. sur L'alteration et la conservation de la pierre. Lausanne. pp. 909-920.
- Plinio. Naturalis Historiae.
- Price, C. A. (1984). The consolidation of limestone using a lime poultice and lime water. Prepr. Cont. Cong. Adhesives and Consolidants. IIC Paris, pp. 160-162.
- Punuru, A. R.; Chowdhury, A. N.; Kulshreshtha, N. P. y Gauri, K. L. (1990). Control of porosity on durability of limestone at the great sphinx, Egypt. Environ. Geol. Water.Sci. 15. 3. pp. 225-232.
- R.I.L.E.M. Commission 25-PEM Protection et érosion des monuments (1980). Essais recommandés pour mesurer l'alteration des pierres et évaluer l'efficacité des méthodes de traitement. Test n° II, 6. ed. Bordas-Dunod.
- Rieder, J. (1971). The conservation of German stone monuments. The treatment of stone. Procc. of the Meeting. Bologna. pp. 105-138.
- Rieder, J. (1975). Further progress in German stone conservation. The Conservation of Stone I. Procc. Int. Symp. Bologna. pp. 369-374.
- RILEM (1980). Recommended tests to measure the deterioration of stone and to assess the effectiveness of treatment methods. Commission 25-PEM: Protection et Erosion des Monuments. Test n°. V.1b. pp. 175-253.
- Ritter, H. L. y Drake, L. C. (1945). Pore-size distribution in porous materials, pressure porosimeter and determination of complete macropore-size distribution. Industrial and Engineering Chemistry. Analytical Edition, 17. pp. 782-786.
- Rodríguez Navarro, C. (1994). Causas y mecanismos de alteración de los materiales calcáreos de las catedrales de Granada y Jaén. Tesis Doctoral. Departamento de Mineralogía y Petrología. Universidad de Granada. p. 412.
- Rodríguez Navarro, C.; Cardell, C.; García Ruiz, J. M. y Rodríguez Gordillo, J. (1993). Experimental study on salting out processes on Biocalcarenite. III Reunion Nacional de Crecimiento Cristalino. Granada.
- Rodríguez-Fernández, J. (1982). El mioceno del sector central de las Cordilleras Béticas. Tesis Doctoral. Universidad de Granada. p. 224.
- Rodríguez-Gordillo, J.; Navarrete-Aguilera, C. y Gárate-Rojas, I. (1989). Estudio de los materiales, procesos de alteración y metodología restauradora en la portada de la Casa de Castril (Museo Arqueológico de Granada). Boletín de la Sociedad Española de Mineralogía, 12-1. pp. 39-40.
- Rodríguez-Gordillo, J.; Sánchez-Navas, A.; Durán-Suárez, J. A.; Velasco-Gómez, J. M. y Nieto-Cruz, N. (1992). Estudio de policromías en tallas góticas: Grupo Adoración, Virgen Gitana, Virgen Gallega (colección privada). Actas del IX Congreso de Conservación y Restauración de Bienes Culturales de Béns Culturals. Sevilla. pp. 333-346.
- Rodríguez-Navarro, C. (1994). Causas y mecanismos de alteración de los materiales calcáreos de las catedrales de Granada y Jaén. Tesis Doctoral. Departamento de Mineralogía y Petrología. Universidad de Granada. p. 412.
- Rodríguez-Navarro, C. (1994). Causas y mecanismos de alteración de los materiales calcáreos de las catedrales de Granada y Jaén. Tesis Doctoral. Departamento de Mineralogía y Petrología. Universidad de Granada. p. 412.

- Rodríguez-Navarro, C. (1994). Causas y mecanismos de alteración de los materiales calcáreos de las catedrales de Granada y Jaén. Tesis Doctoral. Departamento de Mineralogía y Petrología. Universidad de Granada. p. 412.
- Rodríguez-Navarro, C. (1994). Causas y mecanismos de alteración de los materiales calcáreos de las catedrales de Granada y Jaén. Tesis Doctoral. Departamento de Mineralogía y Petrología. Universidad de Granada. p. 412.
- Rodríguez-Navarro, C. y Sebastián, E. (1991). Procesos de alteración de los materiales calcareníticos utilizados en la construcción de la Catedral de Granada: variación en el contenido de elementos traza. Procc. IV Congr. Geoquímica de España. 1. pp. 312-323.
