



Universidad de Oviedo

TRABAJO FIN DE MÁSTER

**PIEDRA DE NOVELDA: EVALUACIÓN DE
CONSOLIDANTES NANOPARTICULADOS**

ALBA RIPOLL CASAS

MÁSTER EN RECURSOS GEOLÓGICOS E INGENIERÍA GEOLÓGICA

UNIVERSIDAD DE OVIEDO

Junio – 2020



Dña. Alba Ripoll Casas, autor del Trabajo Fin de Máster titulado “Piedra de Novelda: Evaluación de consolidantes nanoparticulados”, confirma que es un trabajo original y solicita su presentación en el Máster Universitario Recursos Geológicos e Ingeniería Geológica de la Universidad de Oviedo.

En Oviedo, a 22 de Mayo de 2020

Fdo. Alba Ripoll Casas

La Dra. Araceli Rojo Álvarez, Gerente de la empresa GEA Asesoría Geológica y el Dr. Vicente Gómez Ruiz de Argandoña, Profesor Titular del Departamento de Geología de la Universidad de Oviedo, confirman que han tutelado el trabajo “Piedra de Novelda: Evaluación de consolidantes nanoparticulados”, realizado por Dña. Alba Ripoll Casas y autorizan su presentación y defensa como Trabajo Fin de Máster en el Máster Universitario en Recursos Geológicos e Ingeniería Geológica de la Universidad de Oviedo.

En Oviedo, a 22 de Mayo de 2020

Fdo. Araceli Rojo Álvarez

Fdo. Vicente Gómez Ruiz de Argandoña

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar, a la empresa GEA Asesoría Geológica por permitirme hacer este trabajo con ellos, gracias, Félix Mateos Redondo, Luis Valdeón Menéndez y Araceli Rojo Álvarez, sin vosotros esto no hubiera sido posible.

En especial a Araceli, la que sido mi tutora y guía durante todo el proceso, y a Vicente Gómez Ruiz de Argandoña, mi cotutor, por animarme a hacer el trabajo en colaboración con GEA.

Por supuesto a Javier Castro Bárcena y Verónica Fernández Cuesta, que han sido uno más en la realización del trabajo, siempre dispuestos ayudarme en todo lo que necesitara, muchas gracias por todo.

Y por último, a Blanca Ferreira García, mi fiel compañera de agobios y liadas, gracias por ser mis ojos cuando no veía nada de NADA.

RESUMEN

La Piedra de Novelda es una biocalcarenita que se extrae de una unidad transgresiva del terciario (Mioceno Superior) procedente del área este del Medio Vinalopó (Alicante). Está constituida principalmente por restos fósiles y menor proporción de detritos de dolomita, cuarzo, filosilicatos, arcillas y óxidos de hierro embebidos en un cemento calcítico.

Su elevada porosidad y la configuración de su sistema poroso, con una importante fracción microporosa, unida a la presencia de arcillas la convierten en una roca muy susceptible a los agentes externos de deterioro, en particular frente a las sales solubles.

Con el fin de paliar o frenar el intenso deterioro que afecta a esta piedra en edificios históricos, se buscan tratamientos consolidantes capaces de mejorar la cohesión intergranular.

Gracias a los avances tecnológicos han aparecido recientemente en el mercado consolidantes nanoparticulados que requieren de una investigación destinada a probar su eficacia, razón por la cual este trabajo se centra en el estudio de estos productos, como alternativa a los tratamientos convencionales.

Los tratamientos ensayados en la piedra de Novelda han sido el Nano Estel (dispersión acuosa coloidal de nanosílice), puro y diluido 1:1, y Tecnadis ZR-110 (dispersión acuosa de óxido de zinc y polvo nanoparticulado), aplicados mediante succión capilar.

Las profundidades de penetración alcanzadas con estos tratamientos se sitúan en torno a los 1,5-3 cm, produciendo ligeros cambios en las propiedades

físicas, asociados a la formación de una nueva microporosidad en las muestras tratadas.

Para evaluar la durabilidad de la piedra tratada y sin tratar se realizaron tres ensayos de envejecimiento acelerado (cristalización de sales, hielo-deshielo y humedad-sequedad), a partir de los cuales se deduce que la piedra de Novelda presenta una buena resistencia frente al agua, pero una gran sensibilidad a las sales solubles.

De los tratamientos ensayados, los peores resultados han sido los correspondientes a las muestras tratadas con Nano Estel puro, puesto que frente a la cristalización de sales solubles supone un deterioro mayor que el sufrido por la piedra sin tratar.

Con el Nano Estel diluido 1:1 se obtiene mejores resultados, pero únicamente en la base la probeta, con comportamientos diferenciales muy acusados entre las zonas consolidadas y sin consolidar que conllevan graves deterioros.

El producto más eficaz ha sido el Tecnadis ZR-110 ya que mejora la cohesión intergranular de la piedra, mostrando una resistencia frente a la cristalización de sales solubles y reduciendo los daños superficiales.

Este trabajo muestra resultados positivos que constituyen un avance en la utilización de nanoconsolidantes para mejorar la cohesión de esta calcarenita, sin embargo, será necesario ampliar estas investigaciones para asegurar la eficacia de este producto a largo plazo y poder garantizar su utilización en el patrimonio arquitectónico construido en piedra de Novelda.

SUMMARY

The Novelda Stone is a biocalcarenite that is extracted from a transgressive unit of the tertiary (Upper Miocene) from the eastern area of the Medio Vinalopó (Alicante). It is formed mainly of marine fossils and a smaller proportion of dolomite, quartz, phyllosilicates, clays and iron oxides embedded in a calcitic cement.

Its high porosity and the configuration of its porous system, with an important microporous fraction, along with the presence of clays, make it a rock that is very susceptible to external agents of deterioration, particularly against soluble salts.

To palliate or slow down the intense deterioration that affects this stone in historical buildings, consolidating treatments are needed to improve the intergranular cohesion.

Thanks to technological advances, nanoparticulate consolidants have recently appeared on the market that require research to prove their efficacy, which is why this work focuses on studying these products as an alternative to conventional treatments.

The treatments tested on Novelda stone have been Nano Estel (colloidal aqueous dispersion of nanosilica), pure and diluted 1:1, and Tecnadis ZR-110 (aqueous dispersion of zinc oxide and nanoparticulated powder), applied by capillary suction.

The penetration depths achieved with these treatments are around 1,5-3 cm, producing slight changes in physical properties, associated to the formation of a new microporosity in the treated samples.

To evaluate the durability of the treated and untreated stone, three accelerated ageing tests were carried out (salt crystallization, freeze-thaw and wet-dry), from which it was deduced that Novelda stone presents good resistance to water, but is highly sensitive to soluble salts.

Of the treatments tested, the worst results have been those corresponding to the samples treated with pure Nano Estel, since against the crystallisation of soluble salts it means a greater deterioration than the suffered by the untreated stone.

With the diluted Nano Estel 1:1, better results are obtained, but only in the base of the sample, with very marked differential behaviour between the consolidated and unconsolidated areas that entail serious deterioration.

The most effective product has been Tecnadis ZR-110 as it improves the intergranular cohesion of the stone, showing resistance to the crystallization of soluble salts and reducing surface damage.

This work shows positive results that constitute an advance in the use of nanoconsolidants to improve the cohesion of this calcarenite. However, it will be necessary to extend these investigations to ensure the effectiveness of this product in the long term and to guarantee its use in the architectural heritage built in Novelda stone.

ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN, ANTECEDENTES Y OBJETIVOS	5
2. MATERIALES Y METODOLOGÍA DE ESTUDIO	11
2.1. Material Pétreo: Procedencia y Preparación de Muestras	11
2.2. Caracterización Petrofísica	13
2.3. Tratamientos Consolidantes	18
2.4. Evaluación de los Consolidantes	22
2.5. Durabilidad	23
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	25
3.1. Caracterización Previa de la Piedra de Novelda	25
3.1.1. <i>Petrografía y Análisis Morfoquímico</i>	25
3.1.2. <i>Color</i>	32
3.1.3. <i>Ultrasonidos</i>	33
3.1.4. <i>Porosimetría por Inyección de Mercurio</i>	35
3.1.5. <i>Propiedades Hídricas</i>	36
3.1.6. <i>Discusión</i>	43
3.2. Consolidación de la Piedra de Novelda	45
3.2.1. <i>Color</i>	45
3.2.2. <i>Ultrasonidos</i>	47
3.2.3. <i>Porosimetría por Inyección de Mercurio</i>	49
3.2.4. <i>Propiedades Hídricas</i>	51
3.2.5. <i>SEM+EDX</i>	57
3.2.6. <i>Discusión</i>	62
3.3. Durabilidad de la Piedra de Novelda	63
3.3.1. <i>Cristalización de Sales</i>	63
3.3.2. <i>Hielo-Deshielo</i>	70
3.3.3. <i>Humedad-Sequedad</i>	73
3.3.4. <i>Discusión</i>	77
4. CONCLUSIONES	78
5. BIBLIOGRAFÍA	80

1. INTRODUCCIÓN, ANTECEDENTES Y OBTEJIVOS

Piedra natural es toda aquella roca presente en la corteza terrestre, extraída y elaborada por la mano del hombre (Esbert *et al.*, 1997).

El uso de la piedra natural para la construcción de monumentos y viviendas data hacia el año 8000 a.C. (Herrera, 1995), convirtiéndose en uno de los materiales de construcción más utilizados en todo el mundo, debido a su gran durabilidad, variedad y belleza. De esta manera, las civilizaciones antiguas han asegurado la transmisión de su legado cultural, arquitectónico, artístico e histórico a las sociedades o civilizaciones futuras (*Chichén Itzá, Pirámides de Egipto, Stonehenge*, etc.).

El uso y distribución de la piedra natural como material de construcción está condicionado por la dificultad de traslado de grandes bloques, de manera que su empleo en la antigüedad tenía una componente muy local. La mayoría de las ciudades se construían con piedras naturales autóctonas procedentes del entorno geológico más próximo (Fort, 2009).

En términos generales la piedra natural presenta una elevada resistencia y durabilidad. Sin embargo, en cuanto es extraída de cantera y expuesta a la intemperie se ve sometida a la acción conjunta de varios agentes de deterioro entre los que se incluye el agua, la temperatura, la radiación solar, el viento, las sales, la contaminación atmosférica y los organismos vivos. Estos agentes externos alteran en mayor o menor medida la piedra dependiendo de sus características petrofísicas (mineralogía, composición química, textura y porosidad) (Esbert *et al.*, 1991, 1997).

Podemos explicar esta alteración por la variación de las condiciones termodinámicas de origen, durante su génesis, muy diferentes a las del lugar final de emplazamiento. De esta manera, la piedra sufrirá una serie de interacciones con el ambiente en busca de un nuevo equilibrio (Alonso *et al.*, 2006), propiciando procesos de alteración (químicos, físicos y/o biológicos) que conllevan su deterioro.

A principios del siglo XX, con la actividad industrial, los altos consumos de carbón y el uso de otras fuentes de energía que incrementan la contaminación ambiental (Fort, 2007), la tendencia al deterioro de la piedra natural aumenta de forma exponencial.

Además de las características intrínsecas de la roca y del ambiente, existen otros factores que intervienen en el deterioro de la piedra natural. Las características constructivas del edificio, tales como el diseño, la distribución de cargas o la compatibilidad con otros materiales, entre otros. La falta de civismo, los actos vandálicos, el mantenimiento deficiente, la ausencia de políticas de conservación preventiva y las restauraciones incorrectas o los conflictos bélicos, son otros factores antrópicos que contribuyen al deterioro (Fort, 2009) (Figura 1).

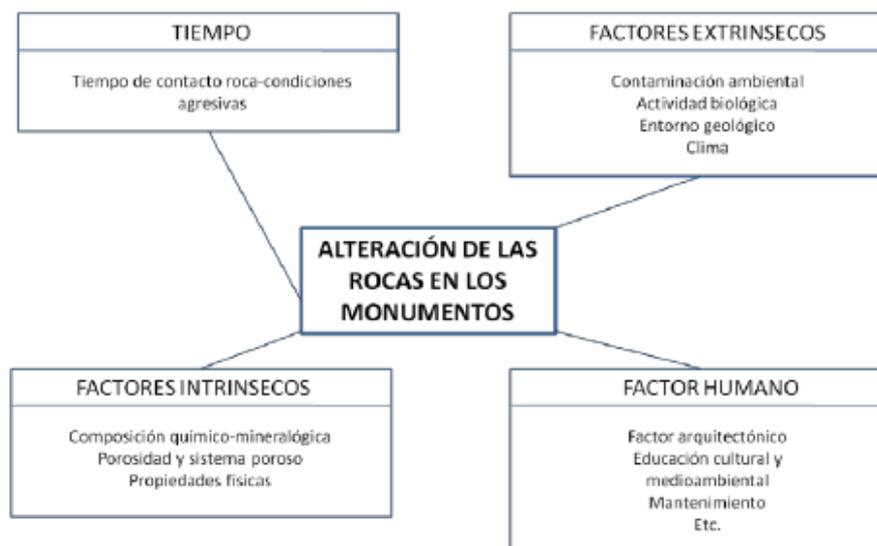


Figura 1. Esquema de los factores que influyen en el deterioro de la piedra natural en el Patrimonio. Se incluye además el tiempo en que se encuentra en contacto la roca con las condiciones agresivas que la rodea. (Imagen extraída de De Rosario, 2017).

Entre las piedras naturales empleadas en el patrimonio arquitectónico español destaca la piedra de Novelda, al igual que Villamayor, Macael, Boñar, Laspra o Montjuïc.

Novelda es una biocalcarenita que se extrae de una unidad transgresiva del terciario (Mioceno Superior) procedente del área este del Medio Vinalopó (Alicante).

Su presencia en áreas distantes de la comarca de Vinalopó ha propiciado su explotación en diferentes canteras, entre las que cabe resaltar las de Portazgo (N de Petrel), Bolón (W de Elda), Bateig (entre Elda y Novelda) y Almorquí (en Monóvar) (Fort *et al.*, 2002). Esta amplia distribución ha generado que durante los últimos siete siglos se usara como piedra mayoritaria de construcción de la región levantina (ej.: Louis *et al.*, 1992; Ordóñez *et al.*, 1997; Louis *et al.*, 2001). Posteriormente, con el desarrollo industrial del siglo XIX y la mejora de las vías de comunicación, que incluye la línea de ferrocarril Madrid-Zaragoza-Alicante, su uso se extendió a la parte central de España, siendo muy apreciada por su color, textura y facilidad para la labra. Gran parte de las estaciones de viajeros construidas en el recorrido de las líneas ferroviarias emplearon Piedra de Novelda, tales como las de Cartagena, Miranda de Ebro (Burgos), Aranjuez o Príncipe Pío en Madrid, etc.

También podemos encontrar la piedra de Novelda en: el Palacio de Linares (Madrid), la sede de la Compañía Telefónica Nacional (Madrid), la Puerta de San Cristóbal o del Príncipe de la Catedral de Santa María de la Sede (Sevilla), la Iglesia de San Pedro (Novelda), el Ayuntamiento de Novelda, la central de Correos y el Ayuntamiento de Valencia, los Palacios Civiles de la calle Gravina (Alicante) y la actual sede del Museo Provincial de Bellas Artes de Alicante.

La piedra de Novelda, al tratarse de una biocalcarenita, roca sedimentaria formada por detritos calcáreos de origen biológico, constituida por calcita, cuarzo, algo de dolomita y arcillas, es muy susceptible al deterioro.

Su naturaleza carbonatada favorece su deterioro frente al agua debido a su mayor solubilidad, mientras que su parte detrítica, con la presencia de arcillas como fase de unión de los granos minerales, influye negativamente en su resistencia frente a los procesos de disolución, hidratación o hinchamiento (Alonso *et al.*, 2006).

Otro factor petrográfico que influye en el deterioro de esta piedra es su porosidad. La configuración, abundancia y distribución de los espacios vacíos determina su comportamiento hídrico y con ello la entrada y movilidad de los agentes de alteración en su interior (Esbert *et al.*, 1997). De esta manera, las rocas porosas como Novelda son más susceptibles a la alteración por sales solubles que las rocas cristalinas, menos porosas.

Cabe señalar, además, que la unidad geológica en la que se explota esta piedra presenta cambios laterales y verticales de facies. De manera que, aunque las diferentes variedades presentan un aspecto similar, poseen características petrofísicamente diferentes (Fort *et al.*, 2002).

Todas las biocalcarenitas extraídas en esta zona del Medio Vinalopó se conocen históricamente como piedra de Novelda debido a que en este municipio se encontraban los aserraderos y talleres de manufactura, sin embargo, hoy en día se comercializan como piedra de Bateig, con las variedades Blanco, Azul, Llano y Fantasía, ya que las canteras en explotación se localizan al Oeste de la Sierra de Bateig.

Como consecuencia de las diferentes propiedades y en especial de los diferentes comportamientos hídricos, la durabilidad de las variedades de piedra de Novelda y sus patologías son diferentes. Entre las lesiones más comunes que afectan a esta piedra encontramos: disgregación granular¹, alveolización², fisuración³ y descamación⁴ (ej.: García de Miguel *et al.*; 1990, Louis *et al.*, 2001; Mas i Barberá, 2006).

Estas formas de alteración se describen en los glosarios Illustrated Glossary on Stone Deterioration Patterns (ICOMOS-ISCS, 2008) e Indicadores del deterioro en los materiales pétreos de edificación: Clasificación y análisis de los daños (Alonso *et al.*, 2013).

¹ Disgregación por reducción de un material a granos de tamaño arena (en torno a 1 mm).

² Erosión diferencial que produce cavidades, a veces interconectadas en la superficie del material, denominadas alveolos.

³ Conjunto de fisuras que con frecuencia se disponen formando una red.

⁴ Desprendimiento de escamas de tamaño centimétrico, paralelas a la superficie plana del material.

Todas estas lesiones comportan pérdida de material, aunque también afectan al color o brillo de la superficie y pueden producir roturas del material.

Cuando estos daños son muy abundantes o están muy desarrollados conllevan deterioros extremos que ponen en riesgo el valor histórico-artístico del edificio, o incluso pueden comprometer la calidad mecánica y estructural de la roca (Ordaz y Esbert, 1988; Fort, 2009).

En este sentido, se buscan acciones, que tengan como objetivo detener los procesos alterológicos dañinos o reforzar la estructura interna de la piedra, incluyendo labores de conservación curativa, destinadas a bienes que se encuentran en un estado de fragilidad notable o que se deterioran a un ritmo elevado (ICOM-CC, 2008). Entre los tipos de intervenciones de restauración y conservación curativa se incluye la consolidación.

El objetivo de la consolidación es devolver a la piedra la cohesión perdida, restableciendo la unión de los granos minerales, rellenando en la medida de lo posible los espacios vacíos e incrementando la resistencia mecánica, a través del uso de sustancias químicas (Esbert *et al.*, 1997).

Según su naturaleza, los productos consolidantes pueden agruparse en materiales convencionales (Esbert *et al.*, 1997; Villegas *et al.*, 2003; Fort, 2012) y en nanomateriales (Dei y Salvadori, 2006; Ziegenbalg, 2008; Mosquera *et al.*, 2009).

A su vez, los productos convencionales se clasifican en orgánicos, inorgánicos y organosilíceos:

Los consolidantes orgánicos presentan problemas relacionados con su escasa penetración, baja resistencia a la radiación solar y la impermeabilización en el caso de las ceras. Entre ellos se encuentran los polímeros acrílicos, las resinas epoxi, las ceras naturales y sintéticas o las resinas de estireno poliéster.

Los inorgánicos tienen como ventaja su gran duración e inercia frente a la radiación UV, pero ocasionan problemas derivados de su elevada fragilidad, baja elasticidad y su dificultad de penetración, sin olvidar la posibilidad de formación de sales como producto secundario. Entre estos productos se incluyen el hidróxido de calcio, el hidróxido de bario, los silicatos alcalinos o los derivados del flúor.

Los tratamientos organosilíceos consiguen su acción consolidante mediante la formación de una estructura reticular semejante a la de la sílice. Ejemplos de ello son los alcoxi-silanos, ésteres silíceos, silicatos de etilo o siliconas.

Además de éstos anteriores, en los últimos años se han desarrollado otro tipo de productos nanoparticulados, en los cuales vamos a centrar nuestra investigación,

siendo los más frecuentes los de cal y los de sílice. Los nanoconsolidantes son productos de efecto consolidante basados en la dispersión coloidal de nanopartículas, de manera que se obtienen productos más duraderos y estables a largo plazo.

Los de cal se basan en la adicción de nanopartículas coloidales de hidróxido de calcio en soluciones alcohólicas a diferentes concentraciones. Favorecen una mayor velocidad de carbonatación y una mayor concentración y profundidad de penetración del consolidante en la piedra tratada. Ejemplos de esto son el Nanorestore o el Calosil. Estos productos han sido aplicados en conservación para la preconsolidación y recuperación de la cohesión superficial de rocas carbonatadas (López-Arce *et al.*, 2010; Gómez-Villalba *et al.*, 2011; Baglioni *et al.*, 2014).

Los de sílice se formulan a base de una dispersión coloidal de nanosílice en solución acuosa. Tras la evaporación del agua, las nanopartículas de sílice se agregan formando una matriz de sílice, como es el caso del Nano Estel. Aunque son pocos los trabajos realizados con nanopartículas de sílice en comparación con las nanocales, su efectividad en calizas ha dado muy buenos resultados (Zorzona-Indart *et al.*, 2016a).

En este sentido, para que un consolidante sea efectivo ha de reunir una serie de características consensuadas por diferentes investigadores (Hansen *et al.*, 2003; Villegas *et al.*, 2003; Wheeler, 2005), entre las que se incluyen:

- Mejorar las propiedades mecánicas del material tratado con respecto al material alterado sin tratar.
- Poseer durabilidad frente al paso del tiempo.
- Obtener suficiente profundidad de penetración. Es común que la penetración esté condicionada por la porosidad del material, así como la viscosidad del producto, ángulo de contacto, tensión superficial y método de aplicación.
- Modificar la porosidad y la distribución de tamaño de poro. Una mayor reducción de la porosidad implica un mayor grado de consolidación.
- No provocar alteraciones cromáticas importantes en el aspecto original de la roca, ni en el brillo ni en el color. El aspecto superficial tratado no debe alterarse con el paso del tiempo, frente a factores medioambientales y a la radiación ultravioleta.
- Mantener valores aceptables de permeabilidad. Los consolidantes deben permitir una fácil transferencia de la humedad, pues el colapso de los poros superficiales puede ocasionar que las sales que penetren en el material no cristalicen en la superficie y lo hagan en el interior del material.

- No ser tóxico, inflamable, ni generar subproductos indeseables para las personas o el medio ambiente.

Existen bastantes trabajos que abordan la consolidación de las calcarenitas y bioalcarenitas con productos convencionales como el silicato de etilo o ésteres silíceos (Luque *et al.*, 2008; Licchelli *et al.*, 2014; Zorzona-Indart *et al.*, 2016b; Zorzona-Indart *et al.*, 2018). En general, aportan buenos resultados en cuanto al endurecimiento y mejora de la cohesión intergranular, pero en muchos casos estos productos presentan fracturación durante su etapa de secado, lo que podría provocar una pérdida de eficacia del tratamiento a lo largo del tiempo.

Por otro lado, se buscan alternativas a la consolidación basándose en los nuevos avances tecnológicos, que incluyen la bioconsolidación (Jiménez-López *et al.*, 2008; Ettenuaeur *et al.*, 2011) o la nanotecnología.

Zorzona-Indart *et al.* (2016b; 2018) proponen en sus trabajos una comparación en la consolidación de una calcarenita bioclástica muy porosa, sometida a ensayos de durabilidad de niebla salina, aplicando un silicato de etilo (Tegovakon V100), y dos tipos de nanoconsolidantes: Nano Estel y Nanorestore.

El principal problema que presenta el silicato de etilo en esta roca es que crea una capa de producto que bloquea los poros de las superficies externas provocando que se vuelva hidrofóbica, aumentando así su capacidad de retención de agua. Además, produce cambios cromáticos observables a simple vista. Frente al ensayo de niebla salina se produce un menor daño interno que para la piedra sin tratar y se reduce la pérdida de material superficial.

El Nano Estel crea una microporosidad que provoca un aumento de los coeficientes de capilaridad y desorción capilar. Por otro lado, se observa una disminución en la porosidad abierta y el contenido en agua en saturación, mientras que la cohesión superficial de la roca aumenta y los cambios colorimétricos no son visualmente perceptibles. Se reduce el daño interno producido por la niebla salina frente a la piedra sin tratar, pero se observan grandes pérdidas de material superficial. Además, el producto muestra inestabilidad tras los ciclos realizados.

El Nanorestore es el producto con menor eficacia de consolidación. Tanto en superficie como en el interior, no se producen cambios en cuanto a la porosidad abierta y contenido en agua en saturación. Por otro lado, la capilaridad y desorción capilar se ven afectadas de igual manera que con el Nano Estel. Respecto a la durabilidad, el daño interno sufrido es similar al observado en las probetas sin tratar con grandes pérdidas superficiales. La estabilidad del consolidante no se ve afectada por la niebla salina.

Otros autores como Calia *et al.* (2012), Licchelli *et al.* (2014), Daniele *et al.* (2018), o Taglieri *et al.* (2018) trabajan también en la consolidación de calcarenitas y

biocalcarenitas con nano cales y nano sílice, abordando incluso el uso de otros productos menos comunes como la dispersión de nanopartículas de hidróxido de estroncio (Licchelli *et al.*, 2014). Todos los trabajos muestran resultados prometedores, sin embargo, señalan la necesidad de un estudio más profundo. En general, los cambios provocados en las propiedades físicas de las rocas son moderados o ligeros, por lo que es necesario investigar si serán suficientes para aumentar la durabilidad de la piedra natural.

La aparición en el mercado de nuevos productos consolidantes basados en nanopartículas requiere de una valoración previa, mediante ensayos de laboratorio que permita garantizar su idoneidad en la piedra de Novelda.

El objetivo principal de este trabajo es testar varios tratamientos destinados a recuperar la descohesión intergranular perdida, que tan frecuentemente afecta a esta piedra, rellenando los espacios vacíos y confiriendo a la roca un nuevo sistema poroso que asegure su futura durabilidad.

A través de este estudio no solo se busca seleccionar un producto que favorezca la consolidación intergranular de la piedra, sino que también se evaluará la eficacia en conservación y protección frente a agentes externos, evitando así los efectos nocivos que pudiera originar un tratamiento inadecuado. Además de aportar nueva información sobre el uso de tratamientos novedosos como son los nanoconsolidantes.