- Rodríguez-Navarro, C. y Sebastián, E. (1994). Pollution-derived heavy-metal enrichment on building stones. *Mineralogical Magazine*. 59A. pp. 781-782.
- Rodríguez-Navarro, C. y Sebastián-Pardo, E. (1992). Applications of scanning electronic microscopy in the porometric analysis of ornamental calcareous material. *Electron Microscopy. Eurem 92, Granada. Spain. Volume 2. pp. 799-800.*
- Rodríguez-Navarro, C.; Sebastián, E. y Rodríguez-Gallego, M. (1993). Presencia de dolomita autigénica en costras de alteración desarrolladas en edificios históricos. *Bol. Soc. Esp. Mion.* 16-1. pp. 1-2.
- Rodríguez-Navarro, C.; Sebastián, E.; Zezza, U.; De la Torre, M. J. y Cardell, C. (1991). Caracterización mineralógica y petrofísica de los materiales biocalcareníicos utilizados en la construcción de mounmentos históricos de Granada. *Bol. Soc. Esp. Min.* 14-1, pp. 25-26.
- Rosenthal, E. (1990). La Catedral de Granada. Monografía Arte y Arqueología. Universidad de Granada. Servicio de publicaciones, p. 328.
- Rossi-Manaresi, R. (1981). Effectiveness of conservation treatments for the sandstone of monuments in Bologna. *The Conservation of Stone II. Preprints of the Contributions to the International Symposium. Centro per la Conservazione delle Sculture all'aperto. Bologna. pp. 665-687.*
- Rossi-Doria, P.; Tabasso, M. y Torraca, G. (1978). Note on conservation treatment of stone objects. *Deterioration and protection of stone monuments. Procc. Int. Symp. Paris.* pp. 6-12.
- Rossi-Manaresi, R. (1976). Conservazione della pietra nel passato e nei tempi attuali. *Durata dei trattamenti. Atti del Convegno sul Restauro delle Opere D'Arte, Firenze.* pp. 2-15.
- Rossi-Manaresi, R. (1993). Stone protection from antiquity to the beginning of the industrial revolution. *Science and technology for cultural heritage. Journal of the "Comitato Nazionale per la Scienza e la Tecnologia dei Beni Culturali". CNR.* 2. pp. 149-159.
- Rossi-Manaresi, R. y Tucci, A. (1985). SEM Examination of a biocalcarenite treated with acrylic polymers, silane or silicone resins. *Procc. Vth Int. Cong. Det. Cons. Stone, Lausanne, 2.* pp. 871-880.
- Rossi-Manaresi, R. (1992). SEM examination in stone and painting conservation. *Electron Microscopy. Eurem 92, Granada. Spain. Volume 2. pp. 771-772.*
- Rubio Domene, R. F. (1992). Intervenciones en yeserías hispanomusulmanas. *Templete Patio de los Leones. Alhambra. Granada. Actas del IX Congreso de Conservacion y Restauración de Bienes Culturales. Sevilla.* pp. 333-346.
- Rusell, S. A. (1927). *Stone preservation commitee report. (Appendix I). H. M. Stationary Office. London.*
- Sabbioni, C. (1992). Characterization of atmospheric particles on monuments by scanning electron microscopy/energy dispersive X-ray analyses. *Electron Microscopy. Eurem 92, Granada. Spain. Volume 2. pp. 773-777.*
- Santamaría, P.; Calatayud, S. C.; Pérez Lorente, F. S. y Duffy, A. (1994). More about gypsum crusts on historic buildings (Gypsum crusts on calcareous sandstone from La Rioja, Northern Spain). *La conservazione dei monumenti nel bacino del Mediterraneo. Atti del 3° Simposio Internazionale. Venezia.* pp. 585-588.
- Schnabel, L. (1992). Evaluation of the barium hydroxide-urea consolidation method. *7th Int. Congr. on Deterioration and Conservation of Stones, Lisboa,* pp. 1063-1072.
- Sears, F. W. y Zemansky, M. W. (1979). *Física general.* ed. Aguilar. Madrid. p. 245.

- Sears, F. W. y Zemansky, M. W. (1979). Física general. ed. Aguilar. Madrid. p. 246.