2. MATERIALES Y METODOLOGÍA DE ESTUDIO

2.1. Material Pétreo: Procedencia y Preparación de Muestras

Procedencia

La piedra de Novelda usada en este trabajo procede de un modillón de la cornisa superior de la fachada del edificio del Banco de España en Málaga, que hubo de ser repuesto durante las obras de restauración realizadas en 2019. Se trata de tres cilindros de aproximadamente 11 cm de diámetro extraídos con una testificadora de la casa Hilti (Fig. 2).



Figura 2. A la izquierda la extracción de los cilindros con la testificadora. A la derecha dos de los cilindros de piedra de Novelda.

Preparación de muestras

A partir de estos cilindros y mediante la utilización de sierra de corte con disco diamantado se han obtenido 4 probetas de 5x5x10 cm, 4 probetas de 5x5x9,5 cm y 12 lajas de 5x5x1 cm (Fig. 3). Con el material sobrante se han obtenido muestras para la descripción petrográfica y para la determinación de la porosimetría por inyección de mercurio.



Figura 3. Proceso de corte de las probetas mediante sierra de corte con disco diamantado.

Las probetas de 5x5x1 cm han sido cortadas con las dimensiones establecidas por las normas CNR-ICR para realizar el ensayo de permeabilidad al vapor, mientras que las probetas de 5x5x10 y 5x5x9,5 cm se han usado para el resto de los ensayos hídricos. Según las normas UNE-EN y CNR-ICR las dimensiones de las probetas para los ensayos hídricos deberían ser de 5x5x5 cm, sin embargo, debido a las limitaciones de material se ha modificado una de las dimensiones, dando prioridad a la longitud de las probetas con objeto de registrar la penetración de los tratamientos en el interior del sistema poroso de la piedra de Novelda.

Tras el corte de las muestras se lavaron las probetas para eliminar las arcillas, y se introdujeron en la estufa a 60°C durante 48 horas para asegurar su correcto secado, hasta alcanzar un peso constante, previo a la realización de los ensayos. Una vez secas se referenciaron con la nomenclatura de la A a la L para las lajas de 5x5x1 cm (Fig. 4), y con la NV1 a 8 para los probetas de 5x5x10 y 5x5x9,5 cm (Fig. 5).

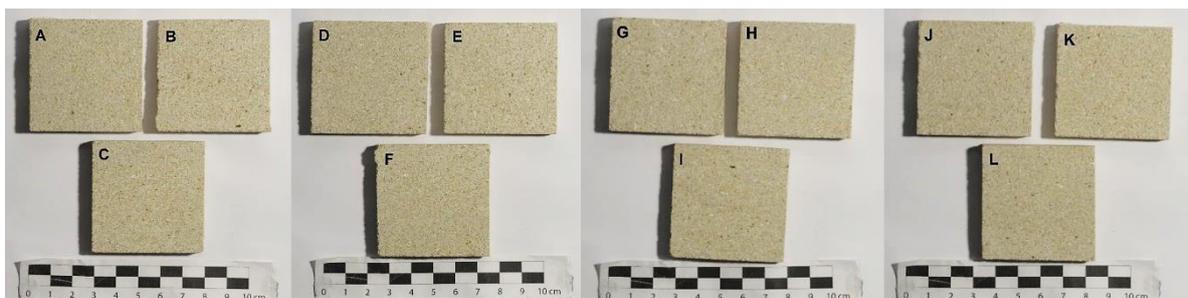


Figura 4. Lajas de 5x5x1 cm referenciadas.

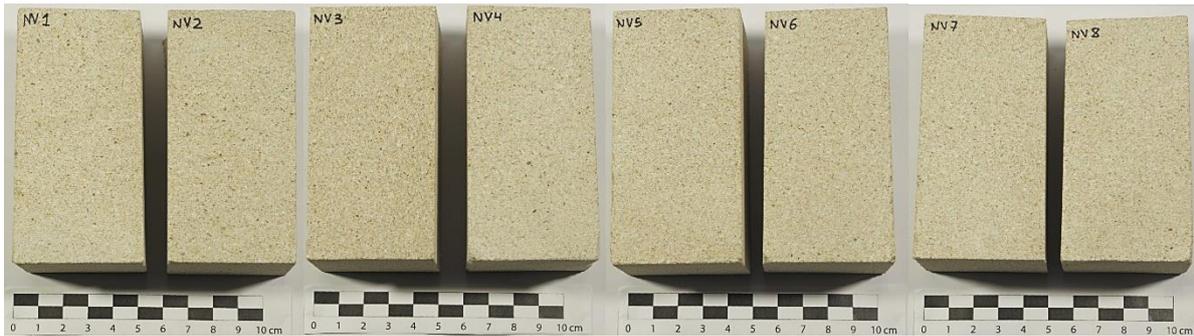


Figura 5. Probetas de 5x5x10 y 5x5x9,5 cm referenciadas.

2.2. Caracterización Petrofísica

La caracterización petrofísica de la piedra de Novelda incluye el estudio petrográfico y la determinación de propiedades físicas como color, densidad y propiedades hídricas. Para ello se han seguido las directrices marcadas por la normativa italiana Consiglio Nazionale delle Ricerche Istituto Centrale per il Restauro (CNR-ICR), la francesa Réunion Internationale des Laboratoires d'Essais de Recherche sur les Matériaux et les Constructions (RILEM), las normas españolas adoptadas de la normativa europea (UNE-EN) y las normas de la International Society for Rock Mechanics (ISRM). En ellas se establecen los procedimientos de realización de los ensayos y el cálculo de los diferentes parámetros físicos correspondientes. Para la toma de datos y realización de los cálculos se usaron las fichas de Alonso, 2014. A continuación, se enumeran los estudios realizados, con las técnicas de análisis y los equipos utilizados.

Análisis petrográfico y morfoquímico

Debido al amplio conocimiento que existe sobre la piedra de Novelda se realizó una búsqueda bibliográfica en relación con su petrografía, la cual se contrastó con la específica de la variedad objeto de estudio, mediante técnicas estereoscópicas y ópticas convencionales con los siguientes equipos: lupa binocular, modelo *OLYMPUS SZX16*, microscopio óptico, modelo *OLYMPUS BX51*, y microscopio electrónico de barrido, modelo *Hitachi TM3000*. Además, se obtuvo el residuo insoluble de la roca, mediante ataque ácido con clorhídrico.

Color

El color se expresa a partir de las cantidades que contiene la roca de tres colores o estímulos primarios (rojo, verde y azul) y de la luminosidad dentro de una escala relativa que va del negro al blanco.

La medición cuantitativa de los parámetros del color se ha realizado con el espectro-colorímetro *Chroma Meter CR-400/410*, de la casa Minolta (Fig. 6).



Figura 6. Medición del color mediante el colorímetro Chroma Meter CR-400/410.

Ultrasonidos

El estudio ultrasónico se basa en la interpretación de las variaciones que experimenta la velocidad de propagación de las ondas P, durante su tránsito a través del material rocoso. Esta técnica permite, entre otras cosas, identificar la presencia de anisotropías, y conocer la distribución de los espacios vacíos en el interior de las probetas.

El equipo ultrasónico empleado ha sido el *Pundit Plus* de la casa Proceq, las mediciones se realizaron según el método de transparencia en el cual los transductores (emisor y receptor) se colocan alineados sobre dos caras opuestas de la probeta (Fig. 7).

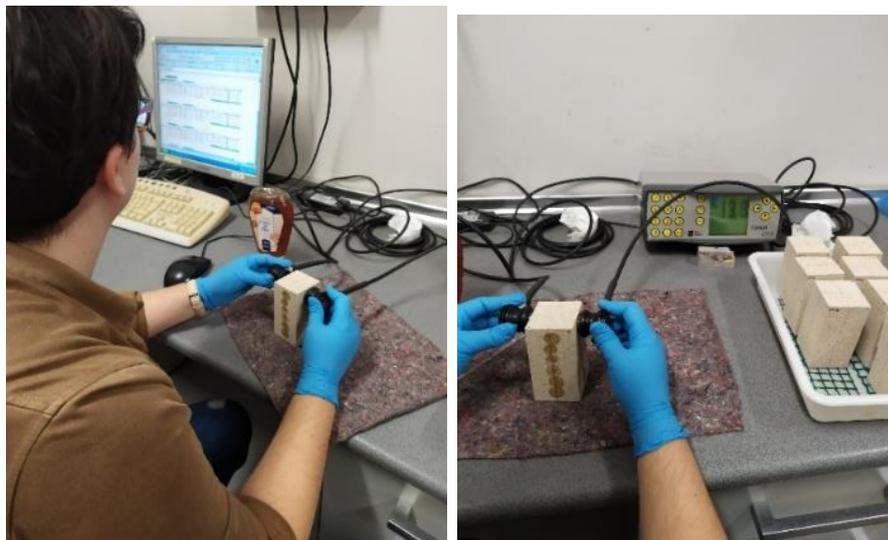


Figura 7. Medición de propagación de ondas elásticas mediante el equipo de ultrasonidos *Pundit Plus*.

Análisis porométrico

La porosimetría por inyección de mercurio es un ensayo petrofísico que consiste en introducir mercurio bajo presión en el sistema poroso de la piedra,

de forma que vaya ocupando ordenadamente los distintos tipos de poros, y determinando, de forma simultánea, el volumen de poros ocupados y el radio de acceso de los mismos (*pore throat radius*). Con este ensayo se pueden diferenciar la macroporosidad (radios de acceso comprendidos entre 600 y 7,5 μm) y la microporosidad (radios de acceso comprendidos entre 7,5 y 0,0035 μm).

Esta técnica, además, permite conocer la superficie específica, la densidad real y la densidad aparente de la roca.

El equipo empleado ha sido el porosímetro *Micromeritics Auto Pore* de la casa Micromeritics.

Propiedades hídricas

Las propiedades hídricas informan sobre el comportamiento de las rocas frente al agua. Las propiedades determinadas en este estudio se exponen a continuación:

Absorción forzada al vacío

La saturación de agua es una propiedad hídrica que informa sobre la cantidad de agua absorbida por la roca bajo vacío.

El parámetro utilizado para cuantificar la absorción de agua al vacío o saturación de agua es el contenido en agua en saturación (W_s).

A partir del método de la pesada hidrostática podemos obtener la densidad de la roca seca (ρ_d) y la porosidad abierta (n_o), siguiendo la norma UNE-EN 1936:2007 y las recomendaciones de la RILEM 1980 (Fig. 8).

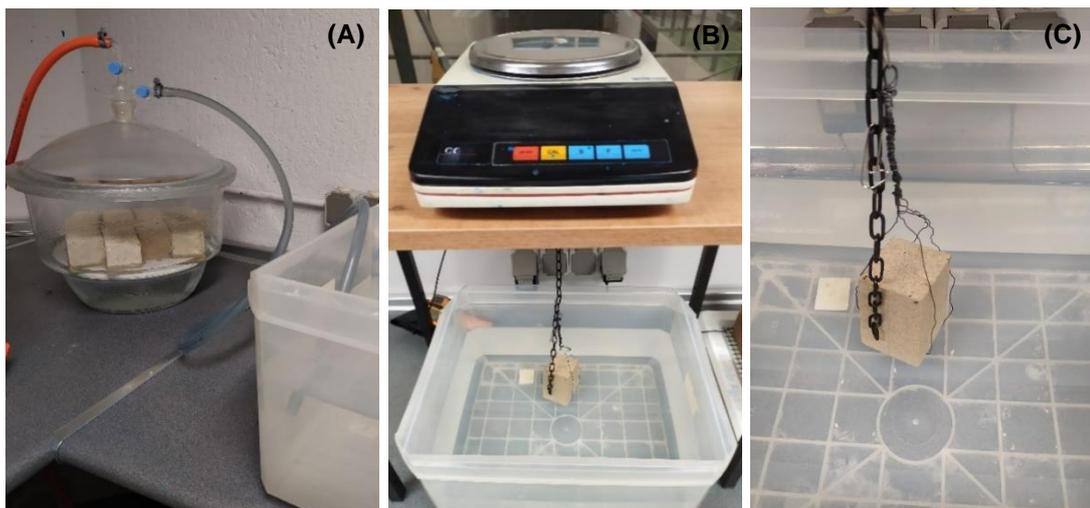


Figura 8. (A) ensayo de absorción forzada al vacío, (B) y (C) pesada hidrostática.

Desorción de agua

La desorción o evaporación de agua registra la cantidad de agua evaporada a presión atmosférica en un tiempo dado, partiendo de rocas previamente saturadas en agua, mediante vacío.

Los parámetros usados para cuantificar la desorción de agua son el contenido en agua (W) y el grado de saturación (S).

Para realizar el ensayo se siguieron las normas CNR-ICR NORMAL 29/88 y UNE-EN 16322:2013 (Fig. 9).

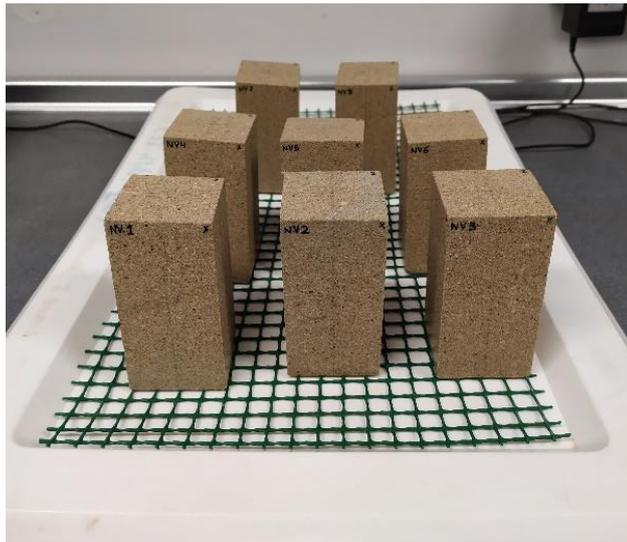


Figura 9. Ensayo de desorción de agua.

Absorción libre de agua

La absorción libre de agua o imbibición informa sobre la cantidad de agua absorbida por la roca a presión atmosférica en un tiempo dado.

El parámetro que cuantifica la absorción libre de agua es el contenido en agua (W) y el grado en saturación (S).

Para la ejecución de este ensayo se han seguido las normas ISRM 1979, CNR-ICR NORMAL 7/81 y UNE-EN 13755:2008 (Fig. 10).

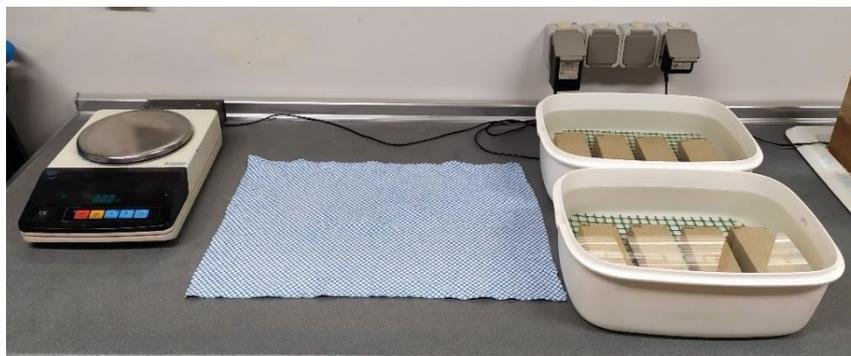


Figura 10. Ensayo de absorción libre.

Absorción de agua por succión capilar

La capilaridad permite conocer la cantidad de agua succionada por la roca mediante capilaridad.

Los parámetros usados para cuantificar la succión capilar son el coeficiente de capilaridad (C) y la penetración capilar (A).

Para realizar el ensayo se han seguido las normas CNR-ICR NORMAL 11/85 y UNE-EN 1925:1999 (Fig. 11).

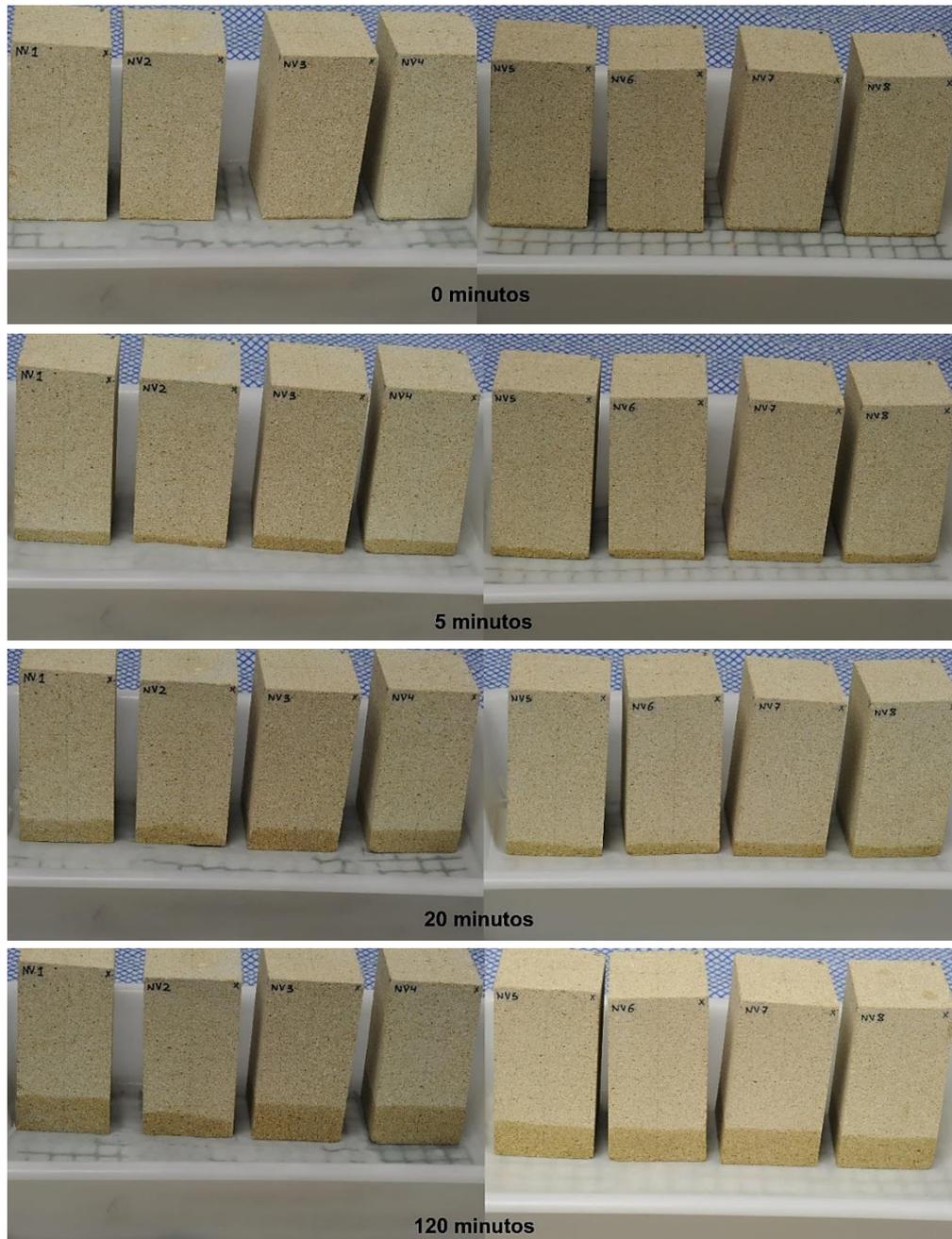


Figura 11. Ensayo de capilaridad a los 0, 5, 20 y 120 minutos.

Permeabilidad al vapor de agua

La permeabilidad al vapor de agua o difusividad se define como la cantidad de agua, en estado vapor, que es capaz de atravesar un material rocoso cuando se establece un gradiente de presión entre dos superficies paralelas al mismo.

El parámetro usado para cuantificar la permeabilidad al vapor es el coeficiente de permeabilidad (K_v).

Para la determinación de esta propiedad se ha seguido las normas CNR-ICR NORMAL 21/85 y UNE-EN 15803:2010 (Fig. 12).



Figura 12. Ensayo de permeabilidad al vapor.

2.3. Tratamientos Consolidantes

En este estudio se ensayan dos productos nanoparticulados, destinados a la consolidación intergranular de la Piedra de Novelda, el Nano Estel y el Tecnadis ZR-110.

El Nano Estel, de la casa C.T.S. España S.L., es una dispersión acuosa coloidal de sílice de dimensiones nanométricas (10-20 nm). Según su ficha técnica (C.T.S. España, 2015) es un producto concentrado, con un 30% de residuo seco, a diluir con 1-2 partes de agua desmineralizada, llevando así un porcentaje de materia activa del 10-15%.

El Tecnadis ZR-110, de la casa Tecnología Navarra de Nanoproductos, S.L. es una dispersión acuosa de óxido de zirconio y polvo nanoparticulado (10-15 nm). Este producto se encuentra todavía en fase de estudio antes de ser lanzado al mercado. De manera que este trabajo supone su primera utilización sobre piedra natural, al margen de los estudios propios de la empresa suministradora.

En lo que respecta a los modos de aplicación de estos tratamientos, el Nano Estel se ha aplicado tanto puro, como diluido con una parte de agua desmineralizada (materia activa al 15%), mientras que el Tecnadis ZR-110 se ha aplicado puro. Todos los productos se aplicaron mediante succión capilar, a una temperatura constante de 20°C (Figs. 13a-b, 14 y 15).

Las probetas NV1 y NV2 se consolidaron con Nano Estel puro, las NV3 y NV4 con Nano Estel diluido y las referenciadas como NV5 y NV6 con Tecnadis ZR-110. Las muestras NV7 y NV8 se han dejado como blancos sin tratar para poder establecer comparativas con las muestras tratadas. De esta manera, a la hora de someter las probetas a ciclos de durabilidad, se podrá observar el comportamiento de las muestras consolidadas frente a las sin consolidar.

Una vez aplicados los tratamientos se dejan secar en campana de extracción de gases durante tres semanas. Posteriormente, se introducen en la estufa a 60°C durante un mínimo de 48 horas hasta alcanzar su peso seco.

Las probetas destinadas a la determinación de la permeabilidad al vapor también se consolidaron con el objetivo de evaluar cómo se modifica el coeficiente de permeabilidad tras el tratamiento. Las probetas A, B y C se consolidaron con Nano Estel puro; las muestras D, E y F con Nano Estel diluido 1:1; las G, H e I con Tecnadis ZR-110; y las lajas J; K y L se dejaron como blancos (Fig.16).

Además, se consolidaron tres probetas para realizar una porosimetría por inyección de mercurio, para evaluar la porosidad después de la consolidación de la piedra con los tratamientos nanoconsolidantes ensayados (Fig. 17).

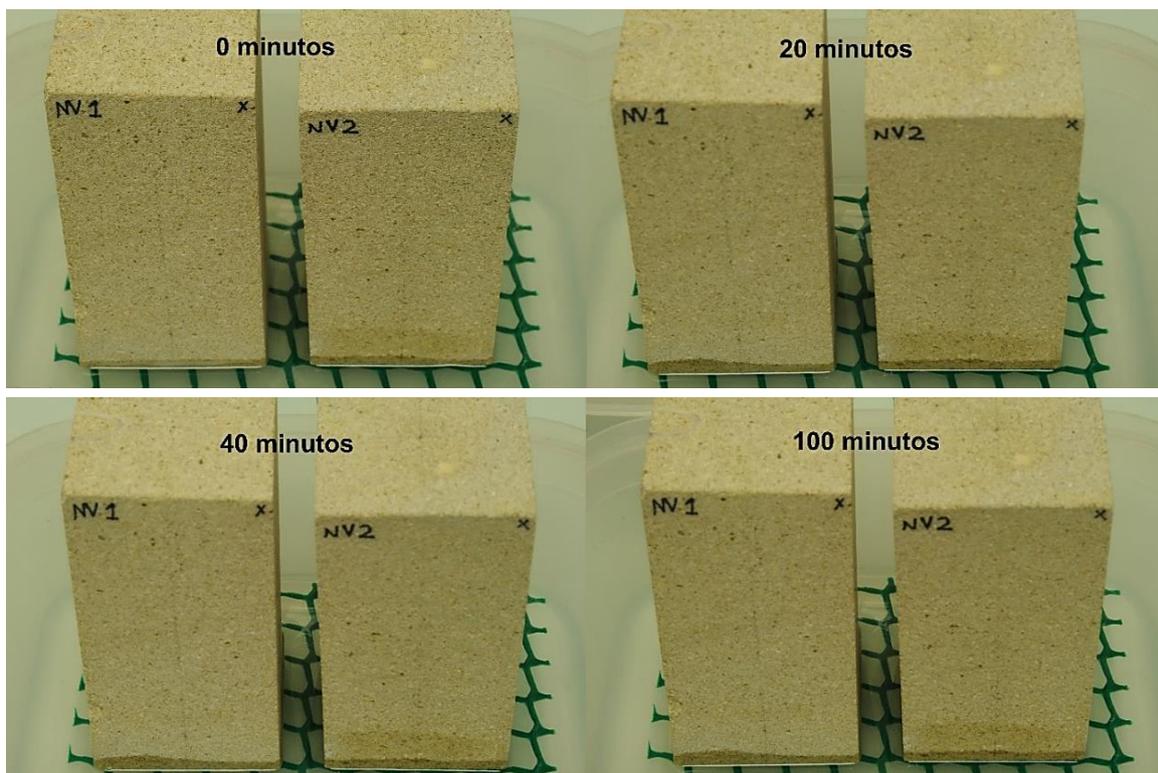


Figura 13a. Consolidación de las probetas NV1 y NV2 con el producto Nano Estel puro mediante capilaridad. Se muestran diferentes estadios a los 0, 20, 40 y 100.

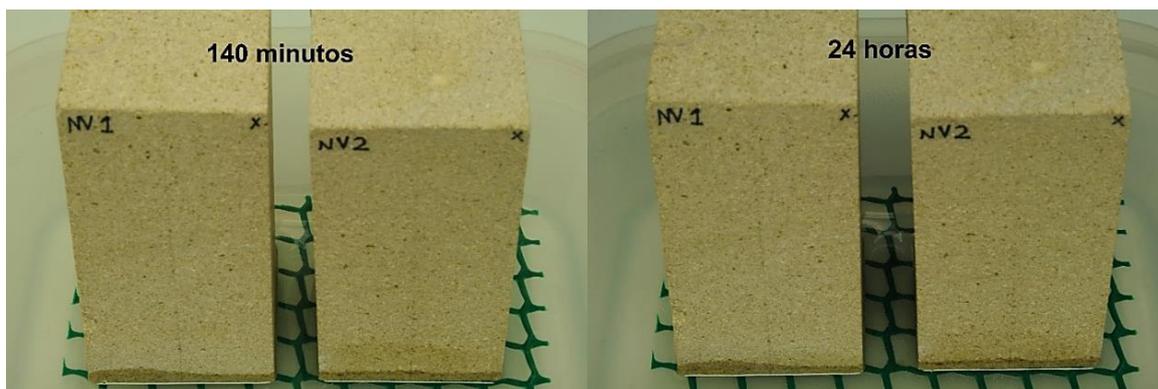


Figura 13b. Consolidación de las probetas NV1 y NV2 con el producto Nano Estel puro mediante capilaridad. Se muestran diferentes estadios a los 140 minutos y 24 horas.