- Sebastián Pardo, E., Rodríguez Gordillo, J., Soriano, J. y Velilla, N. (1990). Estudio de los materiales, procesos de alteración y propuestas restauradoras en el patio de la Capilla (Hospital Real de Granada, España). Ingeniería Civil, 73, 117-127.
- Sebastian Pardo, E.; Zezza, U.; Rodríguez Navarro, C.; de la Torre, M. J. y Cardell, C. (1992). La piedra franca (biocalcarenita) en la construcción de monumentos históricos de Granada (España). I Congreso Internacional de rehabilitación del patrimonio arquitectónico y edificación. Islas Canarias. pp. 328-336.
- Skramek, J.; Kralova, M. (1981) Stability of some polymers used for the treatment of stone against radiation and SO<sub>2</sub> attack. The conservation of Stone II. Proc. Int. Symp. Bologna. pp. 567-576, .
- Snethlage, R. y Wendler, E. (1990). Surfactants and adherent silicobn resins. New protective agents for natural stone. Advanced Workshop. "Analytical Methodologies for the Investigation of Damaged Stone". Pavia (Italy). p. 8.
- Soukharjevski, S.; Gorbushina, A. A.; Krumbein, W. E. y Panina, L. (1994). Recognition and identification of marbles and marble infecting black fungi using EPR-techniques. La conservazione dei monumenti nel bacino del Mediterraneo. Atti del 3° Simposio Internazionale. Venezia. pp. 335-341.
- Stambolov, T. y Van Asperen de Boer, J. (1972). The deterioration and conservation of porous building materials. A literature review. International Centre for Conservatio, Roma. p. 70.
- Stefanaggi, M. (1975). Mesure de la perméabilité à la vapeur d'eau de fixatifs utilisés pour la restauration des peintures murales. IV Meeting ICOM, Venecia. pp.689-697.
- Tabasso, M. L y Mecchi, A. M. (1992). Envejecimiento natural y artificial para evaluar los tratamientos para impermeabilización del mármol. Materiales de construcción. vol. 42, nº. 226. pp. 5-26.
- Tabasso, M. L. y Mecchi, A. M. (1992). Envejecimiento natural y artificial para evaluar los tratamientos para impermeabilización del mármol. Materiales de construcción, Vol. 42, nº. 226. pp. 5- 25.
- Tabasso, M. L. y Mecchi, A. M. (1992). Envejecimiento natural y artificial para evaluar los tratamientos para impermeabilización del mármol. Materiales de construcción, Vol. 42, nº. 226. pp. 5- 25.
- Tabasso, M. y Santamaría, U. (1981). Consolidant and protective effects of different products on Lecce limestone. Vth. Int. Cong. on Deterioration and Conservation of Stone. Lausanne. pp. 697-708.
- Tabasso, M. y Santamaría, U. (1985). Consolidant and protective effects of different products on Lecce limestone. Vth. Int. Cong. on Deterioration and Conservation of Stone. Lausanne. pp. 697-708.
- Tate, J. (1986). Some problems in analyzing museum material by non-destructive surface sensitive techniques. Nucl. Instr. Methods Phys. Res., B14, pp. 20-23.
- Tavira, P. y Amorós, J. L. (1980). Crecimiento de triquitos sobre sustrato poroso. Bol. R. Soc. Española Hist. Nat. (Geol), 78, pp. 189-200.
- Terreros, G. G.; Alcalde, M. y Villegas, R. (1994). The main Front of San Telmo Palace in Seville. Characterization of stones, weathering and change in properties. La conservazione dei monumenti nel bacino del Mediterraneo. Atti del 3° Simposio Internazionale. Venezia. pp. 619-624.
- Torraca, G. (1986). Momenti nella storia della conservazione del marmo. Metodi e attitudini in varie epoche. OPD Restauro-Restauro del Marmo. Opere e Problemi. Ed. Opus Libri. Firenze. pp. 32-45.
- Tucci, A.; Koestler, R. J.; Charola, A. E. y Rossi-Manaresi, R. (1985) The influence of acid rain and UV radiation on ageing of acrylic and silicone resins. Proc. Vth Int. Cong. Det. Cons. Stone, Lausanne, 2, pp. 891-898.
- Tucci, A.; Koestler, R. J.; Charola, A. E. y Rossi-Manaresi, R. (1981). The influence of acid rain and UV radiation on the ageing of acrylic and silicon resins. Vth. Int. Cong. on Deterioration and Conservation of Stone. Lausanne. pp. 891-898.
- UNESCO-RILEM (1978). Absorption par gouttes. Col. Int. Altération et prtection des monuments en pierre, 5, II, 8b.

- Urzi, C.; Krumbein, W. E.; Lyalikova, N.; Petushkova, J.; Wollenzien, U. y Zagari, M. (1994). Microbiological investigations of marbles exposed to natural and anthropogenic influences in northern and southern climates. La conservazione dei monumenti nel bacino del Mediterraneo. Atti del 3° Simposio Internazionale. Venezia. pp. 297-304.
- Valle, A.; Driussi, G. y Biscontin, G. (1985). Changes in vapour water transmission of stone materials impregnated with silicon and arylc resins. V. Cong. Int. sur L'alteration et la conservation de la pierre. Lausanne. pp. 899-908.
- Valle, A.; Driussi, G. y Biscontin, G. (1985). Changes in vapour water transmission of stone materials impregnated with silicon and arylc resins. V. Cong. Int. sur L'alteration et la conservation de la pierre. Lausanne. pp. 899-908.
- Van Grieken, R. y Fobe, B. (1990). Advanced micro-analytical techniques for the study of material deterioration. Advanced Workshop. "Analytical Methodologies for the Investigation of Damaged Stone". Pavia (Italy). p. 13.
- Vannucci, S.; Alessandini, G.; Cassar, J.; Tampone, G. y Vannucci, M. L. (1994). Templi megalitici preistorici delle isole maltesi: cause e processi di degradazione del Globigerina Limestone. La conservazione dei monumenti nel bacino del Mediterraneo. Atti del 3° Simposio Internazionale. Venezia. pp. 555-565.
- Vannucci, S.; Alessandini, G.; Cassar, J.; Tampone, G. y Vannucci, M. L. (1994). Templi megalitici preistorici delle isole maltesi: cause e processi di degradazione del Globigerina Limestone. La conservazione dei monumenti nel bacino del Mediterraneo. Atti del 3° Simposio Internazionale. Venezia. pp. 555-565.
- Veniale, F. (1990). Modern techniques of analysis applied to ancient ceramics. Advanced Workshop. "Analytical Methodologies for the Investigation of Damaged Stone". Pavia (Italy). p. 54.
- Veniale, F. y Zezza, U. (1988). Nuove indagini sull'arenaria della Basilica di San Michele in Pavia. Atti Ticinensi de Scienze della Terra. 31. pp. 253-268.
- Villegas, R. (1989). Estudio de la alterabilidad y respuesta a tratamientos de conservación de los principales tipos de piedra utilizados en catedrales andaluzas. Tesis Doctoral. Ser. Publ. Universidad de Sevilla. p 121.
- Villegas, R. (1989). Estudio de la alterabilidad y respuesta a tratamientos de conservación de los principales tipos de piedra utilizados en catedrales andaluzas. Tesis Doctoral. Ser. Publ. Universidad de Sevilla.
- Villegas, R. (1989). Estudio de la alterabilidad y respuesta a tratamientos de conservación de los principales tipos de piedra utilizados en catedrales andaluzas. Tesis Doctoral. Ser. Publ. Universidad de Sevilla.
- Villegas, R. (1989). Estudio de la alterabilidad y respuesta a tratamientos de conservación de los principales tipos de piedra utilizados en catedrales andaluzas. Tesis Doctoral. Ser. Publ. Universidad de Sevilla.
- Villegas, R. y Vale, J. F. (1992). Evaluation of the behaviour of water repellent treatment for stone. 7th Int. Congr. on Deterioration and Conservation of Stones, Lisboa, pp1253-1263.
- Villegas, R.; Vale, J. F.; y Alcalde, M. (1991). Evaluación de tratamientos de hidrofugación aplicados a las piedras calizas de Catedrales Andaluzas. Materiales de Construcción, 41, pp. 19-27.
- Vitrubio. De arquitectura.