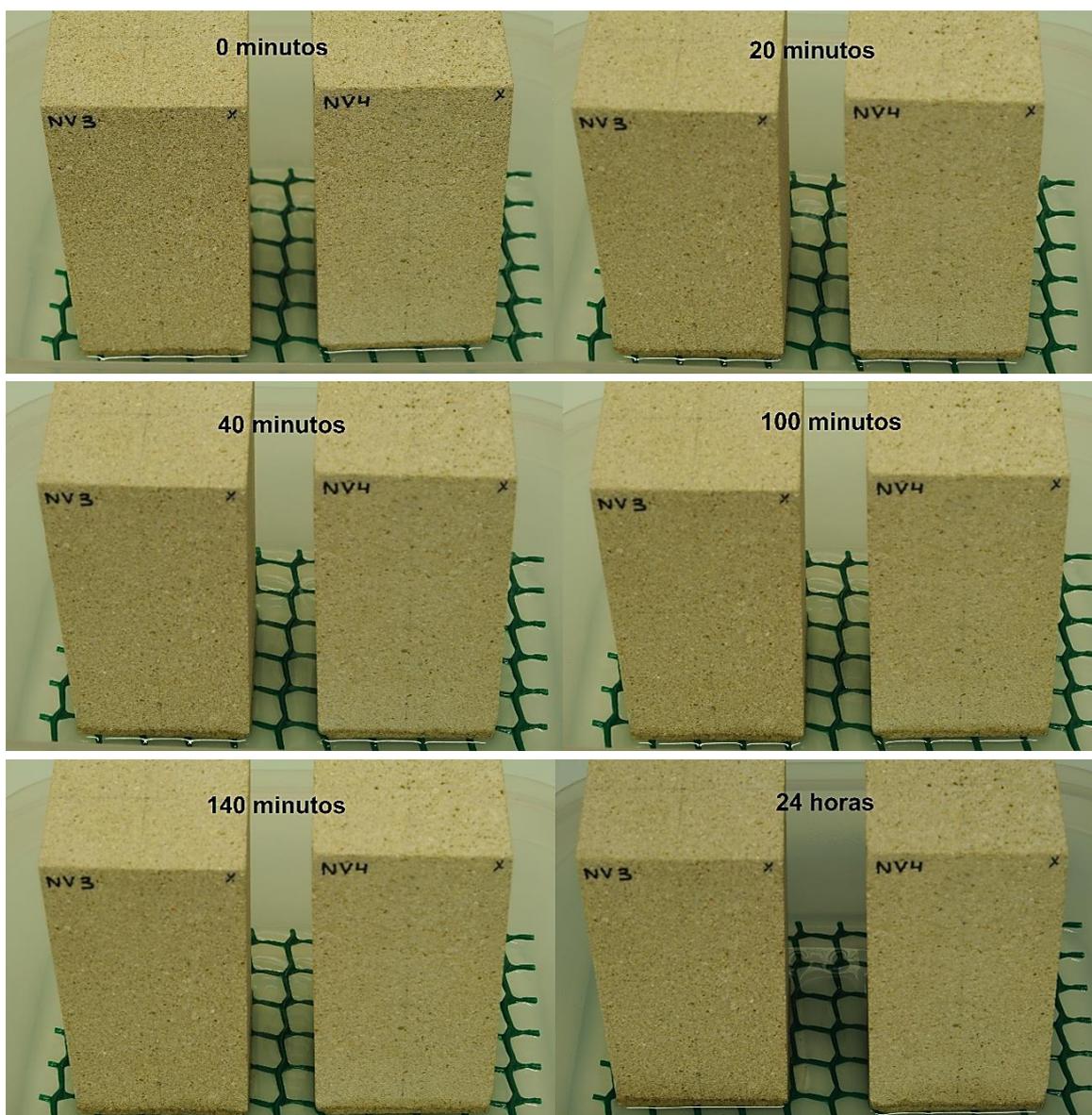


Figura 14. Consolidación de las probetas NV3 y NV4 con el producto Nano Estel diluido 1:1 mediante capilaridad. Se muestran diferentes estadios a los 0, 20, 40, 100, 140 minutos y 24 horas.

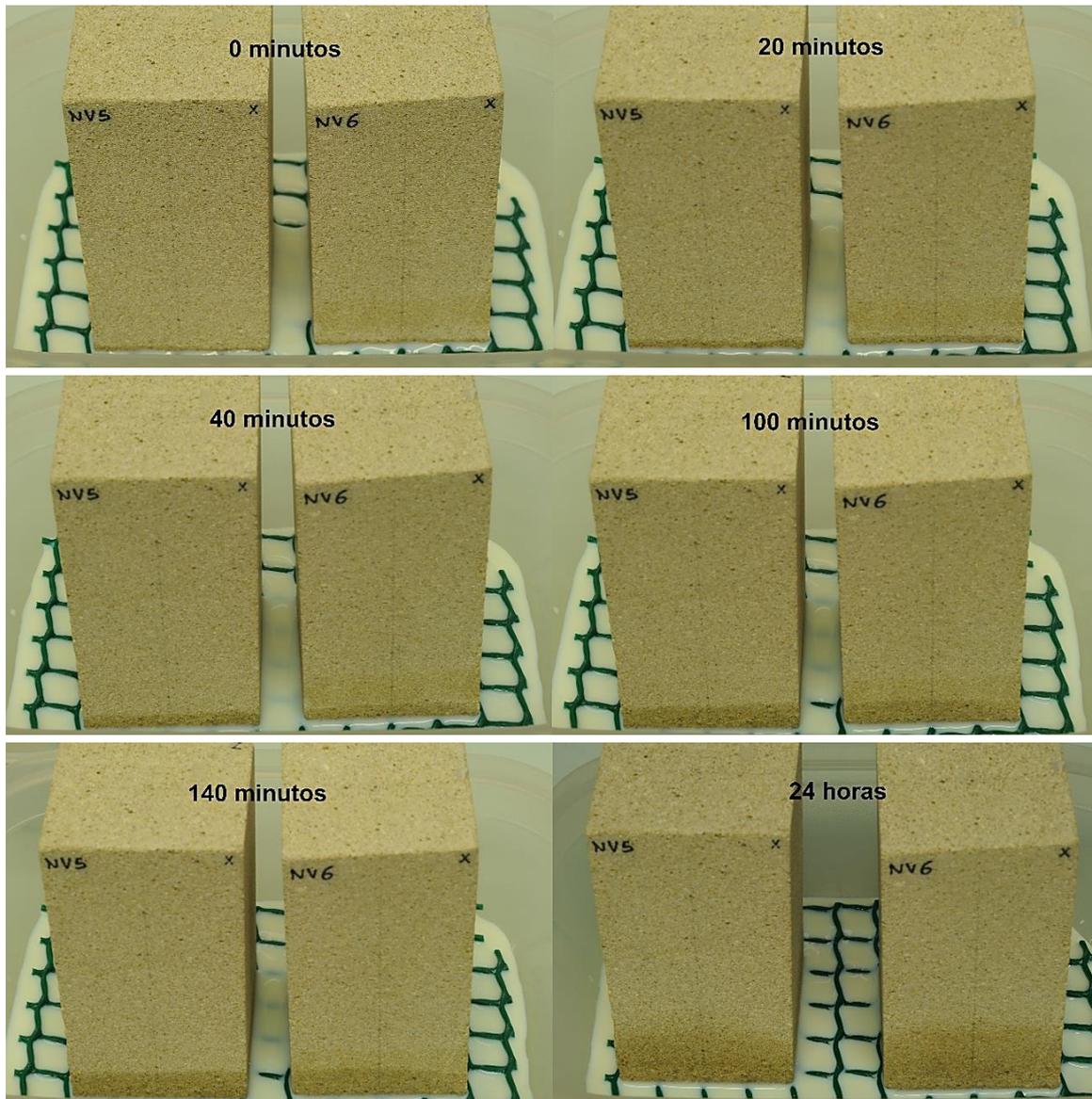


Figura 15. Consolidación de las probetas NV5 y NV6 con el producto Tecnadis ZR-110 mediante capilaridad. Se muestran diferentes estadios a los 0, 20, 40, 100, 140 minutos y 24 horas.



Figura 16. Consolidación de las probetas destinadas a permeabilidad. A la izquierda las probetas A, B y C con Nano Estel puro; en el centro las probetas D, E y F con Nano Estel diluido 1:1; y a la derecha las probetas G, H e I con Tecnadis ZR-110.

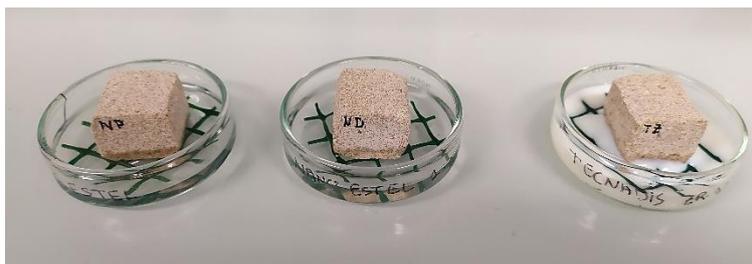


Figura 17. Consolidación de las probetas destinadas al ensayo de porosimetría por inyección de mercurio. A la izquierda la probeta NP con Nano Estel puro; en el centro la probeta ND con Nano Estel diluido 1:1; y a la derecha la probeta TZ con Tecnadis ZR-110

2.4. Evaluación de los Consolidantes

Tras la aplicación de los consolidantes se realizaron las siguientes determinaciones:

Medida del consumo y ganancia de peso

El consumo de consolidante nos dará una idea de la cantidad de tratamiento necesario para recuperar la cohesión intergranular de la piedra de Novelda. Es indispensable conocer este dato si se plantease una campaña de consolidación, ligada a un proyecto de restauración.

Para determinar el consumo se registran las dimensiones de las probetas, la cantidad de consolidante utilizado durante la aplicación y la cantidad sobrante. Por tanto, el consumo $C = (\text{consolidante utilizado} - \text{consolidante sobrante}) / \text{superficie de las probetas (l/m}^2\text{)}$.

Teniendo en cuenta que durante la polimerización del tratamiento se crean nuevos productos en el interior de la roca, se puede registrar el aumento de peso de las probetas. Conociendo la masa seca antes de la consolidación y tras la misma, podemos calcular la ganancia de peso.

Color

Para evaluar las posibles variaciones cromáticas producidas por los consolidantes, se procede a la medición de los parámetros colorimétricos en las caras de aplicación del producto.

Ultrasonidos

Mediante esta técnica se puede conocer la profundidad de penetración del tratamiento, así como su distribución en el interior de la piedra.

Propiedades hídricas y porosimetría por inyección de mercurio

Para prever el comportamiento hídrico del nuevo sistema piedra–tratamiento se determina nuevamente la absorción forzada, la evaporación y la permeabilidad al vapor de las muestras consolidadas.

De igual manera se realiza una porosimetría de mercurio de la Piedra de Novelda tratada con Nano Estel (puro y diluido 1:1), y con Tecnadis ZR-110.

Análisis morfoquímico

Mediante microscopía electrónica de barrido con energía dispersiva de rayos X asociada (SEM-EDX), se estudia la distribución, morfología y composición química elemental de los tratamientos polimerizados en el interior de los espacios vacíos.

El procedimiento de estudio ha consistido en la observación sistemática de las superficies de aplicación del consolidante, las superficies opuestas a las bases y las secciones perpendiculares, de las probetas tratadas con el Nano Estel puro (probeta C), el Nano Estel diluido 1:1 (probeta F) y el Tecnadis ZR-110 (probeta I).

2.5. Durabilidad

La durabilidad es la aptitud o capacidad de un material para resistir la acción agresiva de los agentes de alteración (Esbert *et al.*, 1997). Para evaluar la durabilidad de la Piedra de Novelda tras su consolidación se someten las probetas a ensayos de envejecimiento acelerado, con la finalidad de poder conocer las diferentes respuestas frente al deterioro de la piedra consolidada y sin consolidar.

Los ensayos elegidos han sido: cristalización de sales, hielo-deshielo y humedad-sequedad. El procedimiento experimental de estos ensayos se basa en la repetición cíclica de un determinado proceso, en el que la acción de un agente de alteración (sales solubles, hielo y agua) es sensiblemente acentuada.

El número de ciclos a realizar ha variado según la resistencia de la piedra y la agresividad del ensayo. Antes de realizar los ensayos las probetas han sido pesadas, rotuladas en sus aristas y fotografiadas.

Ensayo de Cristalización de Sales

Este ensayo evalúa el efecto de las sales solubles sobre el material pétreo tratado y sin tratar. Los ciclos realizados fueron de 24 horas distinguiéndose dos etapas: inmersión y secado. La sal usada fue el sulfato sódico anhidro Na_2SO_4 en solución acuosa al 14% (UNE-EN 12370:1999). Para este ensayo se emplearon las probetas: NV2 (Nano Estel puro), NV4 (Nano Estel diluido 1:1), NV6 (Tecnadis ZR-110) y NV8 (blanco). Los ciclos consistieron en sumergir totalmente las probetas en solución salina a temperatura ambiente durante 4 horas y posteriormente el secado en estufa a 105°C durante 20 horas (Fig. 18). Los ciclos se fueron sucediendo hasta alcanzan la rotura de las probetas.

Para analizar el comportamiento de las probetas durante el ensayo se han ido haciendo controles consistentes en la observación macroscópica de daños con registro fotográfico de las probetas, la pesada en seco para determinar la ganancia o pérdida de peso y el estudio de ultrasonidos destinado a evaluar daños internos.



Figura 18. A la izquierda las probetas en inmersión en la solución salina y a la derecha en estufa a 105°C.

Ensayo de Hielo-Deshielo

Este ensayo estudia los efectos del hielo sobre las piedras tratadas y sin tratar. Los ciclos sucesivos de 24 horas cada uno, se realizaron en dos etapas: congelación y descongelación. Para este ensayo se emplearon las probetas: NV1 (Nano Estel puro), NV3 (Nano Estel diluido 1:1), NV5 (Tecnadis ZR-110) y NV7 (blanco). Previamente a los ciclos las probetas han estado embebidas en agua mediante inmersión libre durante dos días.

Los ciclos consistieron en sumergir totalmente las probetas en agua a temperatura ambiente durante 4 horas, seguido de una etapa de congelación a -23°C durante 20 horas (Fig. 19).

El seguimiento del ensayo se hizo mediante controles, consistentes en observación macroscópica de daños con fotografías, las sucesivas pesadas en seco y el estudio ultrasónico.



Figura 19. A la izquierda las probetas en inmersión en agua y a la derecha en congelador a -23°C.

Ensayo de Humedad-Sequedad

Este ensayo tiene por objetivo conocer el efecto del agua sobre las probetas tratadas y sin tratar, en un intento de simular los cambios a los que se ve sometida la piedra en el edificio como consecuencia de la alternancia de días secos y lluviosos. Cada uno de los ciclos realizados, de 24 horas, se dividieron en dos etapas: nebulización y secado a temperatura ambiente. Para este ensayo se emplearon las lajas: A, B (Nano Estel puro), D, E (Nano Estel diluido 1:1), G, H (Tecnadis ZR-110) J y K (blancos).

Los ciclos consistieron en la nebulización de las probetas con lluvia, en la cámara de niebla, durante 8 horas y posterior secado de las mismas a temperatura ambiente durante 16 horas.

A lo largo del ensayo se han ido haciendo controles, consistentes en la observación macroscópica de daños con fotografías, el registro de las variaciones de peso y estudio del color en las caras de aplicación de los consolidantes, para evaluar posibles modificaciones colorimétricas.

Finalizados los ensayos de durabilidad se analizan los resultados obtenidos, centrados en el aspecto macroscópico de las probetas, la pérdida/ganancia de peso, el color y los perfiles de ultrasonidos, para determinar la eficacia de los productos nanoconsolidantes ensayados.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Caracterización Previa de la Piedra de Novelda

3.1.1. Petrografía y Análisis Morfoquímico

Basándose en la investigación realizada por distintos autores (García de Miguel *et al.*, 1990; Louis *et al.*, 1992; Ordóñez *et al.*, 1994; Fort *et al.*, 2002), la piedra de Novelda es una roca caliza constituida esencialmente por calcita, y en menor proporción por detritos de dolomita, cuarzo, óxidos de hierro y filosilicatos como glauconita, illitas y esmectitas.

Se trata de una roca calcárea aloquímica con restos de foraminíferos (globigerinas, rotálidos, textuláridos, etc.), briozoos, moluscos y equinodermos. La naturaleza del material intergranular es ligeramente diferente en las distintas variedades de piedra de Novelda, encontrando en Bateig micrita (15-25%) y esparita (5-10%), en Almorquí microesparita (25-30%) y en Portazgo micrita (25-35%) (Fort *et al.*, 2002).

Novelda corresponde, por tanto, a una roca de naturaleza mixta carbonatada y silíceo (calcarenita), con un elevado contenido en bioclastos de origen marino y material intersticial micrítico y/o esparítico.

Para apoyar estas afirmaciones se realizó un estudio petrográfico mediante microscopía estereoscópica, óptica y electrónica de barrido en la Piedra de Novelda procedente del edificio del Banco de España de Málaga.

Macroscópicamente nuestra Piedra de Novelda corresponde con una roca granular y coherente de coloración beige-amarillenta, donde se observan espacios vacíos tipo poro, de diámetros menores a 0,5 mm. Se distinguen, además, estructuras fosilíferas y cristales de cuarzo y glauconita (Fig. 20).

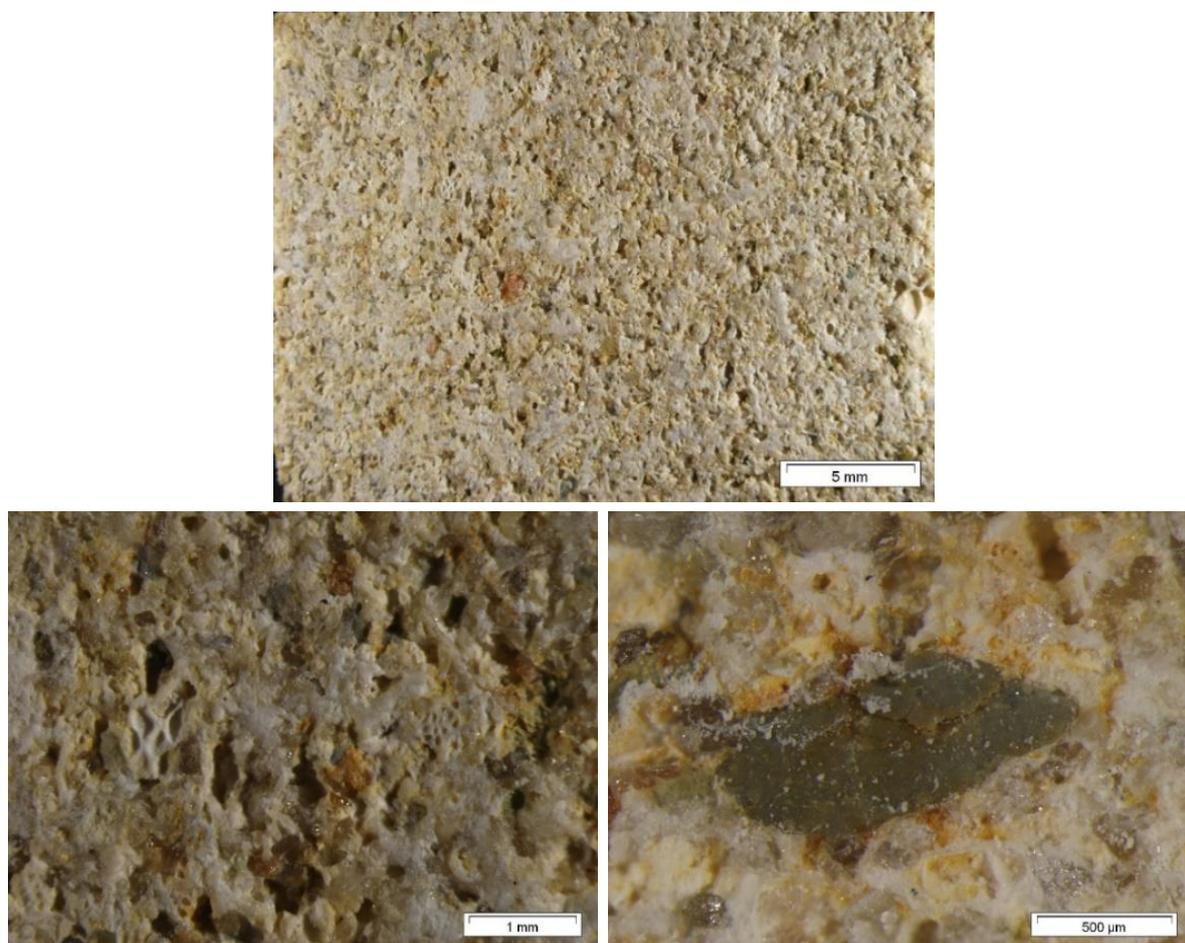


Figura 20. Imágenes de lupa de la piedra de Novelda. Arriba: imagen general donde se observa su textura detrítica y porosa. Abajo a la izquierda: detalle de varias de las estructuras fosilíferas. Abajo a la derecha: detalle de un grano de glauconita con su característico color verde.

Bajo el microscopio óptico de polarización la roca muestra una textura clásica formada por abundantes restos fósiles (foraminíferos, briozoos y bivalvos) (50-55%), y terrígenos de cuarzo con formas angulosas a subredondeadas y filosilicatos en menor proporción (20-25%) (Figs. 21 y 22). Los granos presentan tamaños comprendidos entre 0,1 y 0,3 mm embebidos en un cemento calcítico de esparita (10-15 %) con menor proporción de matriz calcárea (5%) (Fig.23). Los espacios vacíos tipo poro, con formas alargadas a redondeadas y tamaños entre 0,02-0,3 mm, presentan una buena conexión (Fig.22).

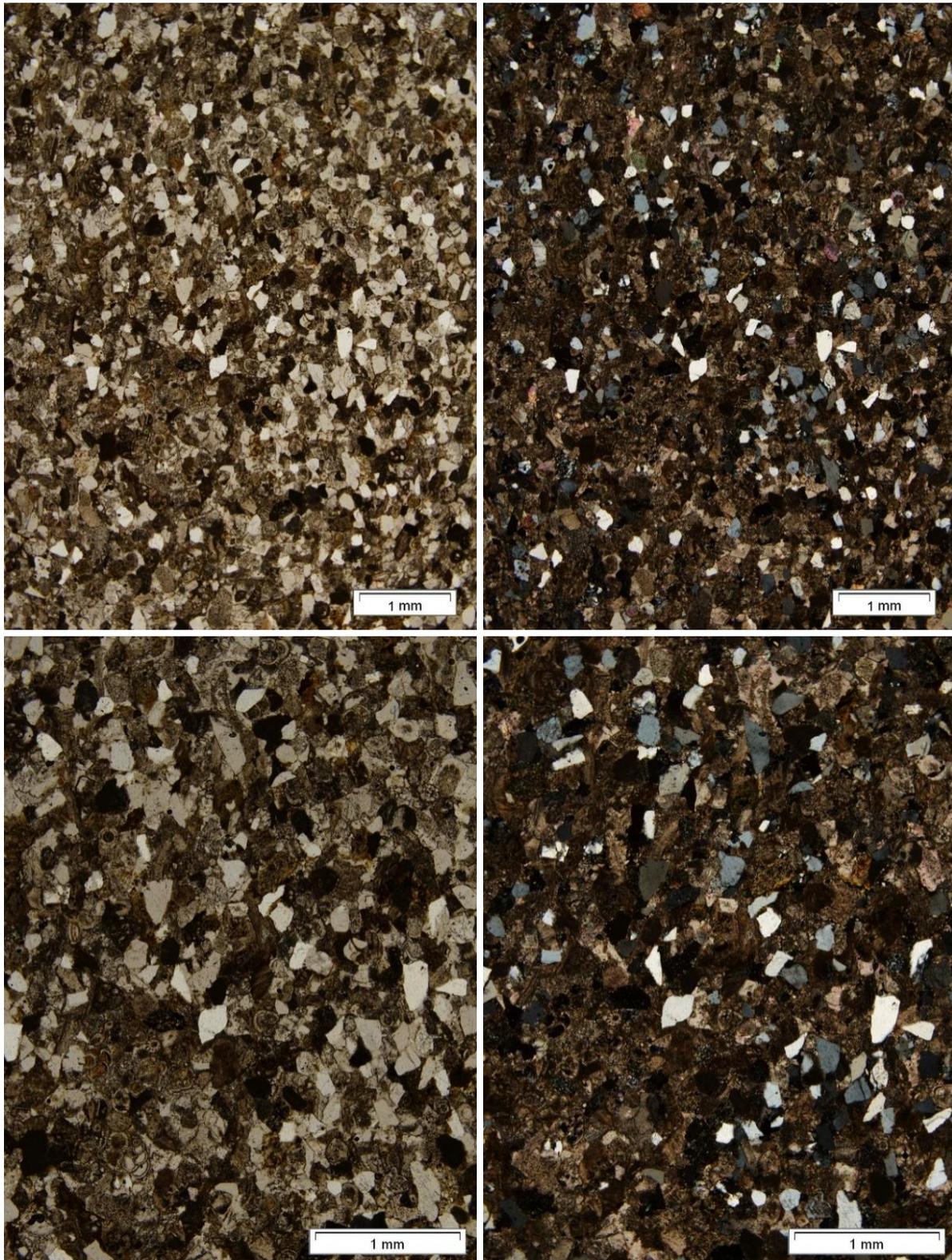


Figura 21. Observaciones llevadas a cabo a 25 y 40 aumentos, a la izquierda nicols paralelos y a la derecha cruzados. Micrografía general de la textura detrítica

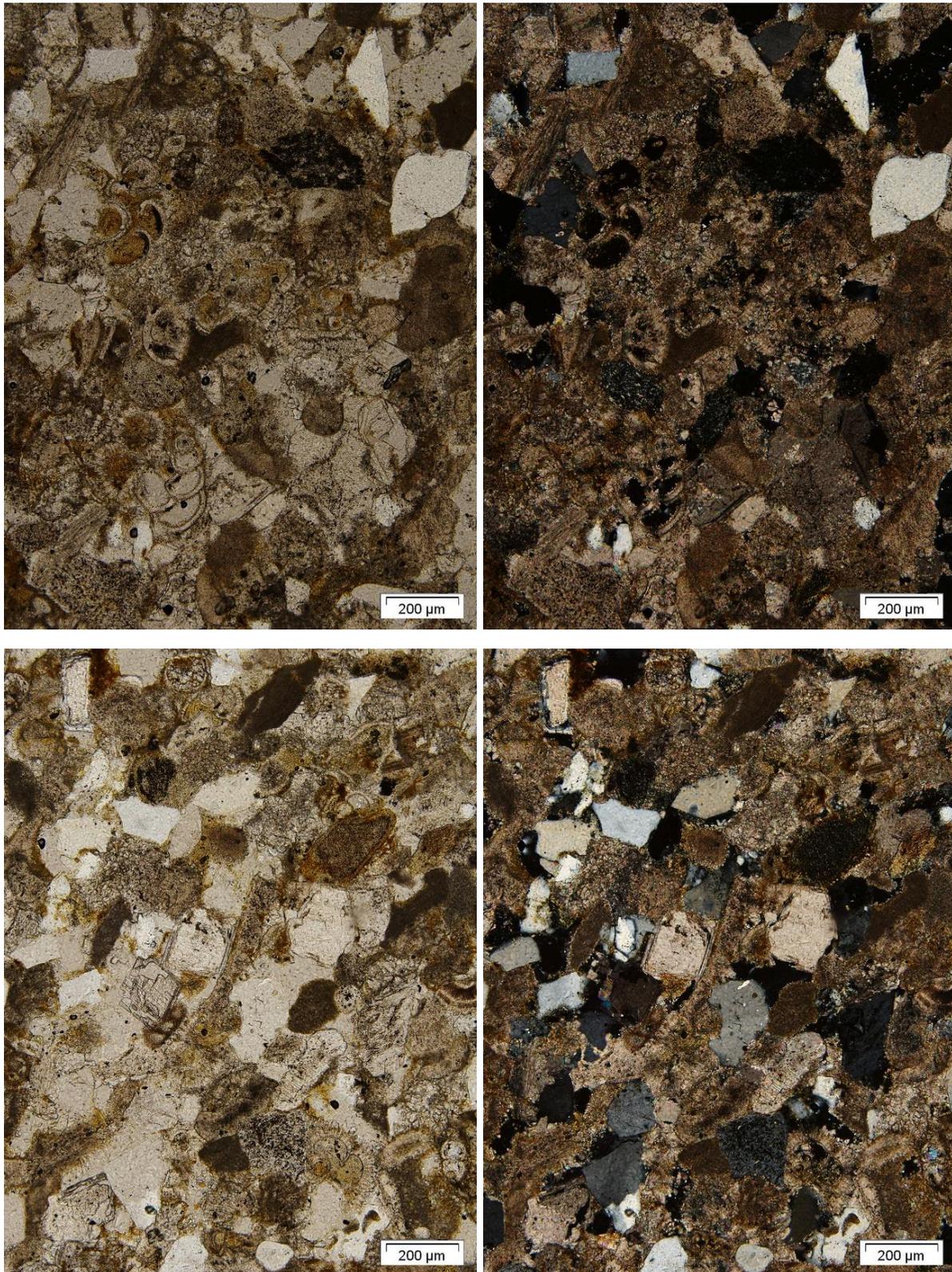


Figura 22. Observaciones llevadas a cabo a 100 aumentos, a la izquierda nicoles paralelos y a la derecha cruzados. Arriba un detalle de los restos fósiles, abajo se muestra la porosidad.

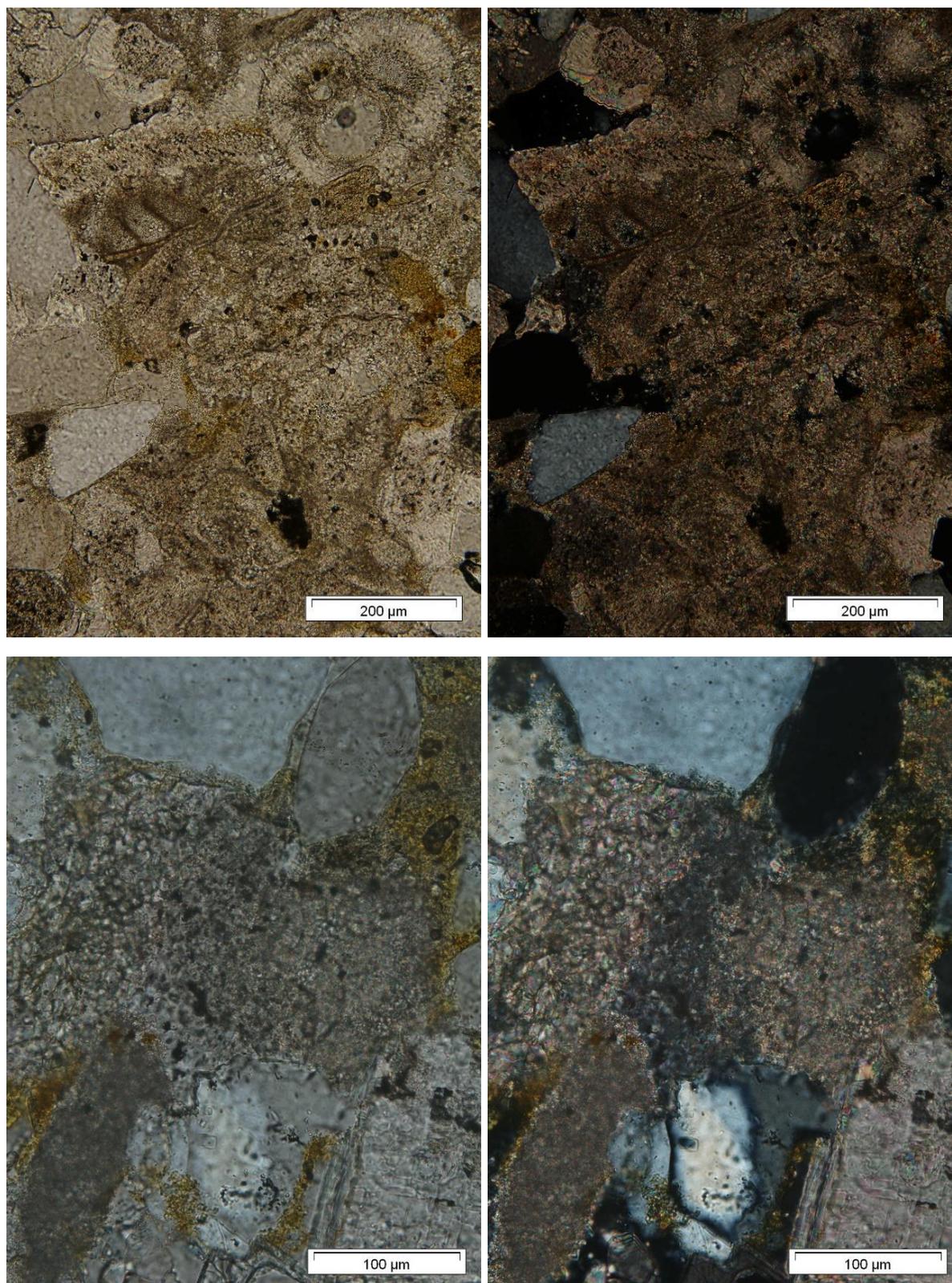


Figura 23. Observaciones llevadas a cabo a 200 y 400 aumentos, a la izquierda nicoles paralelos y a la derecha cruzados. Detalle del material intergranular.

Del ensayo de residuo insoluble se ha obtenido un 76% de fracción calcítica y un 24% de terrígenos, de los cuales el 20 % corresponde con la fracción gruesa (cuarzo, filosilicatos) y el 4% a la fracción fina (arcillas).

Mediante el análisis morfoquímico obtenemos una composición principalmente calcítica, con cantidades menores de magnesio, y rica en silicio con trazas de aluminio, hierro y potasio (Fig. 24). Además, se realizaron distintas observaciones de abundantes estructuras fosilíferas, granos de glauconita y óxidos de hierro (Figs. 25 y 26).

El material intergranular, compuesto principalmente por calcita, presenta zonas más ricas en aluminosilicatos (arcillas) y poros redondeados con tamaños comprendidos entre 100 a 300 μm (Fig.27a-b).

La cementación calcítica consiste en la precipitación de cristales de esparita de tamaños variables en función del tamaño del poro y que ocupan posiciones inter e intrabioclasticas. En otros casos la precipitación del cemento calcítico se produce en grandes extensiones a lo largo de la piedra y presenta microfisuras con longitudes variables entre 50 y 130 micras y aperturas de 2-10 μm , posiblemente formadas por procesos de retracción en arcillas (Fig.28).

Según las observaciones realizadas, la piedra de Novelda empleada en este estudio se clasifica como una caliza bioesparita (según Folk, 1962) o una caliza grainstone (según Dunham, 1962).

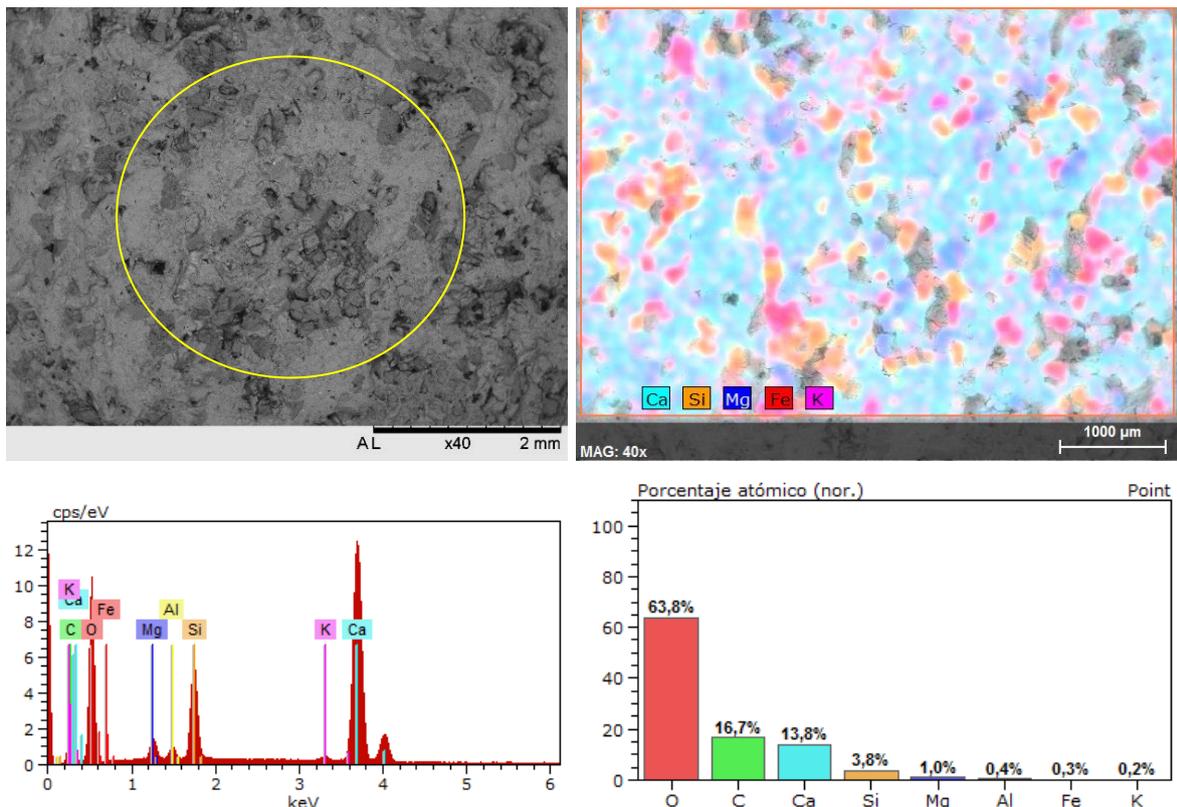


Figura 24. Análisis general de la piedra de Novelda. Arriba a la izquierda: micrografía al SEM, a su derecha el mapeo elemental. Abajo a la izquierda: espectro EDX y a su derecha el histograma de porcentajes atómicos, ambos correspondientes al análisis realizado.

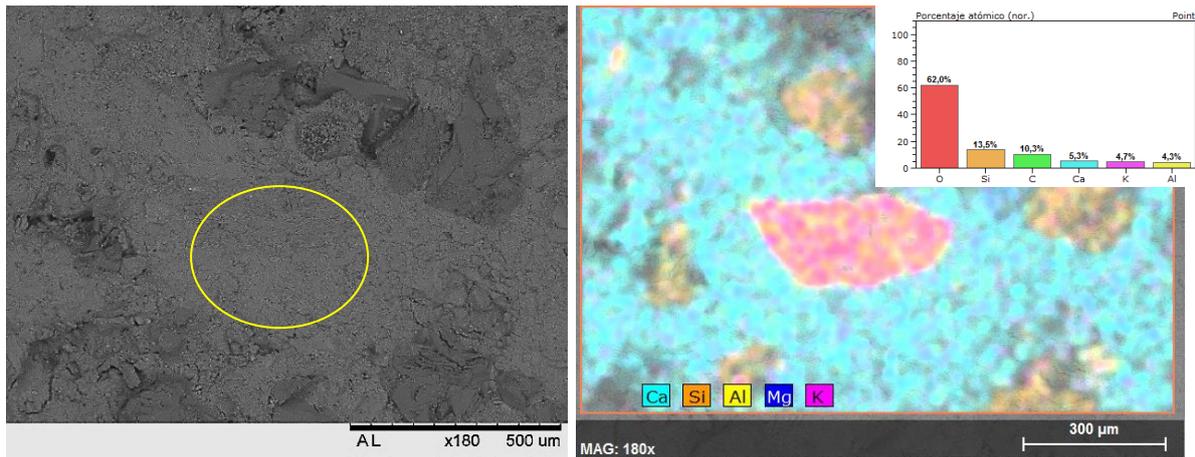


Figura 25. Micrografía de un grano de glauconita al SEM con su mapeo químico elemental e histograma de porcentajes atómicos.

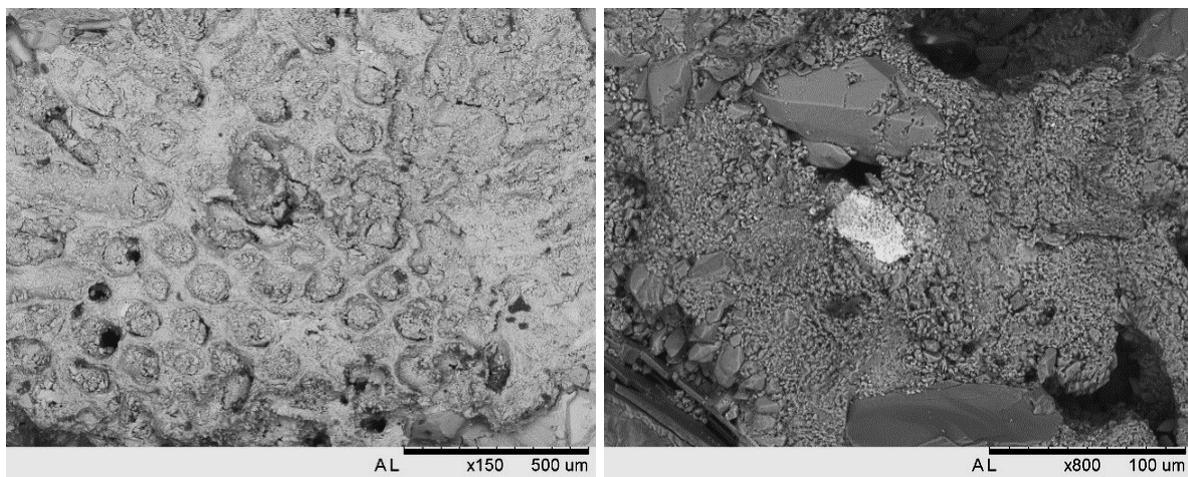


Figura 26. A la izquierda, micrografía en detalle de una estructura fosilífera (briozoo) y a la derecha, de un óxido de Fe, el cual destaca por su color más blanco y brillante debido al mayor peso atómico del hierro.

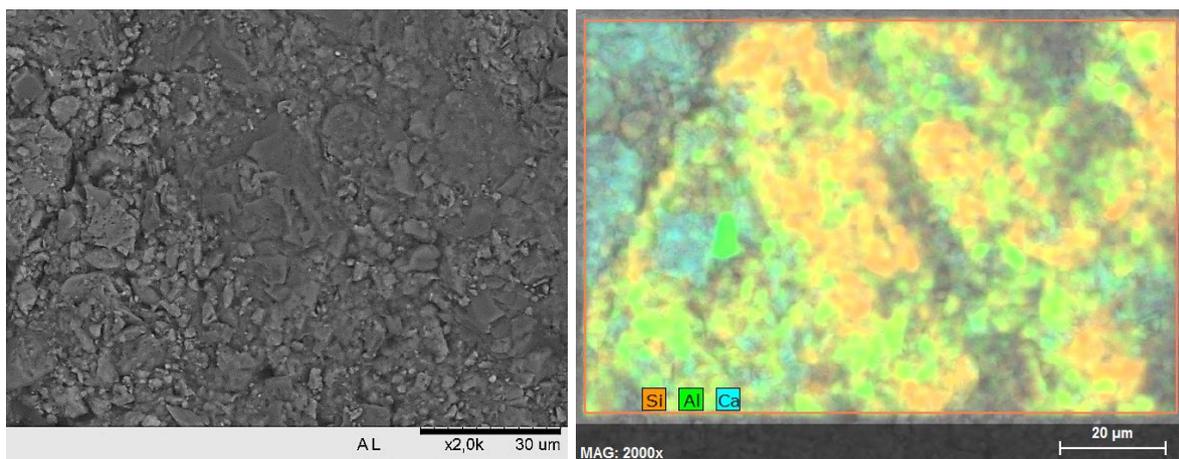


Figura 27a. Análisis en detalle del cemento calcítico. A la izquierda: micrografía al SEM de las zonas ricas en arcillas, a su derecha el mapeo elemental.

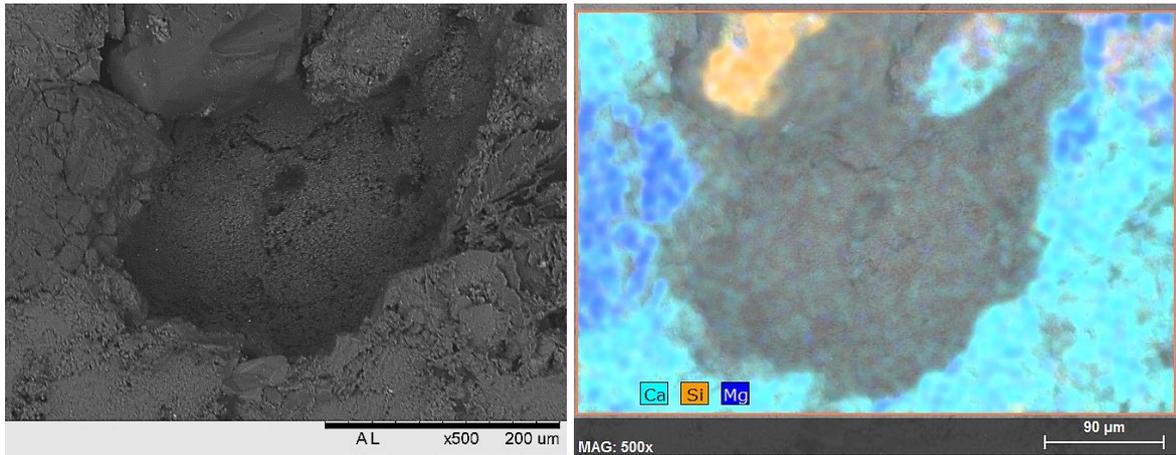


Figura 27b. Análisis en detalle del cemento calcítico. A la izquierda micrografía la SEM de un poro, a su derecha el mapeo elemental.

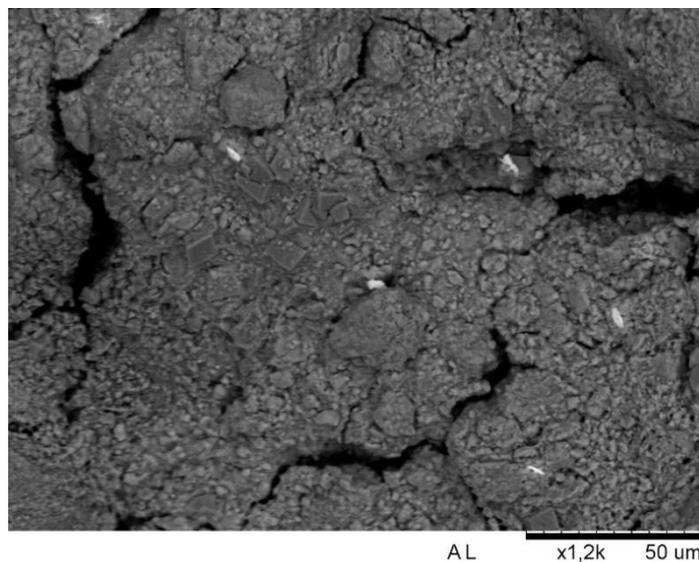


Figura 28. Microfisuración del cemento calcáreo de la Piedra de Novelda.

3.1.2. Color

El color es una característica física de los materiales que presenta particular interés en las piedras de edificación, haciéndolas más o menos apreciadas e influyendo de manera decisiva en su valoración estética y económica. Puede variar con el tiempo consecuencia de su exposición a la intemperie, en particular de la acción del agua, de los contaminantes atmosféricos y de la insolación.

El método utilizado para obtener el color de la roca se basa en los espacios de color establecidos por la Comisión Internacional de l'Eclairage (CIE, 2007), y se expresa mediante los parámetros L^* a^* b^* y C^* (Fig. 29).

L^* mide la luminosidad tomando valores entre -100 (negro) y +100 (blanco).

a^* y b^* son dos coordenadas cromáticas que representan dos ejes principales del color, ortogonales entre sí, que miden las direcciones del rojo-verde y azul-

amarillo variando a^* de -60 (verde) a +60 (rojo), y b^* de -60 (azul) a +60 (amarillo).

C^* representa el croma o saturación y corresponde con la distancia desde el eje de luminosidad (L^*). A medida que nos alejamos del centro del eje, el color será más intenso.

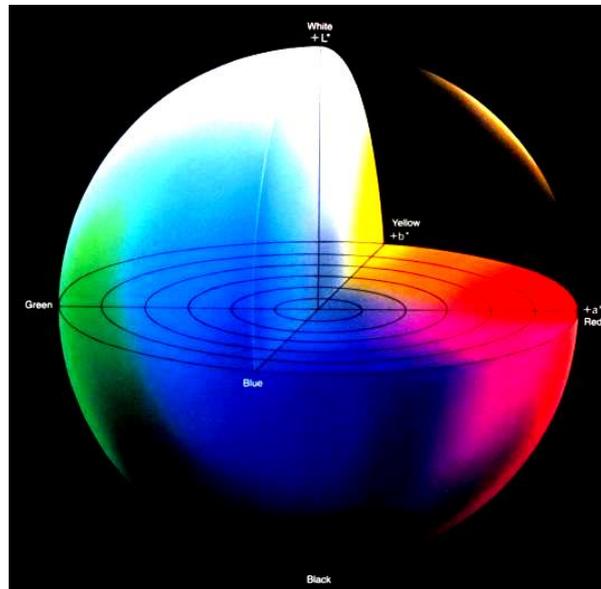


Figura 29. Espacio de color Lab.

Del estudio del color de esta roca de tonos beige-amarillentos, se obtiene parámetros muy similares en todas las probetas, ya que la roca presenta una gran homogeneidad (tabla I).

Tabla I. Parámetros colorimétricos L^* , a^* , b^* y C^* para las probetas de piedra de Novelda.

Probetas	L^*	a^*	b^*	C^*
A, B, C	75,1	0,89	15,10	15,12
D, E, F	74,9	0,85	14,96	14,98
G, H, I	74,9	0,77	15,16	15,18
J, K, L	75,1	0,97	14,93	14,96
Media	75 ± 1	0,9 ± 0,1	15,0 ± 0,4	15,0 ± 0,4

3.1.3. Ultrasonidos

Según los principios de la física, cuando se aplica un esfuerzo a un cuerpo continuo, homogéneo, isótropo y sin límites, se crea una deformación perfectamente elástica que se transmite a lo largo del cuerpo como una onda que responde a movimientos oscilatorios periódicos. Debido a su historia geológica, las rocas presentan discontinuidades, son marcadamente heterogéneas, presentan anisotropías y tienen límites geométricos. De esta manera, la deformación transmitida discrepará en su carácter elástico en la medida que la roca se aleje de tal comportamiento ideal, pudiendo así deducirse algunas características petrofísicas de la piedra como anisotropías, alteración o porosidad/fisuración interna.

Las ondas elásticas empleadas en los estudios de ultrasonidos son las internas, que a su vez se dividen en ondas longitudinales y transversales.

Las ondas P o primarias son ondas longitudinales en las que la vibración de las partículas del medio se realiza en la dirección paralela al avance de la onda. Se propagan a mayor velocidad que las S tanto en sólidos como fluidos.

Las ondas S o secundarias son ondas transversales en las cuales la vibración de las partículas se hace en dirección perpendicular a la propagación de la onda. Solo se propagan en sólidos.

Existen distintos parámetros para caracterizar las ondas elásticas a su paso por una roca, siendo el más utilizado la velocidad de propagación de las ondas P (V_p). La propagación de ultrasonidos en un medio rocoso depende de diferentes factores intrínsecos del material y de otros extrínsecos.

Entre los factores intrínsecos encontramos los siguientes:

Densidad. Existe una relación lineal entre la densidad y la velocidad de propagación de las ondas, de manera que, a mayor densidad, mayor velocidad.

Porosidad. Existe una relación inversa, ya que la señal suele sufrir una elevada atenuación en poros y fisuras en comparación con la que se transmite por el medio rocoso. La velocidad se verá más afectada cuando se mida perpendicularmente a la dirección de las fisuras de manera que se pueden evaluar las posibles anisotropías de carácter fisural dentro de la roca.

Mineralogía. La velocidad de propagación de las ondas no es igual para los distintos minerales, y por tanto variará en las rocas según sus porcentajes. El grado de alteración de la roca también influye en los valores de V_p tendiendo a disminuir a medida que aumenta la alteración.

Textura. En general, V_p aumenta para tamaños de grano menores. Cuando existen anisotropías en la roca, ya sean bandeados mineralógicos como texturales, la velocidad de propagación se verá afectada. Los valores de V_p son siempre mayores en las direcciones paralelas al bandeo.