- Weber, H. (1975). Stone renovation and consolidation using silicones and silicic esters. The Conservation of Stone I. Procc. Int. Symp. Bologna. pp. 375-385.
- Wihr, R. (1979). The preservation of damaged stones by the so-called acrylic-total-impregnation-process. Procc. 3rd Int. Cong. on the Deterioration and Preservation of Stones. Venezia. pp. 389-394.
- Zanardi, B.; Calzetti, L.; Casoli, A.; Mangia, A.; Rizzi, G. y Volta, S. (1992). Observations on a physical treatment of stone surface. Portugal. 7th Int. Congr. on Deterioration and Conservation of Stone, Lisboa, pp. 1243-1251.
- Zehnder, K. (1982). Verwitterung von Molassen-sandsteinen au Bauwerken mird in Naturaufschlüssen. Beitr. Geol. Schweiz. Geotechn. Serie. 61. p. 130.

- Zeza, U.; Massa, V. y Bortolaso, G. (1992). Non destructive on site spectrometric color testing for building stones. 3<sup>rd</sup> Int. Conf. Non-Destructive Testing, Microanalytical and Environmental Evaluation for Study and Conservation of Work of Art, Viterbo, pp. 539-553.
- Alonso, F. J.; Esbert, R. M. y Ordaz, J. (1987). Caracterización del sistema poroso de calizas y dolomías. *Materiales de Construcción*, 2. pp. 226-237.
- Alonso, F. J. (1986). Caracterización petrofísica y alterabilidad de calizas y dolomías. Tesis Doctoral. Dpto. Petrología. Universidad de Oviedo. p. 209.
- Delgado-Rodríguez, J. (1983). Laboratory study of thermally-fissured rocks. *Memories du LNEC*. 583. p. 13.
- Durán-Suárez, J. A. y Rodríguez-Gordillo, F. (1992). Estudio de consolidantes y protectivos mediante ultrasonidos. Actas del IX Congreso de Conservación y Restauración de Bienes Culturales. Sevilla. pp. 728-738.
- Montoto, M.; Suárez del Río, L. M.; Khair, A. W. y Hardy, H. R. (1981). Acoustic emission behaviour of sound to weak granites: Petrographic interpretation. *Proc. Int. Symp. Weak Rocks*. Tokyo. pp. 285-290.
- Rodríguez-Navarro, C. (1994). Causas y mecanismos de alteración de los materiales calcáreos de las catedrales de Granada y Jaén. Tesis Doctoral. Departamento de Mineralogía y Petrología. Universidad de Granada. p. 412.
- Suárez del Río, L. M.; Ordaz, J.; Ruiz de Argandoña, V. G. y Calleja, L. (1984). Determinación del umbral de microfisuración en rocas sometidas a esfuerzos compresivos. I Cong. Español de Geología, Granada. III. pp. 497-508.
- Thompson, B. R. y Thompson, D. O. (1985). Ultrasonic in non-destructive evaluation. *Proc. IEEE*, 73. pp. 1716-1755.
- Villegas, R. (1989). Estudio de la alterabilidad y respuesta a tratamientos de conservación de los principales tipos de piedra utilizados en catedrales andaluzas. Tesis Doctoral. Ser. Publ. Universidad de Sevilla.
- Galán, E. y Carretero, M. I. (1994). Metodología para valorar la eficacia de los tratamientos de conservación de la piedra. Aplicación a la caliza de la torre de la Catedral de Málaga. *Bol de la Soc. Esp. de Min.* 17. pp. 179-191.
- Malesani, P. G.; Manganelli del Fà, C. y Sabatini, G. (1987). Sulla utilizzazione degli ultrasuoni per indagini sullo stato di degrado di opere in materiale lapideo. *Bollettino D'Arte. Materiali Lapidei*. N° 41, I. pp. 129-132.
- Zeza, U. y Veniale, F. (1988). Ultrasonic investigations on quarry and free stones of historical monuments in Lombardy, Italy. VI Cong. Int. sur l'Alteration et la conservation de la pierre. Torun. pp. 303-312.
- Zeza, U. (1990). Physical-mechanical properties of quarry and building stones. *Advanced Workshop. "Analytical Methodologies for the Investigation of Damaged Stone"*. Pavia (Italy). p. 21.