En lo que respecta a los factores extrínsecos, el principal es el contenido en agua. Las ondas P se propagan con una velocidad mayor en el agua que en el aire, por lo que una muestra húmeda o saturada tendrá una V_p mayor que una muestra seca con una misma porosidad.

Las probetas de piedra de Novelda son bastante homogéneas, pues no se detectan grandes cambios en la velocidad de propagación de las ondas a lo largo de estas. Las velocidades de propagación de las ondas P oscilan de unas probetas a

otras entre 3450 y 3615 m/s. En el gráfico de la figura 30 se aprecian los perfiles ultrasónicos, obtenidos para las muestras ensayadas.

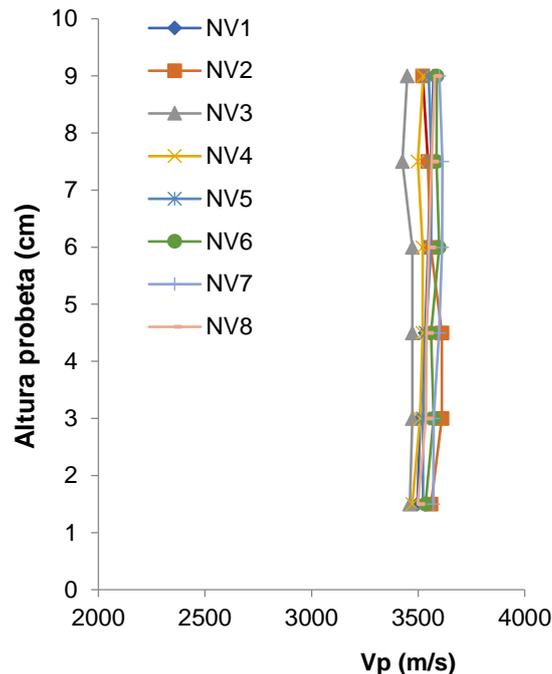


Figura 30. Gráfico de propagación de ondas elásticas para las probetas de piedra de Novelda sin tratar (muestras NV1, NV2, NV3, NV4, NV5, NV6, NV7 y NV8).

3.1.4. Porosimetría por Inyección de Mercurio

Dentro de la porosidad se diferencian dos conceptos, el volumen total ocupado por los huecos denominado volumen de poros y las restantes características geométricas (tamaño, forma, conexión...), incluidas bajo el término configuración del sistema poroso. El volumen de poros (porosidad en sentido estricto) puede definirse de forma numérica, mientras que el sistema poroso se refiere a la configuración tridimensional de los espacios vacíos, íntimamente relacionada con la textura de la roca.

Mediante el ensayo de porosimetría por inyección de mercurio se ha obtenido una porosidad abierta del 18,8% con una superficie específica elevada en torno a 2,6 m²/g (Tabla II).

Tabla II. Principales valores porosimétricos obtenidos para el ensayo de inyección de mercurio de la Piedra de Novelda.

Densidad (kg/m ³)		Porosidad abierta (%)	Radio de acceso de poro (μm)		Superficie específica (m ² /g)
Real	Aparente		Media	Mediana	
2156	2626	18,8	0,07	0,88	2,62

La distribución de la porosidad en función del radio de acceso a los poros es trimodal con la mayoría de los diámetros de acceso de poro por debajo de 7,5 μm, teniendo un máximo en torno a 5 μm (Fig. 31). Se trata de una microporosidad con un radio medio de acceso de poro de 0,07 μm y una mediana próxima a 0,9 μm.

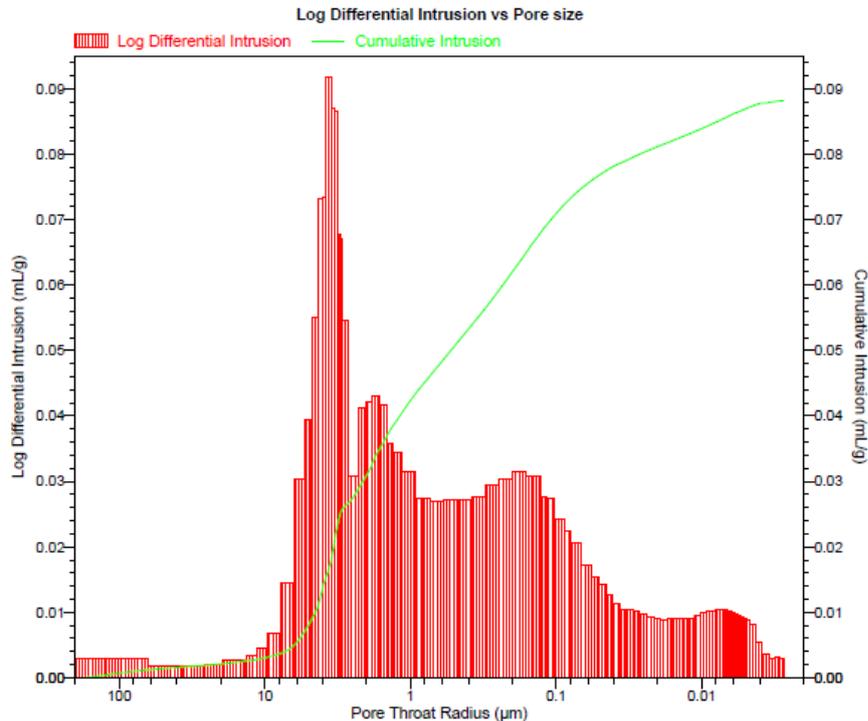


Figura 31. Curva de intrusión de mercurio (verde) e histograma de radios de acceso de poro (rojo) obtenidos para la piedra de Novelda.

3.1.5. Propiedades Hídricas

Las propiedades hídricas son propiedades físicas que caracterizan el comportamiento de las rocas frente al agua. Es importante conocer este comportamiento para prever cómo serán los procesos y los mecanismos de alteración, ya que el agua es el agente de alteración por excelencia. Está presente en casi todos los procesos de deterioro, sola o acompañada de compuestos perjudiciales para la piedra como son las sales solubles. El agua también condiciona el comportamiento mecánico de los materiales ya que la resistencia mecánica y las propiedades elásticas de los materiales pétreos dependen, en gran medida, del contenido en agua.

En cuanto a la durabilidad, la resistencia de un material rocoso a alterarse a corto plazo depende, en muchos casos, de su resistencia a la acción del agua en fase sólida, líquida o vapor.

La respuesta de los materiales rocosos frente al agua está estrechamente relacionada con su petrografía. De manera que variaciones significativas en la composición mineralógica y textural de una roca implican variaciones en sus características hídricas (Alonso *et al.*, 1987). Esto es debido a que los cambios composicionales y texturales implican modificaciones en las características del sistema poroso y, por tanto, el comportamiento hídrico será diferente (Valdeón *et al.*, 1993), el cual puede emplearse para valorar el grado de deterioro en piedras monumentales, o para evaluar su alterabilidad potencial.

Absorción forzada al vacío

Los materiales rocosos, debido a la presencia de espacios vacíos o de minerales higroscópicos, son capaces de captar agua por diversos mecanismos.

El ensayo de absorción forzada al vacío proporciona el contenido en agua en saturación W_s , la densidad de la roca seca ρ_d y la porosidad abierta n_0 (Tabla III). De los resultados obtenidos observamos que la piedra de Novelda presenta una porosidad abierta relativamente elevada (21,1%), superior a la obtenida para el mercurio, lo que supone un contenido en agua en saturación alto (9,9%).

Tabla III. Valores medios de densidad, porosidad abierta y contenido en agua en saturación para las probetas NV1-8.

Probetas	Densidad roca seca ρ_d (kg/m ³)	Porosidad abierta n_0 (%)	Contenido en agua en saturación W_s (%)
NV1	2139,1	20,92	9,78
NV2	2134,5	21,05	9,86
NV2	2132,7	21,14	9,91
NV4	2131,7	21,16	9,93
NV5	2135,3	21,03	9,85
NV6	2132,3	21,19	9,94
NV7	2131,6	21,15	9,92
NV8	2131,1	21,19	9,94
Media	2134 ± 3	21,1 ± 0,1	9,9 ± 0,1

Desorción de agua

Una desorción fácil y rápida del agua contenida en la piedra, asegura la libre transferencia de ésta hacia el exterior de la piedra, evitando con ello la retención de humedad en el interior, lo cual favorece los procesos de alteración.

Mediante el ensayo de evaporación se obtuvieron el contenido en agua $W_{(t)}$ y el grado de saturación $S_{(t)}$ (Figs.32 y 33). Como se puede observar, la piedra de Novelda presenta una cinética de evaporación lenta, liberando el agua casi en su totalidad a los cuatro días, manteniéndose más o menos estable hasta el final del ensayo, a los 7 días, con un contenido de agua retenida elevado del 0,8% que corresponde a un grado de saturación del 8% (Tablas IV y V).

Tabla IV. Contenido en agua $W_{(t)}$ obtenido en el ensayo de desorción de agua para las probetas NV1-8. (1) Capacidad higroscópica: agua retenida en condiciones de equilibrio para un ambiente dado.

Contenido en agua " $W_{(t)}$ " (%):	A la hora de ensayo W_{1h}	A los dos días W_{2d}	A los siete días $W_{7d}^{(1)}$
Probetas			
NV1	9,61	5,00	0,75
NV2	9,70	5,30	0,80
NV3	9,72	5,10	0,80
NV4	9,73	5,25	0,80
NV5	9,71	5,75	0,84
NV6	9,76	5,30	0,78
NV7	9,71	5,25	0,73
NV8	9,69	5,10	0,75
Media	9,70 ± 0,05	5,3 ± 0,2	0,79 ± 0,03

Tabla V. Grado de saturación $S_{(t)}$ obtenido en el ensayo de desorción de agua para las probetas NV1-8.

Grado de saturación " $S_{(t)}$ " (%):	A la hora de ensayo S_{1h}	A los dos días S_{2d}	A los siete días S_{7d}
Probetas			
NV1	98,24	50,00	7,68
NV2	98,34	52,50	8,10
NV3	98,05	49,95	8,05
NV4	97,99	53,00	8,07
NV5	98,59	57,00	8,53
NV6	98,24	53,00	7,83
NV7	97,89	52,00	7,40
NV8	97,41	50,50	7,58
Media	98,1 ± 0,4	52 ± 2	7,9 ± 0,4

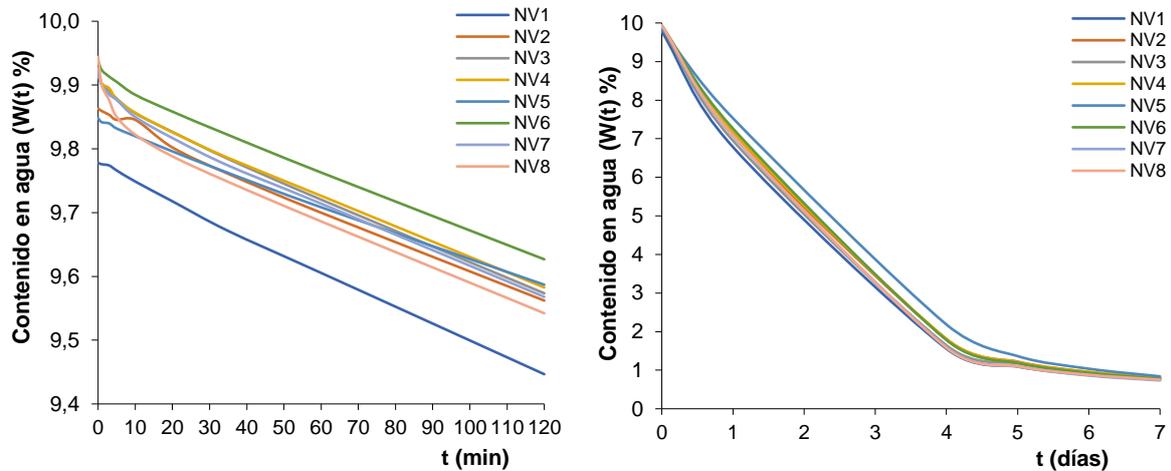


Figura 32. Contenido en agua $W_{(t)}$ frente al tiempo para el ensayo de desorción de agua. A la izquierda la evolución para las dos primeras horas del ensayo; a la derecha el ensayo completo.

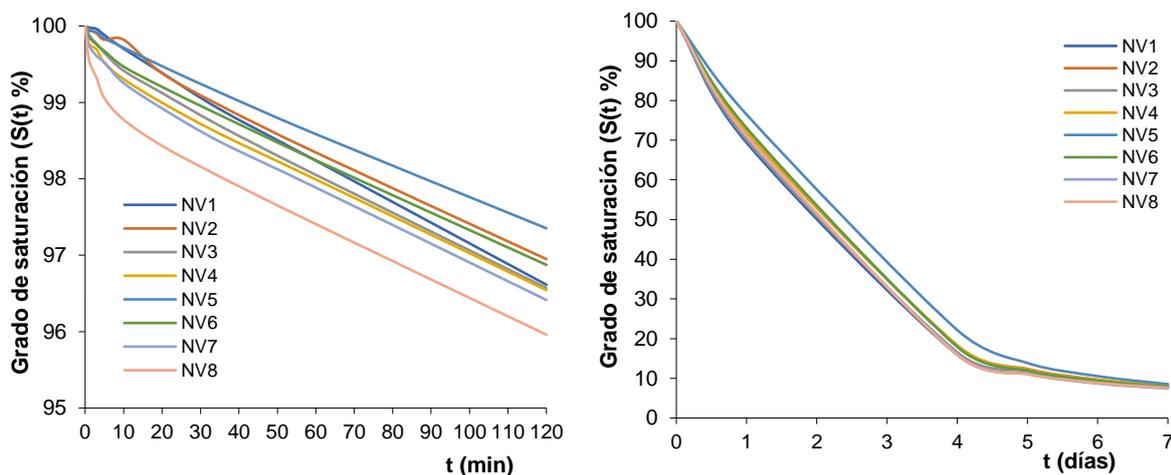


Figura 33. Grado de saturación $S_{(t)}$ frente al tiempo para el ensayo de desorción de agua. A la izquierda la evolución para las dos primeras horas del ensayo; a la derecha el ensayo completo.

Absorción libre de agua

En general, cuanto más bajos son los coeficientes de absorción, tanto libre como forzada, menor será la influencia negativa del agua en la piedra y, en consecuencia, cabrá esperar mejores resultados referidos a su durabilidad.

Para el ensayo de absorción libre se obtuvieron los siguientes gráficos para el contenido en agua $W_{(t)}$ y el grado de saturación $S_{(t)}$ que se presentan en las figuras 34 y 35.

En los gráficos podemos observar como la cinética de absorción es rápida alcanzado en la primera hora del ensayo casi la totalidad del agua que pueden contener en su interior, manteniéndose más o menos estable hasta el final del ensayo. En las siguientes tablas VI y VII se presentan los resultados obtenidos junto con el índice de vacíos.

El contenido en agua a la semana de haberse iniciado el ensayo es del 8%, correspondiente a un grado de saturación del 76%. El 24% restante da idea de que existe una porosidad mal comunicada, poco accesible al agua.

Tabla VI. Contenido en agua $W_{(t)}$ obtenido en el ensayo de absorción libre de agua para las probetas NV1-8. (1) Índice de vacíos (según la norma ISRM, 1979).

Contenido en agua " $W_{(t)}$ " (%): Probetas	A la hora de ensayo W_{1h} (1)	A los dos días de ensayo W_{2d}	A los siete días de ensayo W_{7d}
NV1	5,23	6,71	7,45
NV2	5,44	6,77	7,54
NV3	5,14	6,77	7,50
NV4	5,34	6,82	7,55
NV5	5,16	6,69	7,43
NV6	5,21	6,79	7,53
NV7	5,29	6,76	7,50
NV8	5,27	6,72	7,48
Media	5,3 ± 0,1	6,75 ± 0,05	7,50 ± 0,04

Tabla VII. Grado de saturación $S_{(t)}$ obtenido en el ensayo de absorción libre de agua para las probetas NV1-8.

Grado de saturación " $S_{(t)}$ " (%): Probetas	A la hora de ensayo W_{1h}	A los dos días de ensayo W_{2d}	A los siete días de ensayo W_{7d}
NV1	59,96	67,87	73,35
NV2	62,08	68,41	76,18
NV3	59,27	64,49	75,83
NV4	61,27	68,98	76,29
NV5	59,18	67,63	75,16
NV6	59,84	69,69	76,11
NV7	60,73	68,30	75,85
NV8	60,20	67,90	75,62
Media	60 ± 1	68,3 ± 0,5	75,8 ± 0,4

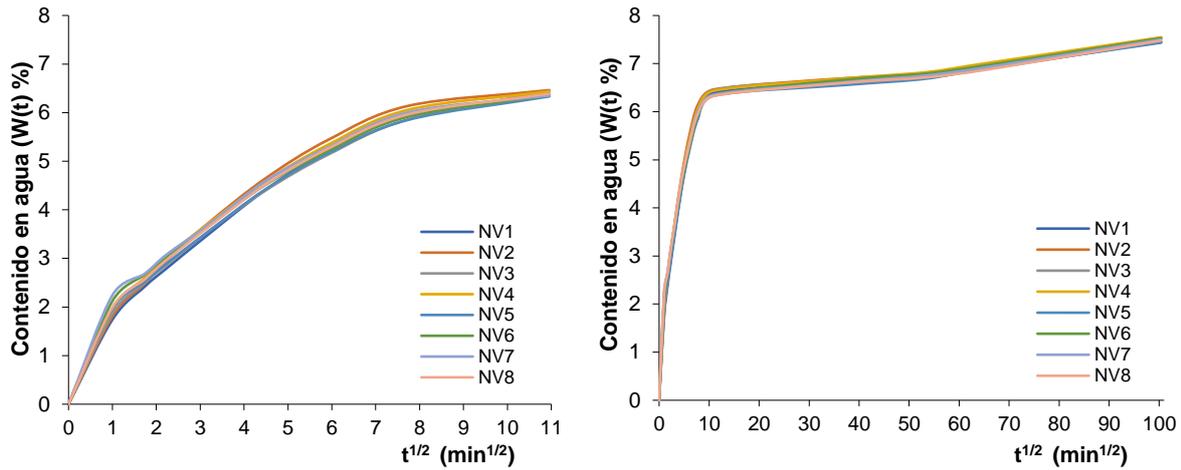


Figura 34. Contenido en agua $W(t)$ frente a la raíz cuadrada del tiempo para el ensayo de absorción libre de agua. A la izquierda la evolución para las dos primeras horas del ensayo; a la derecha el ensayo completo.

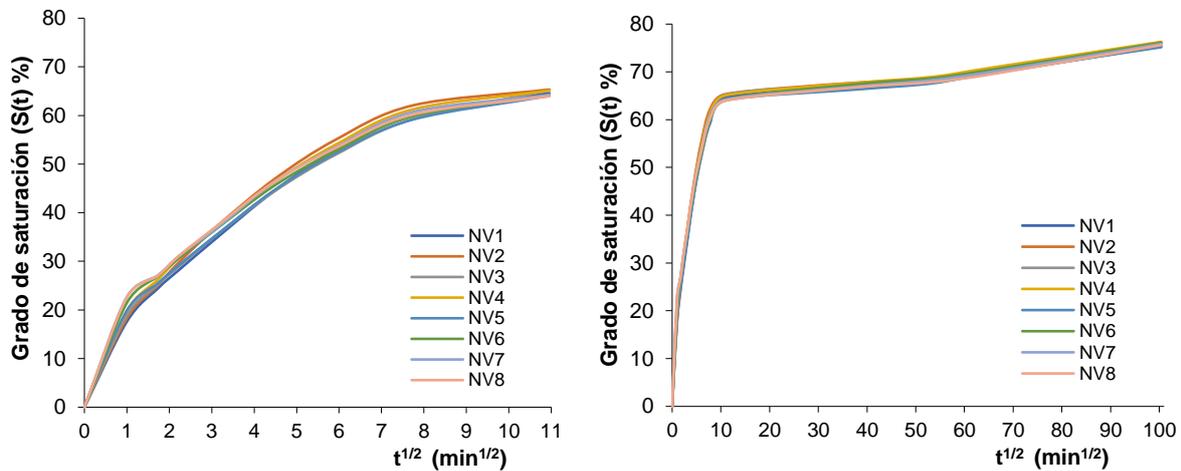


Figura 35. Grado de saturación $S(t)$ frente a la raíz cuadrada del tiempo para el ensayo de absorción libre de agua. A la izquierda la evolución para las dos primeras horas del ensayo; a la derecha el ensayo completo.

Absorción de agua por succión capilar

Un material poroso, puesto en contacto con una película de agua, es capaz de succionar agua con una presión que es inversamente proporcional al tamaño de los capilares. La altura alcanzada será tanto mayor cuanto menor sea el diámetro de los conductos entre los poros y dependerá del rango de distribución de estos. De esta manera, las piedras con mayor proporción de microporos serán las que, en general, exhibirán mayores alturas o coeficientes de penetración capilar. La cantidad de agua absorbida por succión capilar está relacionada directamente con la porosidad abierta de la piedra.

Del ensayo de capilaridad obtenemos el coeficiente de absorción capilar C y el coeficiente de penetración capilar A . Para ello se realizan gráficos de incremento de masa/superficie ($\Delta M/S$) con respecto a la raíz cuadrada del tiempo, y de altura

ascendida (H) frente a la raíz cuadrada del tiempo. La pendiente de las rectas representadas corresponderá con C y A respectivamente (Figs. 36 y 37). Los coeficientes de absorción capilar C y penetración capilar A se muestran en la tabla VIII. Como podemos observar, la piedra de Novelda presenta una cinética de absorción capilar lenta con coeficientes de absorción y penetración capilares bajos.

Tabla VIII. Coeficientes de absorción capilar "C" y penetración capilar "A" obtenidos en el ensayo de absorción de agua por capilaridad para las probetas NV1-8.

Probetas	Coefficiente de absorción capilar "C" (kg/m ² x h ^{1/2})	Coefficiente de penetración capilar "A" (cm/h ^{1/2})
NV1	2,01	1,58
NV2	1,85	1,04
NV3	2,24	1,47
NV4	2,65	1,65
NV5	1,55	1,32
NV6	1,90	1,25
NV7	2,35	1,36
NV8	1,90	1,18
Media	2,0 ± 0,4	1,4 ± 0,2

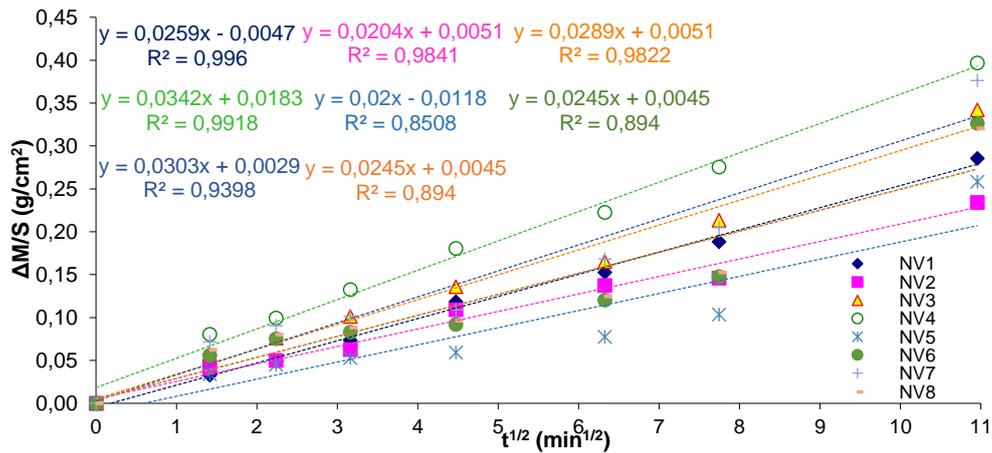


Figura 36. Incremento de masa/superficie frente a la raíz cuadrada del tiempo para el ensayo de absorción de agua por capilaridad.

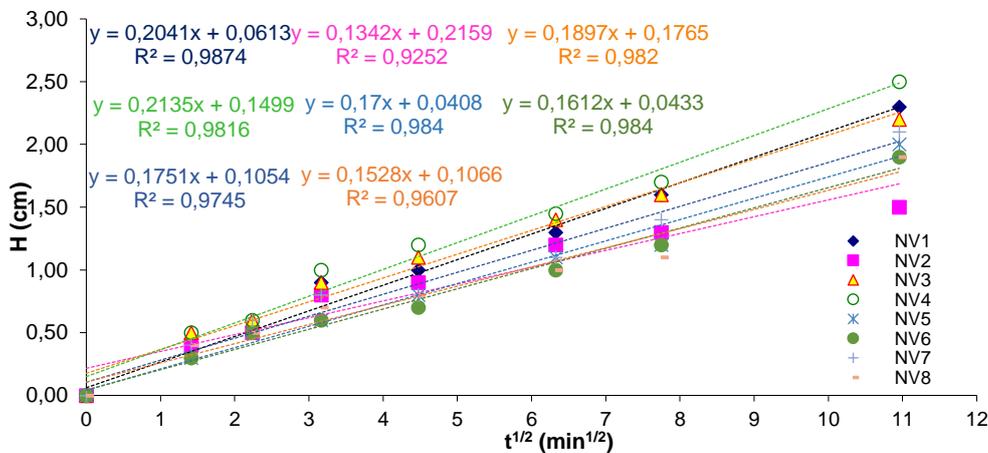


Figura 37. Altura ascendida frente a la raíz cuadrada del tiempo para el ensayo de absorción de agua por capilaridad.

Permeabilidad al vapor de agua

La permeabilidad al vapor de agua está estrechamente relacionada con las condiciones ambientales que determinan el gradiente de presión por el que se produce el flujo de vapor. También influyen la porosidad, y más concretamente, el tipo de conectividad de los espacios vacíos.

A partir del ensayo de difusividad obtenemos el coeficiente de permeabilidad “ K_V ”. Para ello se realiza un gráfico de incremento de masa/superficie ($\Delta M/S$) frente al tiempo. La pendiente de las rectas representadas corresponderá con “ K_V ” (Fig. 38). Dado que se representan pérdidas de masa las rectas tendrán pendientes negativas, aunque el coeficiente de permeabilidad será positivo.

La piedra de Novelda presenta un coeficiente de permeabilidad al vapor de agua considerablemente elevado (Tabla IX).

Tabla IX. Coeficientes de permeabilidad a 20°C con el espesor corregido (K_V 20°C) obtenidos en el ensayo de permeabilidad al vapor de agua para las probetas A-L.

Probetas	Coeficiente de permeabilidad “ K_V 20°C” (g/m ² x 24h)
A	195
B	230
C	195
D	198
E	210
F	190
G	204
H	202
I	195
J	194
K	199
L	228
Media	203 ± 13

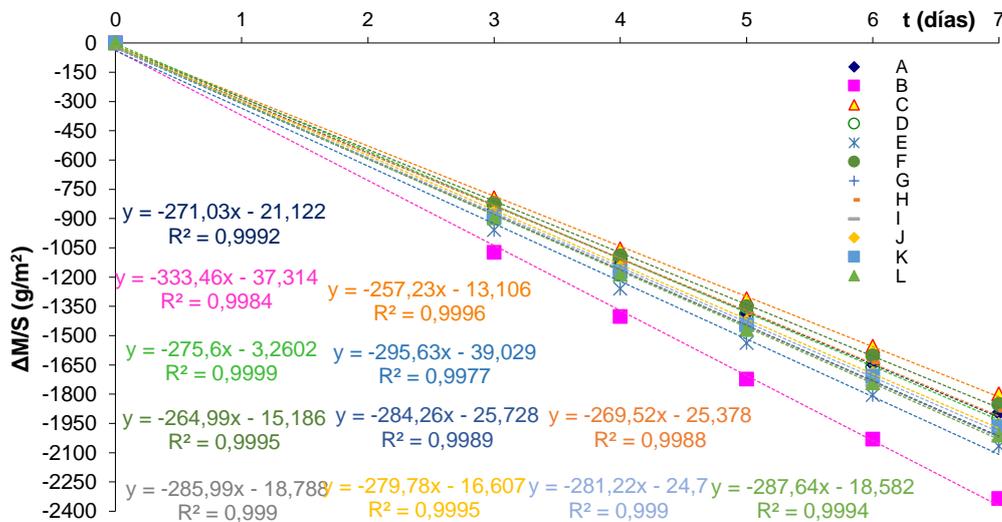


Figura 38. Incremento de masa/superficie frente al tiempo para el ensayo de permeabilidad al vapor de agua.

3.1.6. *Discusión*

La piedra de Novelda es una biocalcarenita con abundantes restos fósiles y menor proporción de terrígenos de cuarzo y filosilicatos en una matriz de esparita rica en arcillas. Presenta una elevada porosidad abierta (18,8–21,1%) que condiciona un contenido en agua del 10%, con una cinética de absorción libre rápida que alcanza un coeficiente de absorción a la hora del 5%, alcanzándose el 7% a los dos días y un contenido del 8% a la semana, correspondientes a un grado de saturación del 60, 68 y 76%, respectivamente. Además, el coeficiente de permeabilidad al vapor de agua (203 g/m² x 24h) indica una buena conectividad de los poros. Por otro lado, la desorción es lenta presentando un contenido de agua en retención alto (0,8%), que puede relacionarse tanto con el alto porcentaje de microporos y la elevada superficie específica (2,6 m²/g), como con la presencia de arcillas capaces de retener agua.

Contrario a lo que cabría esperar y debido a la microporosidad de la roca, la cinética de absorción capilar es lenta con un coeficiente de capilaridad bajo (2 kg/m² x h^{1/2}), probablemente relacionado con un sistema muy tortuoso.

Los resultados son coherentes con lo estudiado por Fort *et al.* (2002) sobre las distintas variedades de piedra de Novelda, presentando nuestra roca unas propiedades físicas muy similares a las determinadas para la variedad Bateig Llano.

A continuación, se presenta una tabla resumen con las características principales obtenidas para la piedra de Novelda (tabla X).

Tabla X. Tabla resumen de las características principales de la piedra de Novelda.

CARACTERIZACIÓN PIEDRA DE NOVELDA				
Petrografía	Biocalcarenita		Matriz: Cemento (10-15%) + matriz (5%)	
			Detritos: Restos fósiles (50-55%) + terrígenos (20-25%)	
Color	L* - 75	a* - 0,9	b* - 15	c* - 15
Ultrasonidos	Homogéneo; Vp = 3450-3615 m/s			
Absorción forzada al vacío	Densidad roca seca ρ_d – 2134 ± 3 kg/m ³	Porosidad abierta n_0 – 21,1 ± 0,1 %	Contenido en agua en saturación W_s – 9,9 ± 0,1%	
Desorción de agua	Contenido en agua W_t (%):	A la hora del ensayo – 9,70 ± 0,05	A los dos días – 5,3 ± 0,2	A los siete días – 0,78 ± 0,03
	Grado de saturación S_t (%):	A la hora del ensayo – 98,1 ± 0,4	A los dos días – 52 ± 2	A los siete días – 7,9 ± 0,4
Absorción libre de agua	Contenido en agua W_t (%):	A la hora del ensayo – 5,3 ± 0,1	A los dos días – 6,75 ± 0,05	A los siete días – 7,50 ± 0,04
	Grado de saturación S_t (%):	A la hora del ensayo – 60 ± 1	A los dos días – 68,3 ± 0,5	A los siete días – 75,8 ± 0,4
Absorción de agua por succión capilar	Coeficiente de absorción capilar C – 2,0 ± 0,4 kg/m ² x h ^{1/2}		Coeficiente de penetración capilar A – 1,4 ± 0,2 cm/h ^{1/2}	
Permeabilidad al vapor	Coeficiente de permeabilidad simplificado a 20°C y corregido el espesor – 203 ± 13 g/m ² x 24h			
Porosimetría de Hg	Densidad real – 21556 kg/m ³	Densidad aparente – 2626 kg/m ³	Porosidad abierta – 18,8%	
	Radio de acceso de poro:	Media – 0,07 µm Mediana – 0,88 µm	Superficie específica – 2,62 m ² /g	

3.2. Consolidación de la Piedra de Novelda

Ganancia de Peso y Consumo de Consolidante

El producto con el que se obtiene un mayor incremento de peso es el Nano Estel diluido 1:1, a pesar de que con el Tecnadis ZR-110 se registra un mayor consumo del tratamiento (tabla XI):

Tabla XI. Ganancia de peso (%) y consumo de consolidantes en l/m^2 .

	NANO ESTEL puro		NANO ESTEL diluido 1:1		TECNADIS ZR-110	
	NV1	NV2	NV3	NV4	NV5	NV6
Ganancia de Peso (%)	0,125 ± 0,001		0,25 ± 0,03		0,07 ± 0,01	
Consumo Consolidante (l/m^2)	11		14		15	

3.2.1. Color

Los cambios de los parámetros colorimétricos entre las muestras tratadas y sin tratar se presentan en la figura 39, al igual que los cambios de color (ΔE), los cuales se pueden comparar con los valores de una escala de grises normalizada (norma UNE-EN ISO 105-A05: 1998), que asocia diferencias de color al ojo humano a un número (GSc) dentro de una escala de grises (tabla XII).

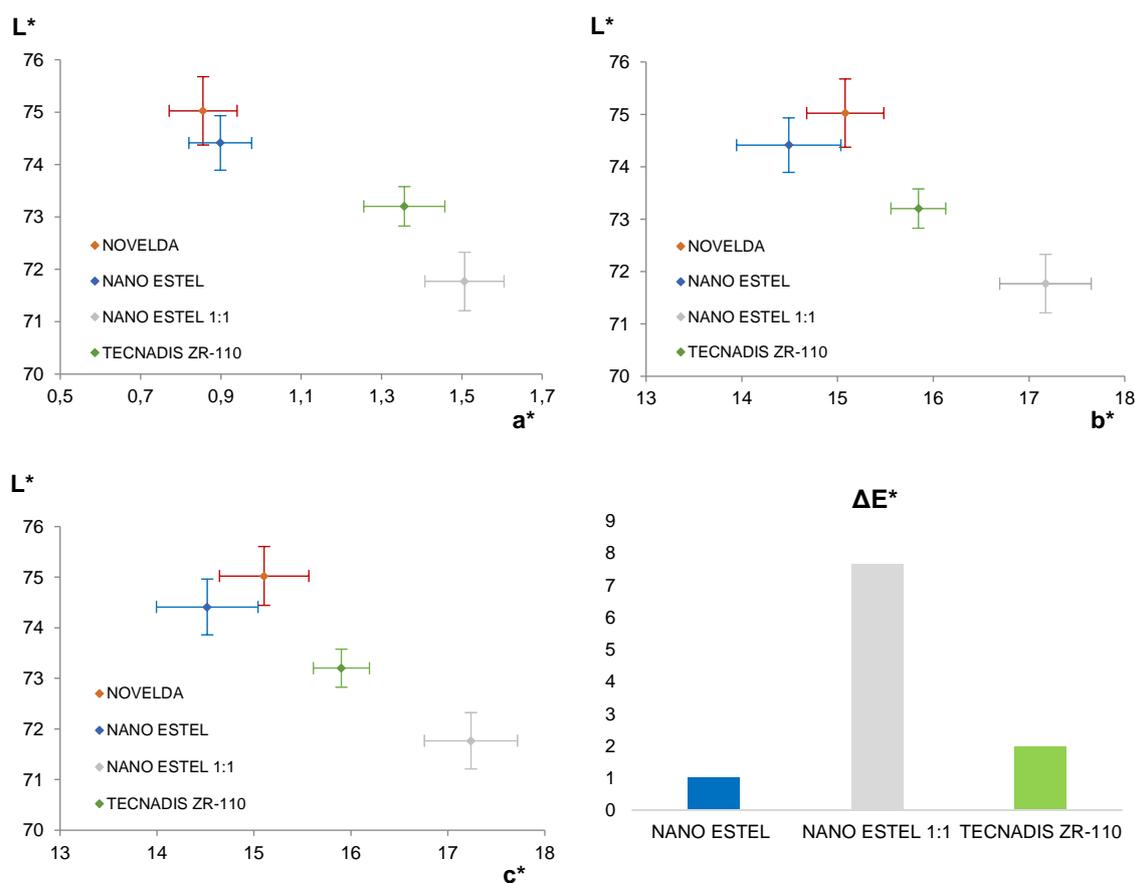


Figura 39. Gráficos de variación de los parámetros colorímetros L frente a a^* , b^* y c^* pre-post consolidación. Se muestra la media y las desviaciones correspondientes. Abajo a la derecha el histograma de la diferencia de color ΔE^* .

Tabla XII. Correspondencia entre las diferencias de color ΔE^* y la escala de grises dada por la norma ISO 105-A05: 1998.

Consolidante	ΔE^*	GSc	Cambios al ojo humano
NANO ESTEL puro	0,99	4,5	Límite
NANO ESTEL diluido 1:1	7,66	2	Acusado
TECNADIS ZR-110	1,96	4	Muy ligero

Tal como se deduce de los resultados, el Nano Estel puro produce un cambio de color límite al ojo humano, mientras que este mismo producto diluido 1:1 produce cambios acusados. Respecto al Tecnadis ZR-110, los cambios de color son ligeros, pero se ha observado una microfisuración inducida por el tratamiento. El aspecto de las probetas antes y después de la consolidación se presenta en la figura 40 (a-b).

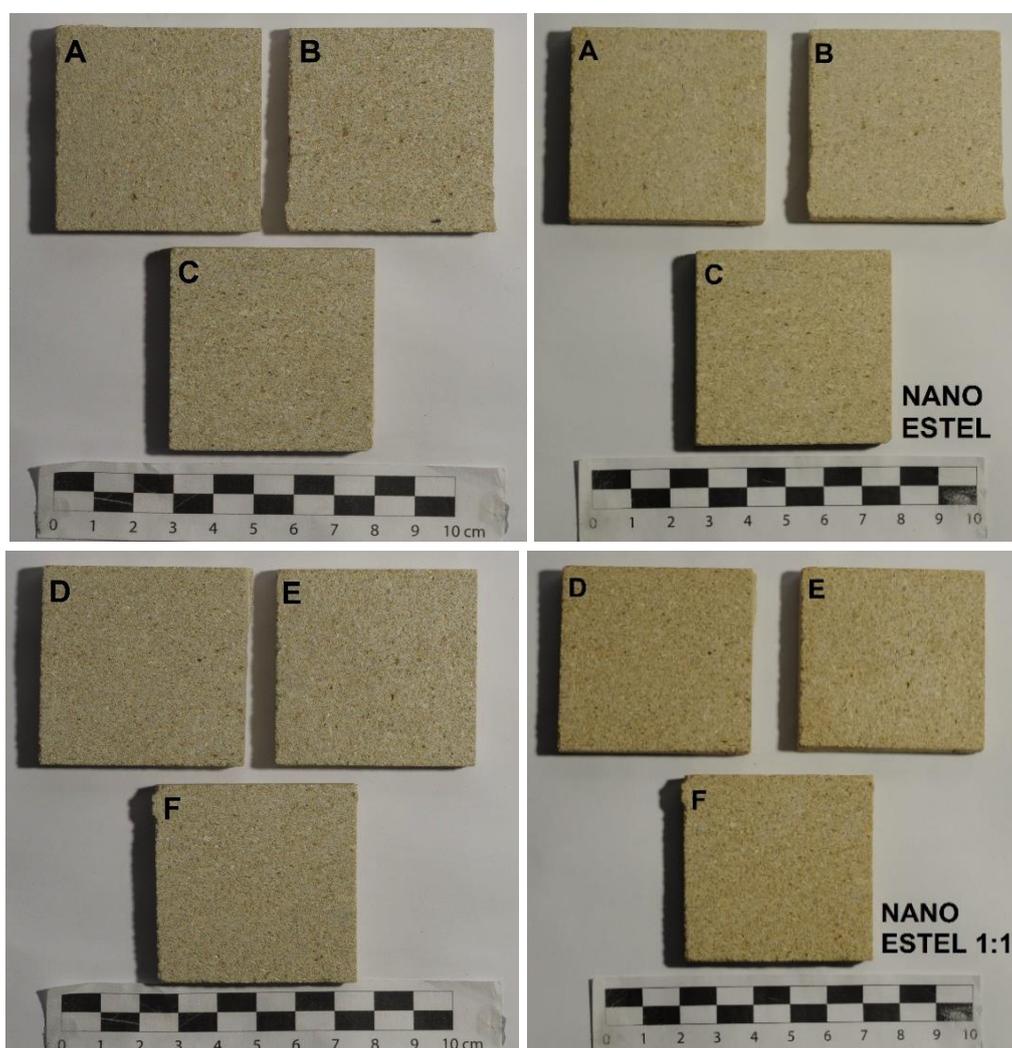


Figura 40a. Comparación visual del cambio de color producido tras la consolidación con Nano Estel puro y diluido 1:1.

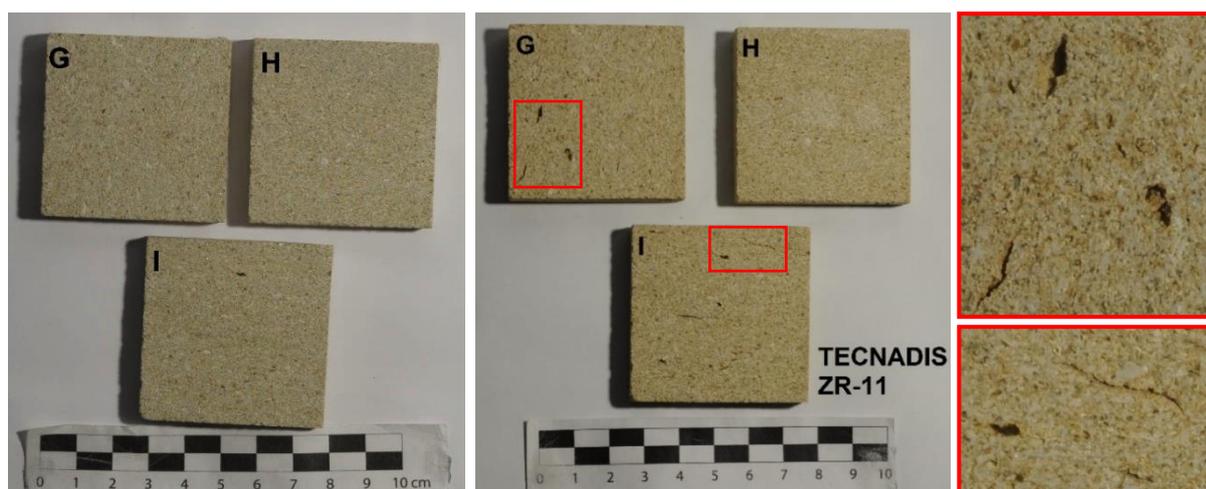


Figura 40b. Comparación visual del cambio de color producido tras la consolidación con Tecnadis ZR-110. Se incluye un detalle de la microfisuración de las lajas G e I.

3.2.2. Ultrasonidos

El estudio de los ultrasonidos nos indicará la presencia de los consolidantes y su altura alcanzada.

Tal como se aprecia en los perfiles ultrasónicos se comprueba que los tratamientos consolidantes son más efectivos en los primeros 1,5-3 cm, donde encontramos incrementos de velocidad de ondas P, en torno al 1,5% para el Nano Estel puro, entre 1,4 y 4,4% para el Nano Estel diluido 1:1 y alrededor del 2,7% para el Tecnadis ZR-110. Los incrementos de velocidad que se observan a lo largo de las probetas del orden del 0,6 - 0,8% son efecto de la desviación típica (Tabla XIII; Fig. 41a-b).

Si analizamos la tabla y los perfiles ultrasónicos se comprueba que el Nano Estel puro se distribuye de forma más o menos homogénea a lo largo de los primeros 1,5-3 cm.

En el caso del Nano Estel diluido 1:1, las profundidades de penetración del consolidante son similares a las obtenidas para el producto puro, pero se observa una mayor concentración en los primeros 1,5 cm.

Con el Tecnadis ZR-110 también se produce una mayor concentración de producto en los primeros 1,5 cm en comparación con el Nano Estel puro.

La consolidación es más efectiva en la base de las probetas, lo cual tiene sentido, ya que el consolidante ha sido aplicado por succión capilar, lo que indica que las profundidades de penetración de los tratamientos son moderadas.

Tabla XIII. Variación de la velocidad de propagación de las ondas elásticas para las probetas NV1-6 tras la consolidación.

Altura probeta (cm)	NANO ESTEL puro		NANO ESTEL diluido 1:1		TECNADIS ZR-110	
	Incremento de la velocidad de propagación de las ondas elásticas ΔV_p (%)					
	NV1	NV2	NV3	NV4	NV5	NV6
9	0,78	0,73	0,61	0,74	0,83	0,75
7,5	0,74	0,79	0,70	0,71	0,72	0,66
6	0,71	0,74	0,69	0,71	0,76	0,73
4,5	0,74	0,77	0,70	0,70	0,75	0,71
3	1,42	0,74	1,43	0,71	0,78	0,72
1,5	1,53	1,44	3,25	4,35	2,51	2,89
Media	0,9 ± 0,3		1,3 ± 1,5		1,1 ± 0,8	

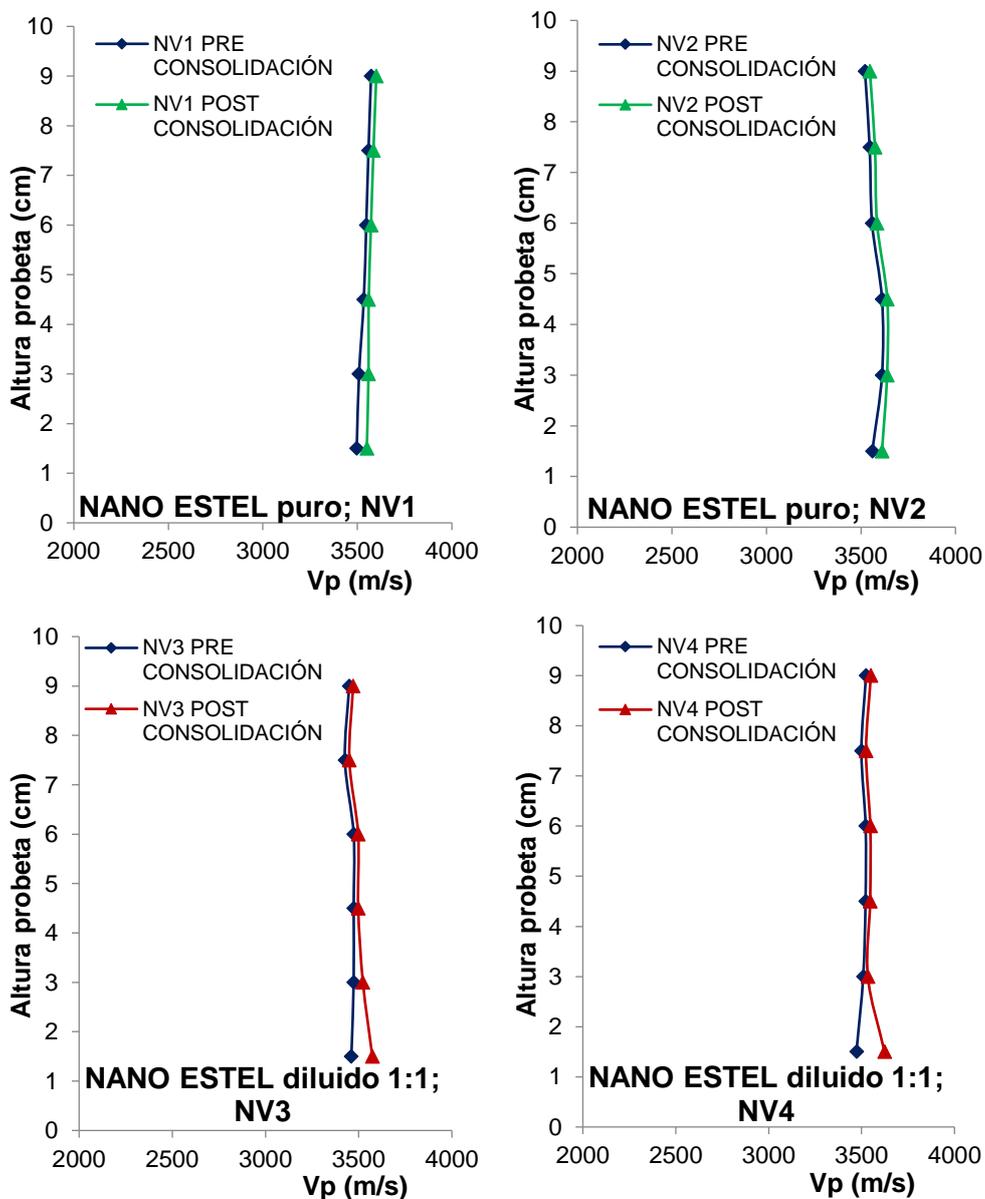


Figura 41a. Perfiles de propagación de ondas elásticas después de la consolidación con Nano Estel puro y diluido 1:1.

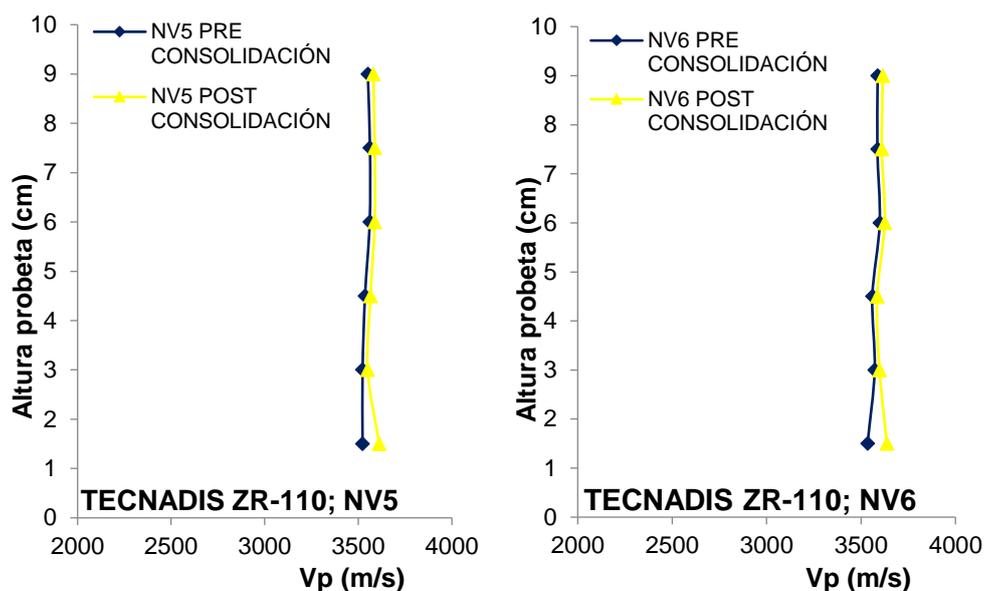


Figura 41b. Perfiles de propagación de ondas elásticas después de la consolidación con Tecnadis ZR-110.

3.2.3 Porosimetría por Inyección de Mercurio

Los cambios que se producen en la porosidad abierta de la roca tratada son ligeros, de manera que las probetas consolidadas con Nano Estel puro y Nano Estel diluido 1:1 disminuyen su porosidad en torno a un 1%, mientras que con Tecnadis ZR-110 aumenta en un 1%. Por otro lado, la superficie específica aumenta para el Nano Estel diluido 1:1 y el Tecnadis ZR-110, siendo más notable con el primer tratamiento, mientras que el Nano Estel puro provoca una disminución (Tabla XIV).

En cuanto a la distribución de la porosidad observamos que la macroporosidad no varía, de manera que ninguno de los poros con radios de acceso superiores a $7,5 \mu\text{m}$ fue rellenado. Por el contrario, la microporosidad se modifica de la siguiente manera (Fig. 42):

Se generan nuevos radios de acceso de poro en torno a 3 micras. Los consolidantes parecen ser muy efectivos para estos radios de acceso sobre todo el Tecnadis ZR-110.

Aumentan los radios de acceso de poro en el entorno 1 micra y menores a $0,001 \mu\text{m}$ y disminuyen los próximos a $0,1 \mu\text{m}$, lo cual se ve espacialmente exagerado con el Nano Estel diluido 1:1.

En general, todos los tratamientos crean una nueva microporosidad que va a condicionar el futuro comportamiento de la piedra tratada.

Tabla XIV. Tabla comparativa de los principales valores porosimétricos obtenidos para la Piedra de Novelda consolidada y sin consolidar.