- Alonso, F. J. y Suárez del Río, L. M. (1985). Velocidad de propagación de ondas en rocas carbonatadas. *Trabajos de Geología*, Universidad de Oviedo, 15. pp. 315-324.
- UNE 83-308-86 (1986). Ensayos de hormigón. Determinación de la velocidad de propagación de los impulsos ultrasónicos. p. 12.
- Krtolica, B y Crnkovic, B. (1979). Ultrasonic testing of stone quality. 3<sup>rd</sup> Int. Cong. on Deterioration and Preservation of Stones. Venezia. pp. 219-225.
- Rossi-Manaresi, R. y Tucci, A. (1983). Ultrasonic test for the evaluation of the effectiveness of sandstone consolidation. *Atti. 1ª Conferenza Internazionale. Le prove non distruttive nella conservazione delle opere d'Arte*. Roma. III/11. p. 15.
- Rodríguez-Rey, A.; Briggs, G. A. D.; Field, T. A. y Montoto, M. (1989). Acoustic microscopy of rocks. *Journal of Microscopy*, 160. pp. 21-29.
- Esbert, R.; Marcos, R.; Ordaz, J.; Montoto, M.; Suárez del Río, L.; Ruiz de Argandoña, V. G.; Calleja, L.; Alonso, J. y Rodríguez-Rey, A. (1989). Petrografía, propiedades físicas y durabilidad de algunas rocas utilizadas en el patrimonio monumental de Catalunya, España. *Materiales de construcción*. vol. 39. n° 214. pp. 37-47.
- Zeza, U.; Veniale, F.; y Moggi, G. (1989). Effetti della imbibizione sul decadimento meccanico della pietra leccese. La conservazione dei monumenti nel bacino del Mediterraneo. *Atti del 1º Simposio Internazionale*. Bari. pp. 263-269.

- Wheeler, G. S.; Fleming, S. A. y Ebersole, S. (1992). Comparative strengthening effect of several consolidants on Wallace sandstone and Indiana limestone. 7th Int. Congr. on Deterioration and Conservation of Stone, Lisboa, pp. 1033-1041.
- Atzeny, C.; Cara, S.; Massidda, L.; Sanna, U. y Sistu, G. (1992). Brittle fracture in low porosity-high compressive strength sandstone. A case study. 7th Int. Congr. on Deterioration and Conservation of Stone, Lisboa, pp. 1481-1488.
- Beniawshi, Z. T. (1984). Rockmechanims design in minning and tunneling. Balkema ed. Rotterdam.
- Arnold, A. y Zehnder, K. (1989). Salt weathering on monuments. La conservazione dei monumenti nel bacino del Mediterraneo. Atti del 1° Simposio Internazionale. Bari. pp. 31-58.
- Lewin, S. (1989). The susceptibility of calcareous stones to salt decay. La conservazione dei monumenti nel bacino del Mediterraneo. Atti del 1° Simposio Internazionale. Bari. pp. 59-69.
- Rossi-Manaresi, R. y Tucci, A. (1989). Pores structure and salt crystallization: "salt decay" of Agrigento biocalcarene and "case hardening" in sandstone. La conservazione dei monumenti nel bacino del Mediterraneo. Atti del 1° Simposio Internazionale. Bari. pp. 97-100.
- Evans, I. S. (1970). Salt crystallization and rock weathering: A review. *Revue de Geomorphologie Dynamique*. 19. pp. 155-177.
- Fratini, F.; Manganelli del Fá, C.; Pecchioni, E.; Quarta, G. y Scala, A. (1989). Pietra di Lecce: studio sull'applicazione di nuovi prodotti per la sua conservazione. La conservazione dei monumenti nel bacino del Mediterraneo. Atti del 1° Simposio Internazionale. Bari. pp. 495-502.
- Cerreta, A. y Giovannone, C. (1989). Alterazioni di protettivi e fissativi sintetici applicati su soporti porosi interessati da fenomeni di migrazione e cristallizzazione di sali solubili: simulazioni sperimentali in laboratorio. La conservazione dei monumenti nel bacino del Mediterraneo. Atti del 1° Simposio Internazionale. Bari. pp. 503-509.