Densidad (kg/m ³)							
Real				Aparente			
SIN CONSOLIDAR	NANO ESTEL puro	NANO ESTEL diluido 1:1	TECNADIS ZR-110	SIN CONSOLIDAR	NANO ESTEL puro	NANO ESTEL diluido 1:1	TECNADIS ZR-110
2156	2162	2163	2145	2626	2629	2627	2660
Porosidad abierta (%)							
SIN CONSOLIDAR	NANO ESTEL puro		NANO ESTEL diluido 1:1	TECNADIS ZR-110			
18,8	18,2		18,0	20,0			
Radio de acceso de poro (μm)							
Media				Mediana			
SIN CONSOLIDAR	NANO ESTEL puro	NANO ESTEL diluido 1:1	TECNADIS ZR-110	SIN CONSOLIDAR	NANO ESTEL puro	NANO ESTEL diluido 1:1	TECNADIS ZR-110
0,07	0,07	0,05	0,07	0,88	0,93	0,88	1,14
Superficie específica (m ² /g)							
SIN CONSOLIDAR	NANO ESTEL puro		NANO ESTEL diluido 1:1	TECNADIS ZR-110			
2,62	2,46		3,18	2,88			

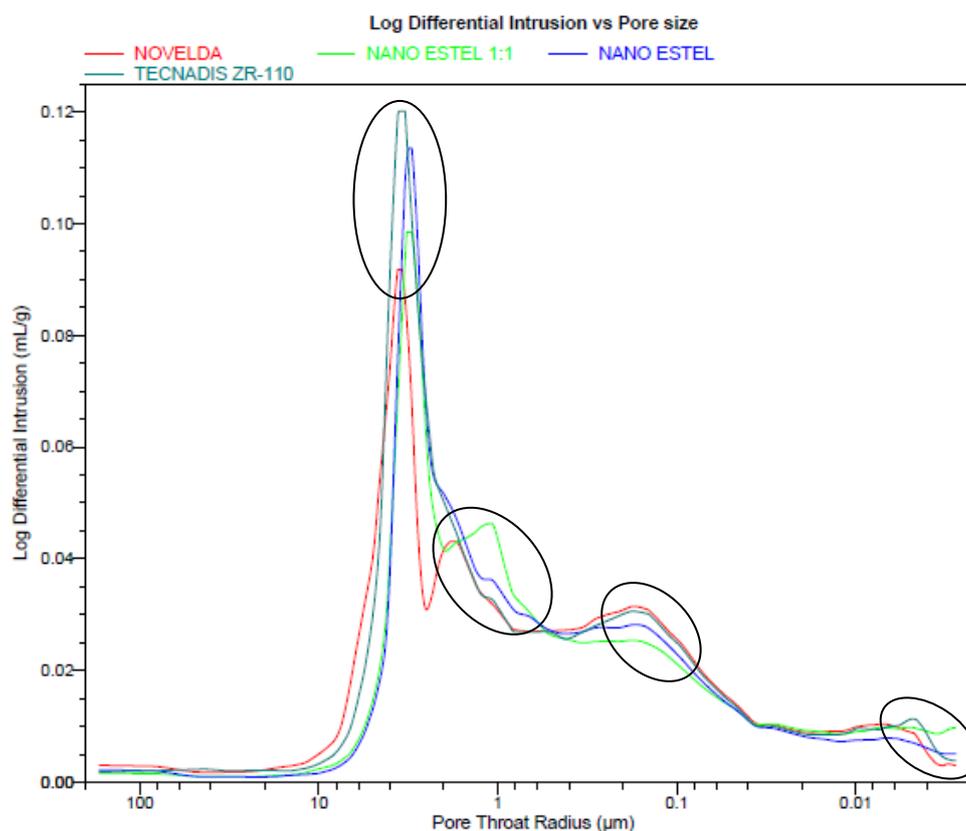


Figura 42. Curvas de intrusión de mercurio para la piedra de Novelda sin consolidar (rojo) y consolidadas con Nano Estel puro (azul), Nano Estel diluido 1:1 (verde) y Tecnadis ZR-110 (gris azulado).

3.2.4 Propiedades Hídricas

Absorción forzada al vacío

El contenido en agua en saturación W_s , la densidad de la roca seca ρ_d y la porosidad abierta n_0 , antes y después de la consolidación, se presenta en las tablas XV, XVI y XVII.

Como se puede observar, los parámetros determinados no sufren cambios significativos tras la consolidación para ninguno de los productos aplicados.

Tabla XV. Valores medios de densidad, porosidad abierta y contenido en agua en saturación antes y después de la consolidación con Nano Estel puro.

Probetas	NANO ESTEL puro			
	Pre Consolidación		Post Consolidación	
	NV1	NV2	NV1	NV2
Densidad roca seca ρ_d (kg/m ³)	2136 ± 3		2135 ± 3	
Porosidad abierta n_0 (%)	21,0 ± 0,1		20,9 ± 0,1	
Contenido en agua en saturación W_s (%)	9,8 ± 0,1		9,8 ± 0,1	

Tabla XVI. Valores medios de densidad, porosidad abierta y contenido en agua en saturación antes y después de la consolidación con Nano Estel diluido 1:1.

Probetas	NANO ESTEL diluido 1:1			
	Pre Consolidación		Post Consolidación	
	NV3	NV4	NV3	NV4
Densidad roca seca ρ_d (kg/m ³)	2132 ± 1		21356 ± 1	
Porosidad abierta n_0 (%)	21,15 ± 0,01		20,92 ± 0,02	
Contenido en agua en saturación W_s (%)	9,92 ± 0,01		9,72 ± 0,01	

Tabla XVII. Valores medios de densidad, porosidad abierta y contenido en agua en saturación antes y después de la consolidación con Tecnadis ZR-110.

Probetas	TECNADIS ZR-110			
	Pre Consolidación		Post Consolidación	
	NV5	NV6	NV5	NV6
Densidad roca seca ρ_d (kg/m ³)	2133,8 ± 2,1		2133,1 ± 0,3	
Porosidad abierta n_0 (%)	21,1 ± 0,1		21,11 ± 0,04	
Contenido en agua en saturación W_s (%)	9,89 ± 0,06		9,90 ± 0,02	

Desorción de agua

Nano Estel puro

Tal y como muestra la figura 43 la cinética de desorción para las probetas tratadas es más lenta. A los 4 días del inicio del ensayo la pérdida de agua comienza a estabilizarse, para acabar con contenidos en agua superiores. La piedra seca más lentamente, llegando a estabilizar por completo a los 9 días.

Las probetas tratadas con el Nano Estel puro presentan un mayor grado de saturación al final del ensayo, reteniendo un mayor contenido en agua (Tabla XVIII).

Tabla XVIII. Contenido en agua $W(t)$ y grado de saturación $S(t)$ para las probetas NV1 y NV2 consolidadas con Nano Estel puro. (1) Capacidad higroscópica: agua retenida en condiciones de equilibrio para un ambiente dado.

Probetas	NANO ESTEL puro			
	Pre Consolidación		Post Consolidación	
	NV1	NV2	NV1	NV2
Contenido en agua a la hora del ensayo “ W_{1h} ”	9,7 ± 0,1		9,7 ± 0,1	
Grado de saturación a la hora del ensayo “ S_{1h} ”	98		99	
Contenido en agua a los dos días “ W_{2d} ”	5,2 ± 0,2		5,80 ± 0,01	
Grado de saturación a los dos días “ S_{2d} ”	51		59	
Contenido en agua a los siete días “ W_{7d} ”	0,77 ± 0,03		1,28 ± 0,01	
Grado de saturación a los siete días “ S_{7d} ”	8		13	
Contenido en agua a los siete días “ W_{9d} ” (1)	0,77 ± 0,03		1,03 ± 0,02	
Grado de saturación a los siete días “ S_{9d} ”	8		10	

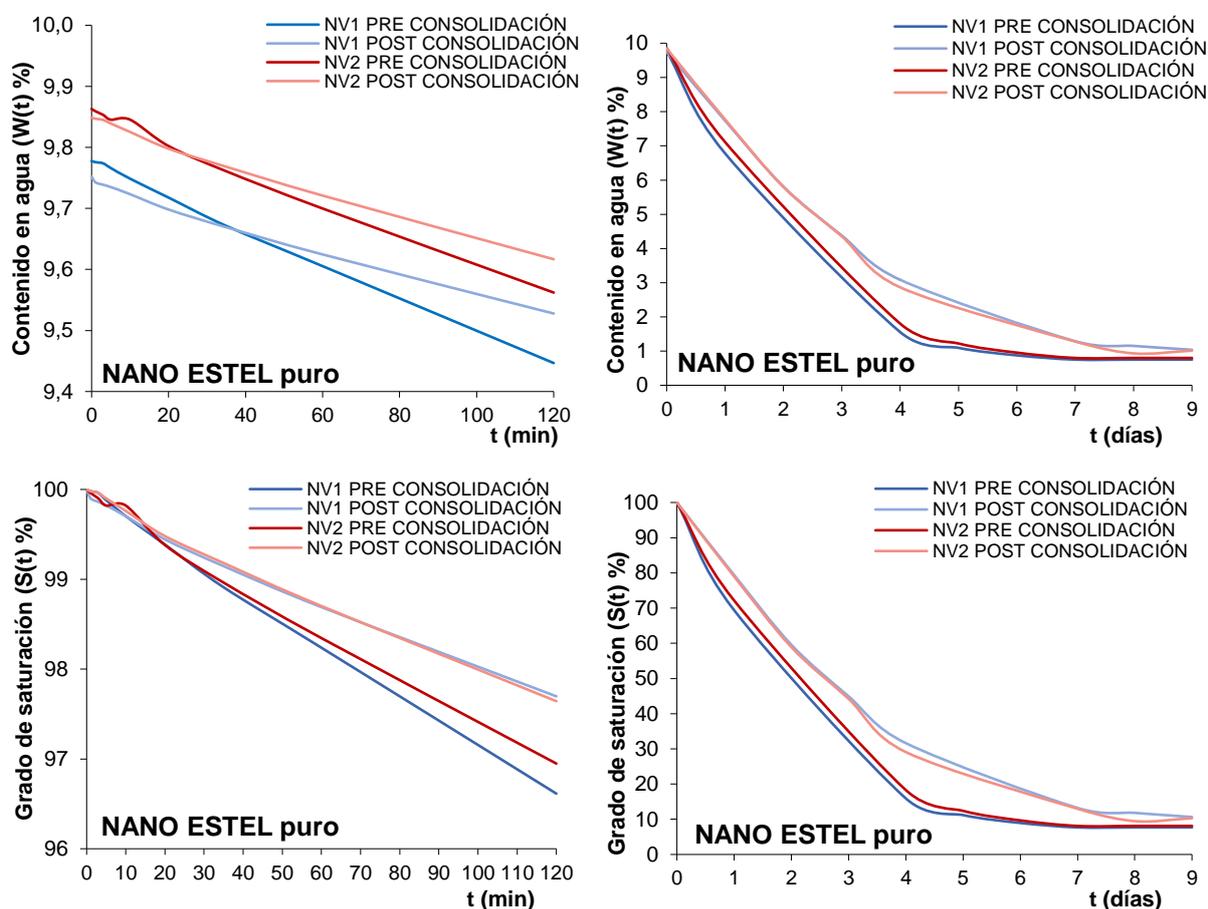


Figura 43. Curvas de desorción de las probetas antes y después del tratamiento con Nano Estel puro. A la izquierda: tramo rápido (dos primeras horas), a la derecha curva completa.

Nano Estel diluido 1:1

Las probetas consolidadas con el Nano Estel diluido 1:1 parten de un menor contenido en agua, sin embargo, el agua se pierde más lentamente durante todo el ensayo para acabar con un contenido en agua superior (Fig. 44). De esta manera, la

pedra tratada presenta una cinética de desorción más lenta y a los 9 días del ensayo retienen una mayor cantidad de agua (Tabla XIX).

Tabla XIX. Contenido en agua $W(t)$ y grado de saturación $S(t)$ para las probetas NV3 y NV4 consolidadas con Nano Estel diluido 1:1. (1) Capacidad higroscópica: agua retenida en condiciones de equilibrio para un ambiente dado.

Probetas	NANO ESTEL diluido 1:1			
	Pre Consolidación		Post Consolidación	
	NV3	NV4	NV3	NV4
Contenido en agua a la hora del ensayo " W_{1h} "	9,723 ± 0,004		9,67 ± 0,01	
Grado de saturación a la hora del ensayo " S_{1h} "	98		99	
Contenido en agua a los dos días " W_{2d} "	5,2 ± 0,1		6,0 ± 0,3	
Grado de saturación a los dos días " S_{2d} "	51		61	
Contenido en agua a los siete días " W_{7d} "	0,799 ± 0,002		1,36 ± 0,04	
Grado de saturación a los siete días " S_{7d} "	8		14	
Contenido en agua a los siete días " W_{9d} " (1)	0,799 ± 0,002		1,09 ± 0,02	
Grado de saturación a los siete días " S_{9d} "	8		11	

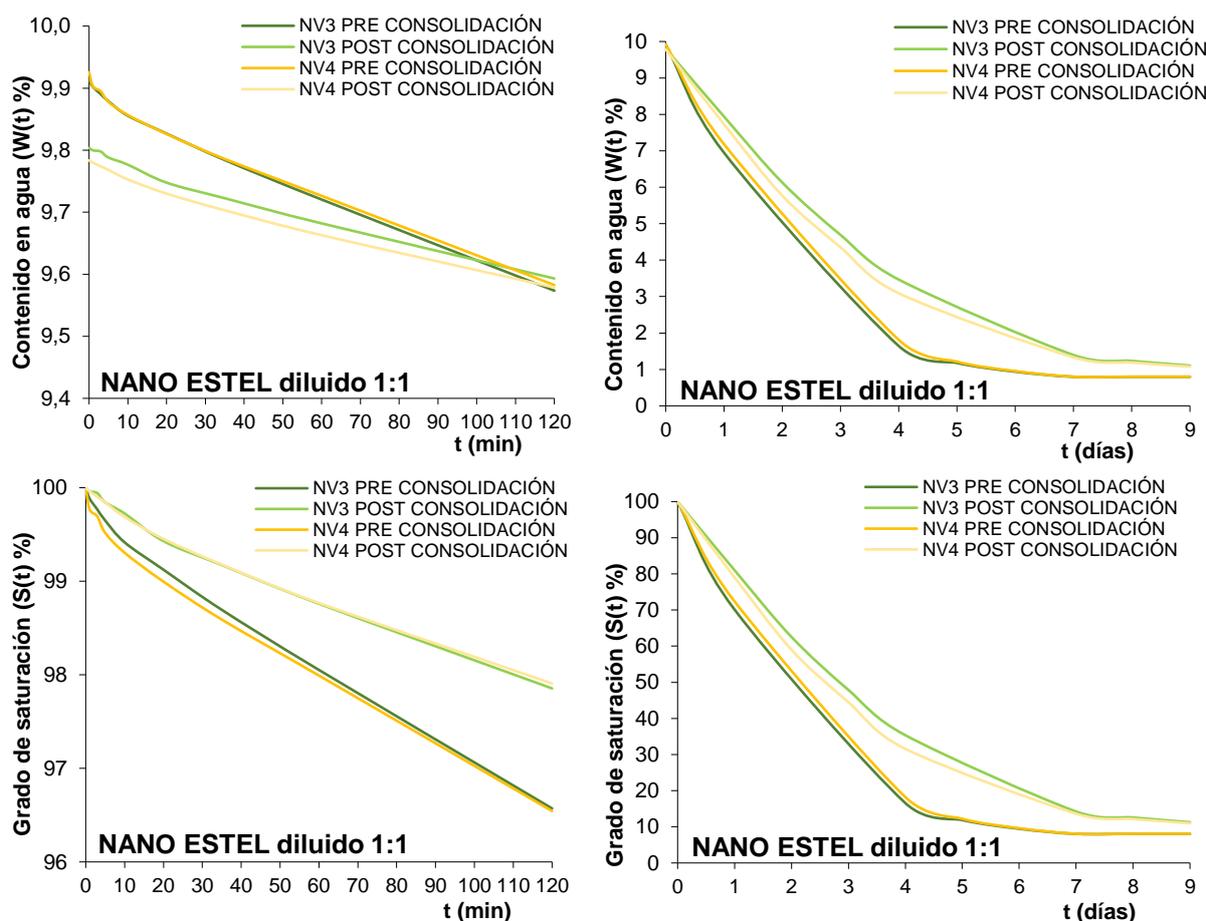


Figura 44. Curvas de desorción de las probetas antes y después del tratamiento con Nano Estel diluido 1:1. A la izquierda: tramo rápido (dos primeras horas), a la derecha curva completa.

Tecnadis ZR-110

En el caso de las probetas consolidadas con Tecnadis ZR-110 ocurre igual que para los tratamientos anteriores. Las muestras tratadas secan más lentamente, pero de los tres consolidantes es el que provoca un menor aumento en la retención de agua al final del ensayo (Fig. 45; Tabla XX).

Tabla XX. Contenido en agua $W(t)$ y grado de saturación $S(t)$ para las probetas NV5 y NV6 consolidadas con Tecnadis ZR-110. (1) Capacidad higroscópica: agua retenida en condiciones de equilibrio para un ambiente dado.

Probetas	TECNADIS ZR-100			
	Pre Consolidación		Post Consolidación	
	NV5	NV6	NV5	NV6
Contenido en agua a la hora del ensayo “ W_{1h} ”	9,74 ± 0,04		9,77 ± 0,02	
Grado de saturación a la hora del ensayo “ S_{1h} ”	98		99	
Contenido en agua a los dos días “ W_{2d} ”	5,5 ± 0,3		5,7 ± 0,2	
Grado de saturación a los dos días “ S_{2d} ”	55		58	
Contenido en agua a los siete días “ W_{7d} ”	0,81 ± 0,04		1,21 ± 0,03	
Grado de saturación a los siete días “ S_{7d} ”	8		12	
Contenido en agua a los siete días “ W_{9d} ” (1)	0,81 ± 0,04		0,96 ± 0,01	
Grado de saturación a los siete días “ S_{9d} ”	8		10	

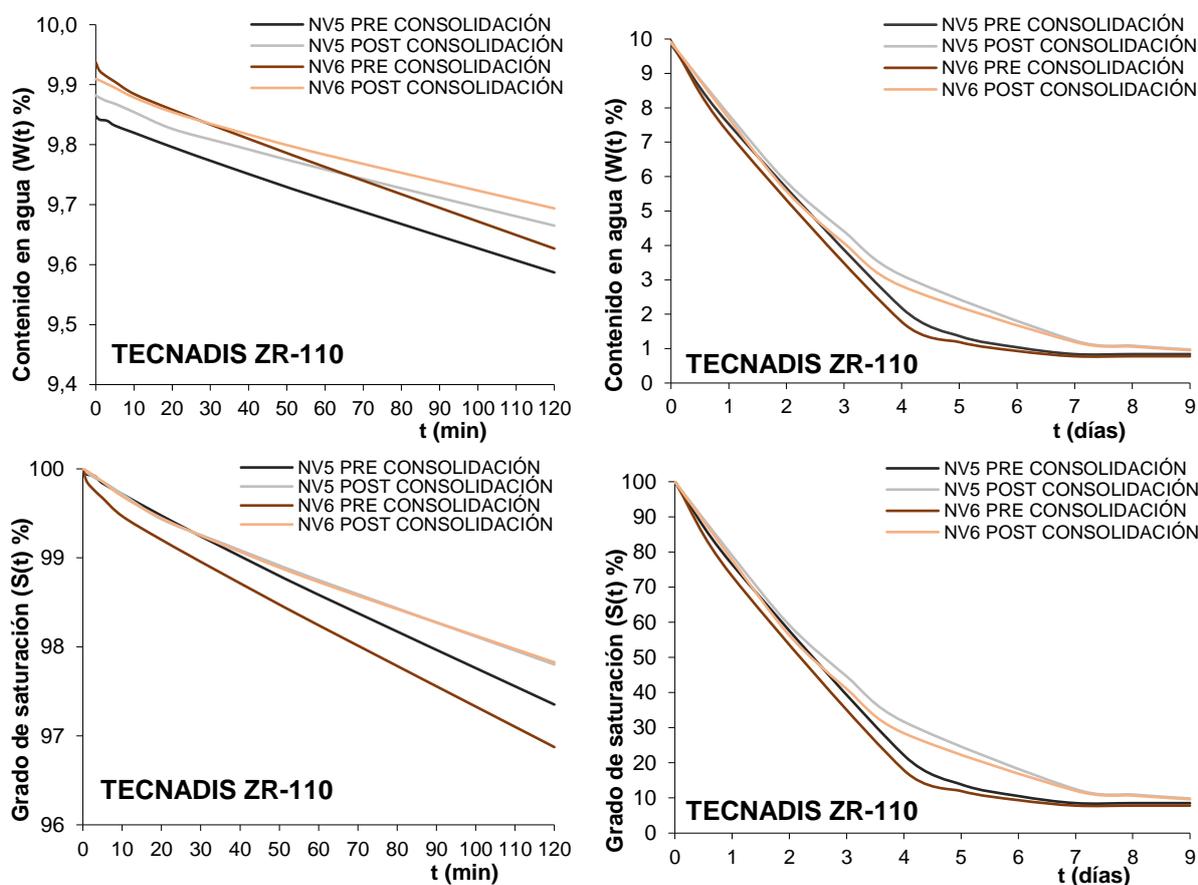


Figura 45. Curvas de desorción de las probetas antes y después del tratamiento con Tecnadis ZR-110. A la izquierda: tramo rápido (dos primeras horas), a la derecha curva completa.

En general todos los tratamientos provocan que la roca seque más lentamente y retenga más agua, esto se debe a los cambios producidos en la porosidad, de manera que, al crearse poros con menor radio de acceso, el agua se evapora con mayor dificultad (Fig.46).

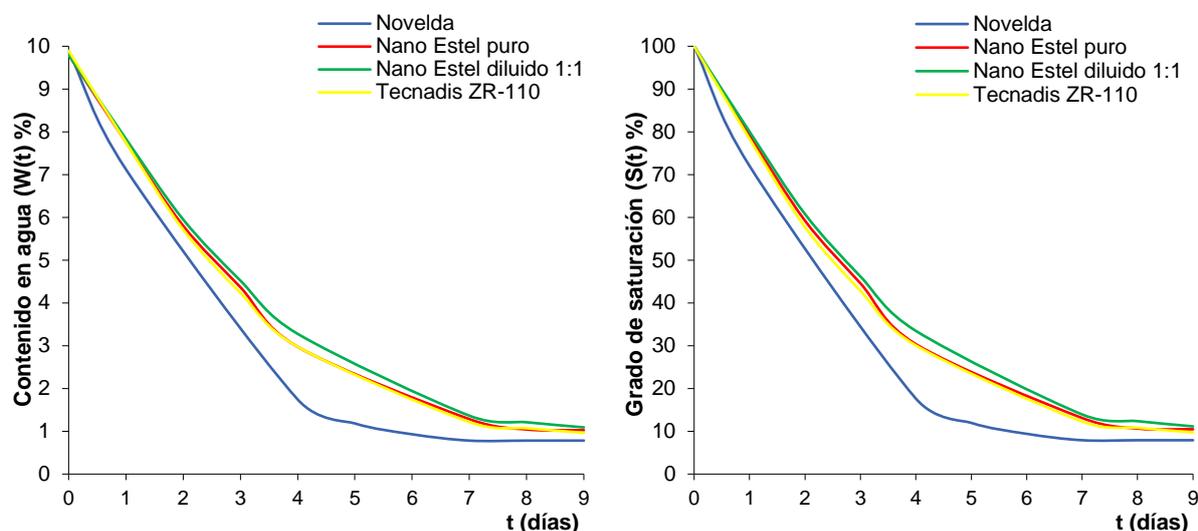


Figura 46. Curvas de desorción para la Piedra de Novelda antes y después de los tres tratamientos.

Permeabilidad al vapor de agua

Tras la aplicación de los tratamientos, el comportamiento de la piedra de Novelda durante el ensayo de permeabilidad al vapor no se ve negativamente afectado, los coeficientes de permeabilidad al vapor se mantienen o aumentan ligeramente (Tabla XXI; Figs. 47, 48, 49).

Tabla XXI. Promedio de los resultados obtenidos en el ensayo de permeabilidad al vapor de agua antes y después de la consolidación.

Probetas	NANO ESTEL puro					
	Pre Consolidación			Post Consolidación		
	A	B	C	A	B	C
Coeficiente de permeabilidad "K _v 20°C" (g/m ² x24h)	207 ± 20			215 ± 25		
Probetas	NANO ESTEL diluido 1:1					
	Pre Consolidación			Post Consolidación		
	D	E	F	D	E	F
Coeficiente de permeabilidad "K _v 20°C" (g/m ² x24h)	199 ± 10			212 ± 13		
Probetas	TECNADIS ZR-110					
	Pre Consolidación			Post Consolidación		
	G	H	I	G	H	I
Coeficiente de permeabilidad "K _v 20°C" (g/m ² x24h)	200 ± 5			206 ± 7		

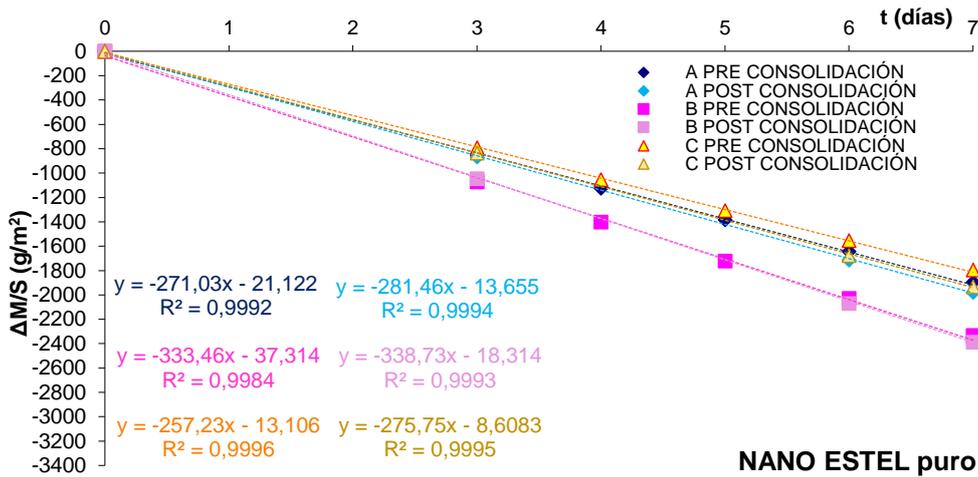


Figura 47. Gráfico comparativo pre-post consolidación de incremento de masa/superficie frente al tiempo para el ensayo de permeabilidad al vapor de agua. Probetas A, B y C consolidadas con Nano Estel puro.