- Pérez-Ortiz, A.; Ordaz, J.; Eibert, R. M. y Alonso, F. J. (1994). Microfissuring evolution of the granite from the Axeitos dolmen along the salt crystallization test. La conservazione dei monumenti nel bacino del Mediterraneo. Atti del 3° Simposio Internazionale. Venezia. pp. 115-119.
- Navarro, A.; Parrot, J.; Argemí, M.; Prada, J. L. y Alvarez, A. (1994). The interface behavior the natural stone "Lorito" (Tarragona) and the synthetic mortar "Parrot's mix. 4" (I. Q. Parrot. S.A.). La conservazione dei monumenti nel bacino del Mediterraneo. Atti del 3° Simposio Internazionale. Venezia. pp. 625-629.
- Alonso, F. J.; Eibert, R. M.; Alonso, J. y Ordaz, J. (1994). Saline spary action on a treated dolomitic stone. La conservazione dei monumenti nel bacino del Mediterraneo. Atti del 3° Simposio Internazionale. Venezia. pp. 867-870.
- RILEM (1980). Recommended tests to measure the deterioration of stone and to assess the effectiveness of treatment methods. Commission 25-PEM: Protection et Erosion des Monuments. Test n°. V.1b. pp. 175-253.
- Rodríguez-Navarro, C. (1994). Causas y mecanismos de alteración de los materiales calcáreos de las catedrales de Granada y Jaén. Tesis Doctoral. Departamento de Mineralogía y Petrología. Universidad de Granada. p. 412.
- Villegas, R. (1989). Estudio de la alterabilidad y respuesta a tratamientos de conservación de los principales tipos de piedra utilizados en catedrales andaluzas. Tesis Doctoral. Ser. Publ. Universidad de Sevilla.
- Marschner, H. (1978). Application of salt crystallisation test to impregnated stones. Int. Symp. RILEM. Paris. p. 15.
- Galán, E. y Carretero, M<sup>a</sup>. I. (1994). Estimation of the efficacy of conservation treatments applied to a permotriassic sandstone. La conservación dei monumenti nel bacino del Mediterraneo. Atti del 3° Simposio Internazionale. Venezia. pp. 947-954.
- Alcalde Moreno, M.; Villegas Sánchez, R.; Vale, J. F. y Martín Pérez, A. (1990). Diagnosis y tratamiento de la piedra: I. La alteración de la piedra en los monumentos. II. Consolidantes e hidrófugos. Productos para el tratamiento de materiales pétreos. Monografía n° 400. Instituto de Ciencias de la Construcción Eduardo Torroja. Consejo Superior de Investigaciones Científicas. p. 87.

- Villegas, R. (1989). Estudio de la alterabilidad y respuesta a tratamientos de conservación de los principales tipos de piedra utilizados en catedrales andaluzas. Tesis Doctoral. Ser. Publ. Universidad de Sevilla.
- NORMAL 29/88 CNR-ICR. (1988). Misura Dell'Indice di Asciugamento (Drying Index). Roma, 9 p.
- De la Torre López, M. J. (1994). Estudio de los materiales de construcción de la Alhambra. Tesis Doctoral. Departamento de Mineralogía y Petrología. Universidad de Granada. p. 211.
- Furlan, V.; y Pancella, R. (1981). Proprietres d'un gres tendre traite avec des silicates d'ethyle et un polymere acrylique. The Conservation of Stone II. Prep. of the Cont. to the Int. Symp. Bologna. pp.645-663.
- Horie, C. V. (1987). Materials for conservation. Organic consolidants, adhesives and coatings. Butterworths. London. p. 281.
- Domaslowski, W. y Kesy-Lewandowska, M. (1985). La consolidation en structure des gres a l'aide des resines thermoplastiques. Procc. Vth Int. Cong. Det. Cons. Stone, Lausanne, 2, pp. 727-738.
- Cogan, H. D. y Setterstrom, C. A. (1947). Ethyl silicates. Industrial and Engineering Chemistry, vol 39. pp. 1364-1368.
- Galán, E. y Carretero, M. I. (1994). Metodología para valorar la eficacia de los tratamientos de conservación de la piedra. Aplicación a la caliza de la torre de la Catedral de Málaga. Bol de la Soc. Esp. de Min, 17. pp. 179-191.