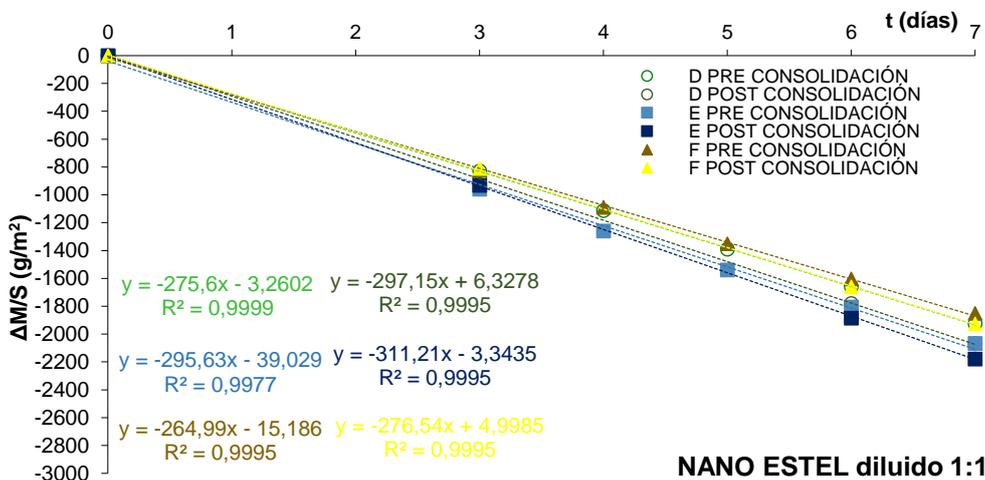


Figura 48. Gráfico comparativo pre-post consolidación de incremento de masa/superficie frente al tiempo para el ensayo de permeabilidad al vapor de agua. Probetas D, E y F consolidadas con Nano Estel diluido 1:1.

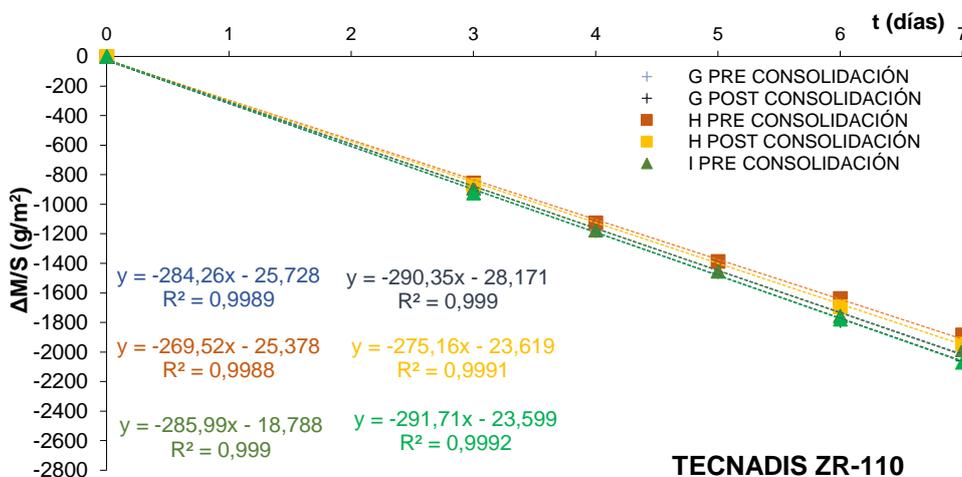


Figura 49. Gráfico comparativo pre-post consolidación de incremento de masa/superficie frente al tiempo para el ensayo de permeabilidad al vapor de agua. Probetas G, H e I consolidadas con Tecnadis ZR-110.

3.2.5 SEM+EDX

Las distintas morfologías y texturas observadas en las superficies de exposición a los productos se muestran a continuación, comparadas con la Piedra de Novelda sin tratar (Fig.50a-b).

El consolidante Nano Estel puro crea una película sobre la superficie de la laja, que se microfractura siguiendo un patrón más o menos hexagonal, cubriéndola casi por completo.

El Nano Estel diluido 1:1 polimeriza creando parches con el mismo tipo de microcraquelado que el producto puro, pero dejando más zonas expuestas donde se observa la piedra sin tratamiento, de lo cual se deduce que su distribución sobre la superficie de Novelda es más heterogénea.

El Tecnadis ZR-110 aparece como una película irregular sobre la superficie que deja zonas aparentemente sin consolidante. La fracturación es similar a la del Nano Estel. Además, se observan las fisuras originadas durante la consolidación, con longitudes en torno a los 4 mm y aperturas entre 0,1-0,3 mm, que aparecen sin rellenar (Fig. 51).

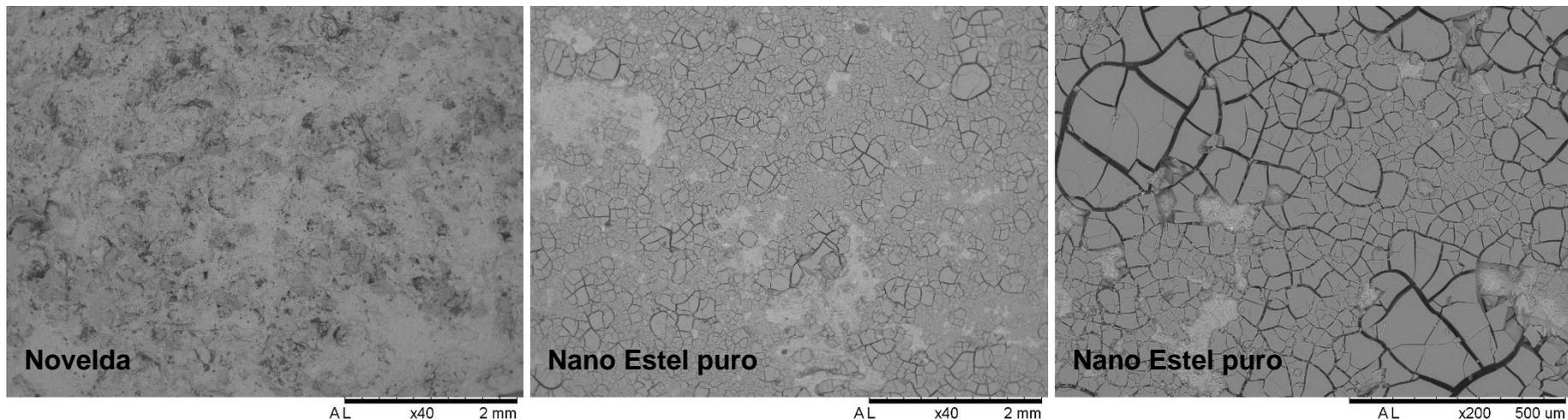


Figura 50a. Morfología del consolidante nanoparticulado sobre la superficie de exposición al producto en la laja C (Nano Estel puro).

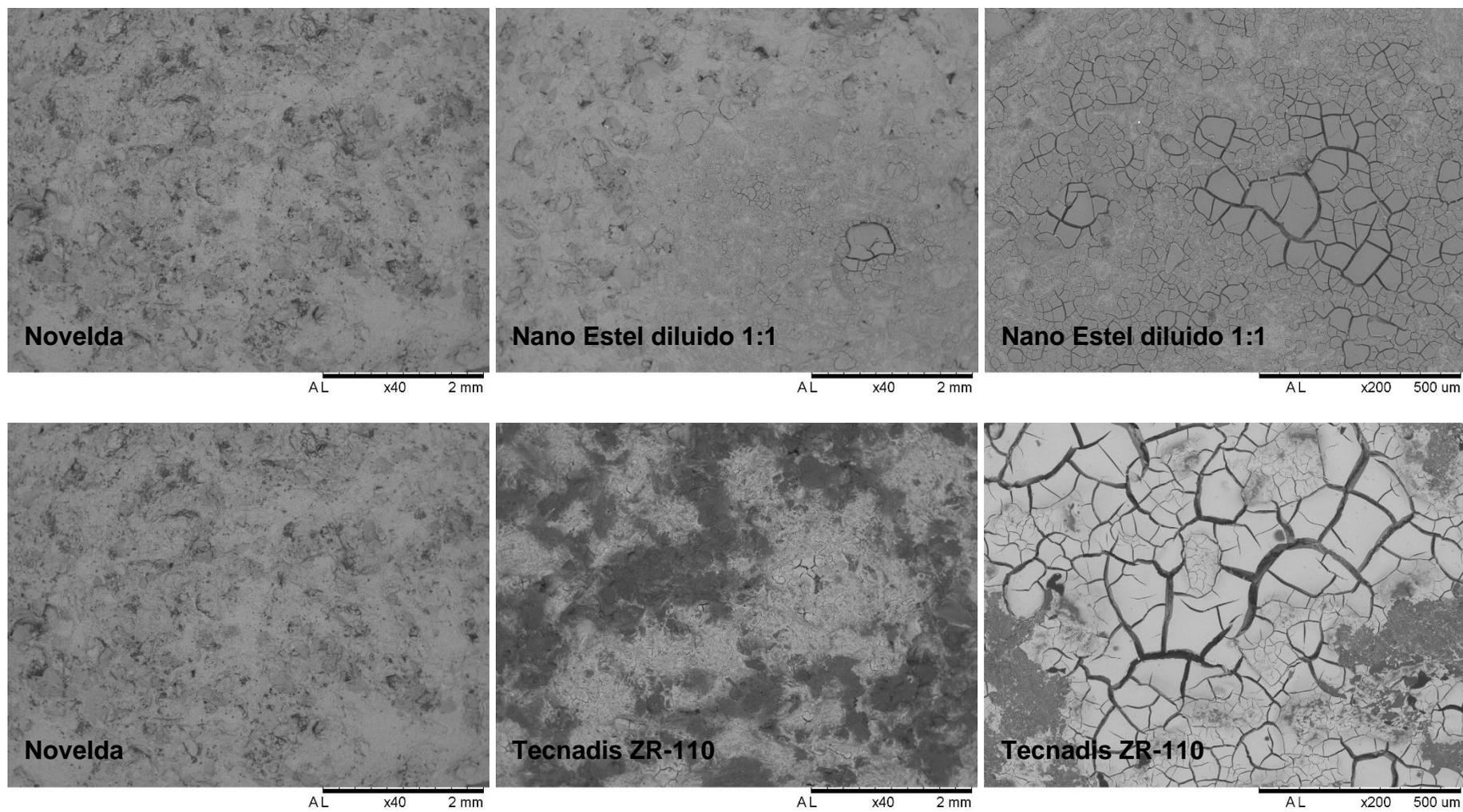


Figura 50b. Morfología de los consolidantes nanoparticulados sobre la superficie de exposición al producto en las lajas F (Nano Estel diluido 1:1) e I (Tecnadis ZR-110).

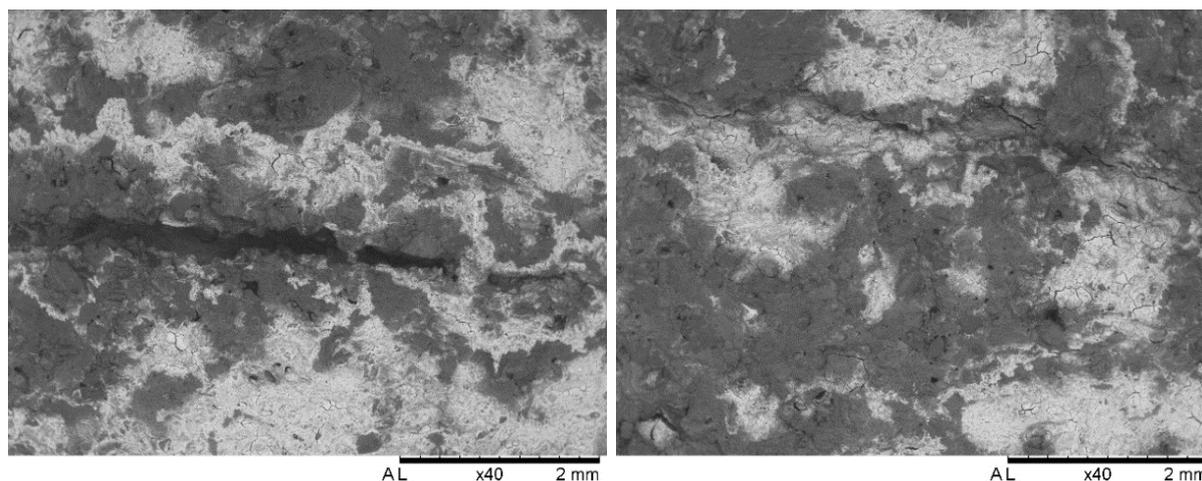


Figura 51. Fracturas causadas en la consolidación de la laja I con el Tecnadis ZR-110.

Puesto que los tratamientos afectan a la microporosidad de la Piedra de Novelda no se han podido localizar en el interior de las probetas debido a la limitación en la resolución espacial del equipo usado, sin embargo, para el Nano Estel diluido 1:1 y el Tecnadis ZR-110 encontramos una mayor concentración de los productos en la base de las muestras, lo cual es fácilmente reconocible al SEM.

El estudio de los poros de mayor tamaño cercanos a la superficie de aplicación del Nano Estel diluido 1:1, muestra la presencia del consolidante relleno y cubriendo los poros (Fig. 52a-b). El tratamiento aparece con una textura vítrea similar a la fractura concoidea que presenta la obsidiana.

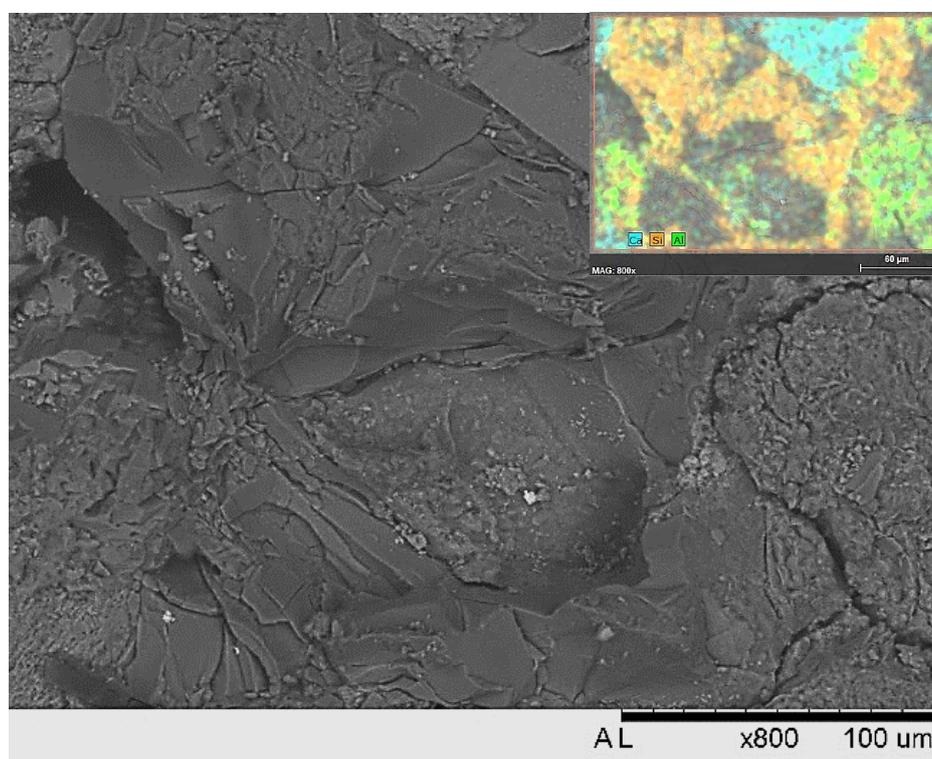


Figura 52a. Micrografía en detalle de un poro relleno de Nano Estel diluido 1:1 en la laja F. Se muestra el mapeo elemental con la calcita, el silicio y el aluminio.

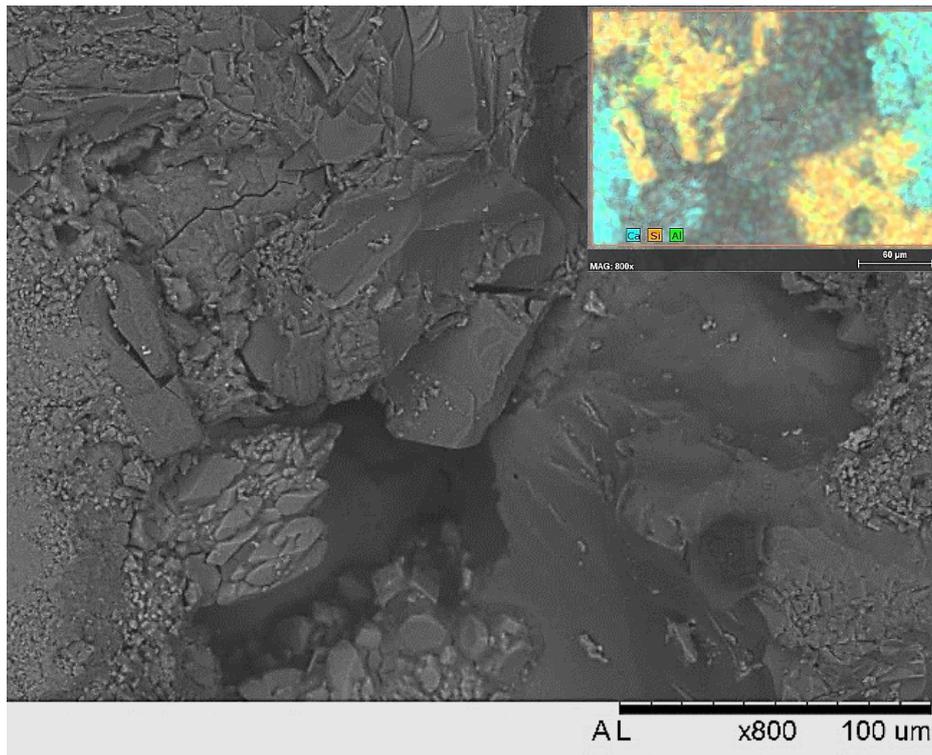


Figura 52b. Micrografía en detalle de un poro relleno de Nano Estel diluido 1:1 en la laja F. Se muestra el mapeo elemental con la calcita, el silicio y el aluminio.

El Tecnadis ZR-110 aparece en la base de la probeta creando una película sobre el cemento y poros. No se trata de una película continua, sino que aparece craquelada y distribuida de forma discontinua (Fig. 53a-b).

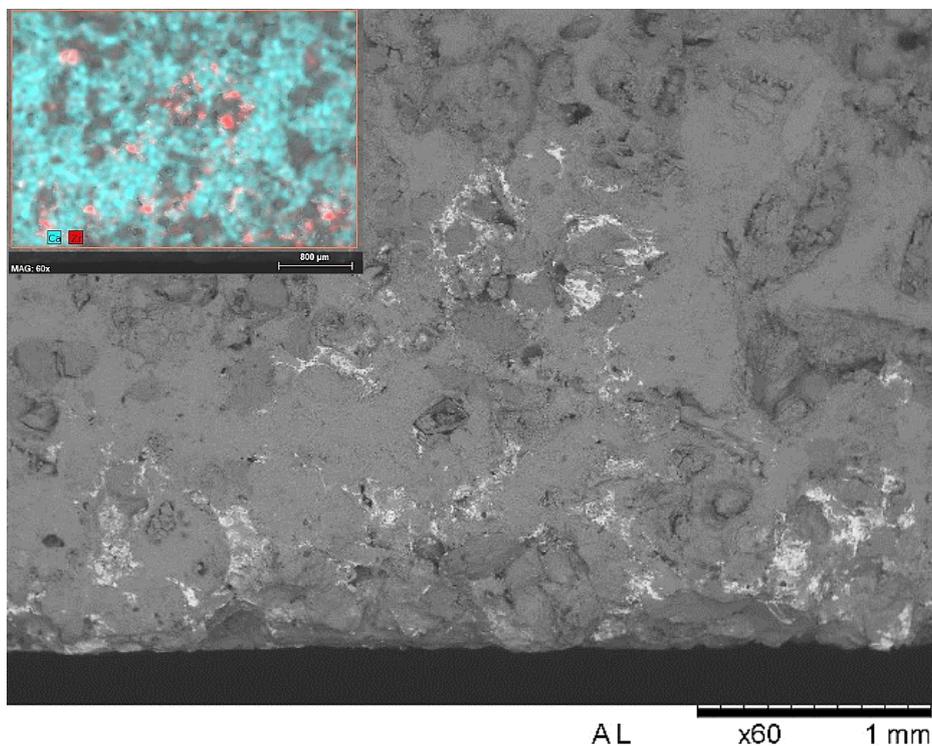


Figura 53a. Micrografía general de la sección longitudinal de la probeta I consolidada con Tecnadis ZR-110. Se muestra el mapeo elemental con el zircón y la calcita.

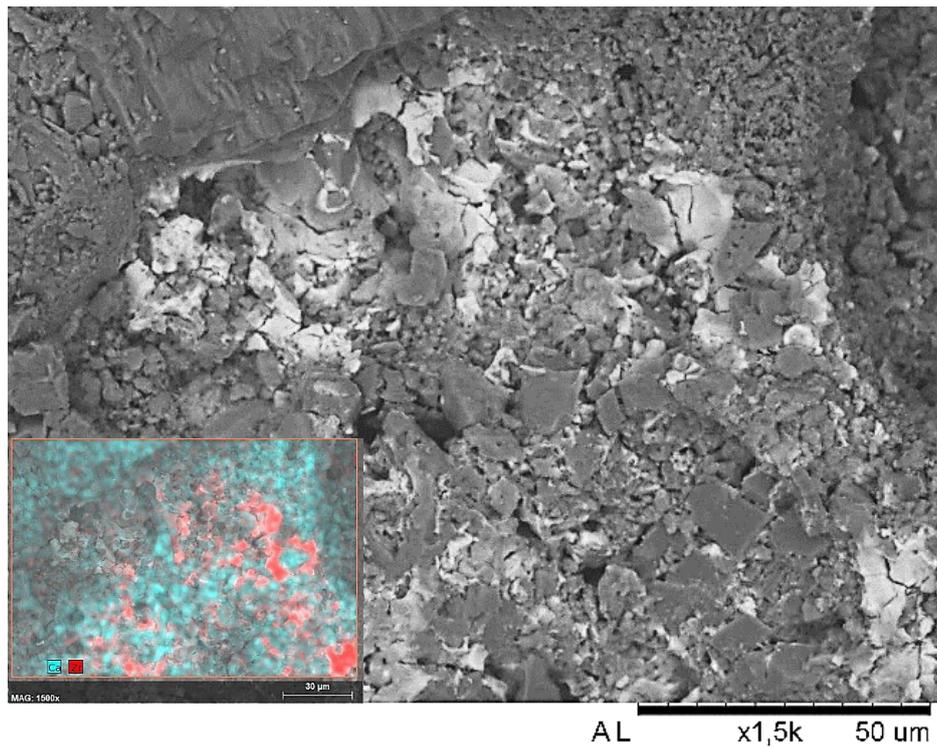
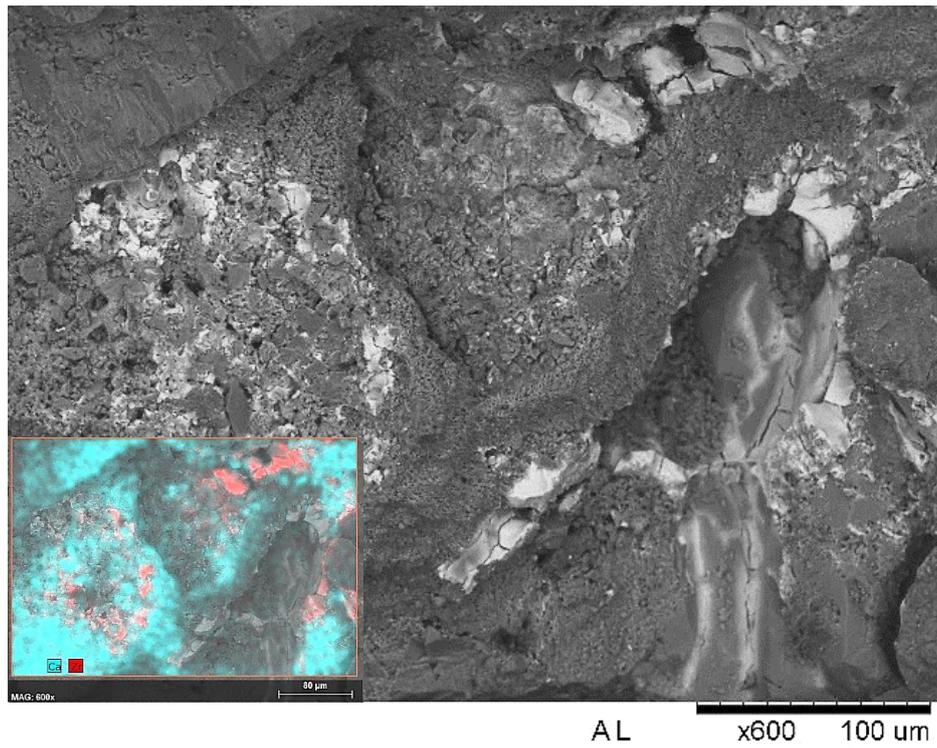


Figura 53b. Micrográficas en detalle de la sección longitudinal de la probeta I consolidada con Tecadis ZR-110. Se muestran los mapeos elementales con el zircón y la calcita.

3.2.6 *Discusión*

Una vez analizados todos los resultados se comprueba que los tratamientos consolidantes polimerizan en el interior de la piedra de Novelda, alcanzando profundidades máximas de 1,5-3 cm.

Todos los tratamientos son eficaces en los primeros centímetros de la base de las probetas, correspondiente a la zona de aplicación del tratamiento. Con el Nano Estel puro y diluido 1:1, el efecto consolidante se registra hasta los 1,5-3 cm, mientras que el Tecnadis ZR-110 se acumula en la base de la probeta, con profundidades de penetración en torno a los 1,5 cm. Sin embargo, debido a la menor viscosidad del Nano Estel diluido 1:1 y del Tecnadis ZR-110 se produce una mayor concentración de estos productos en la base.

La microporosidad de la Piedra de Novelda se ve alterada por los tres tratamientos condicionando así su comportamiento frente a la desorción, que resulta en una cinética más lenta y con mayor retención de agua ($S_{9d} = 10-11\%$). Por otro lado, la permeabilidad al vapor de agua se mantiene o aumenta ligeramente respecto de la piedra sin tratar ($K_v = 206-215 \text{ g/m}^2 \times 24\text{h}$), esto se debe a que el agua en forma vapor se mueve a través de los poros mayores de $7,5 \mu\text{m}$, los cuales no se ven afectados por la consolidación. Por último, la porosidad abierta al agua ($n_0 = 21\%$) y el contenido en agua ($W_s = 10\%$) se mantienen.

Los cambios introducidos por los nanoconsolidantes son ligeros por lo que es necesario investigar si son suficientes para aumentar la durabilidad de la piedra de Novelda. Debido a que la consolidación es efectiva únicamente en los primeros centímetros, se espera encontrar diferencias de comportamiento entre las bases y el resto de las probetas en los ensayos de durabilidad.

3.3 Durabilidad de la Piedra de Novelda

3.3.1 Cristalización de Sales

El ensayo de cristalización de sales supuso una gran pérdida de material en las probetas. En el segundo ciclo se produjo un aumento de peso, debido a la cristalización de sales en el interior de la piedra, y en el tercero, las probetas sufrieron grandes daños, lo que originó la finalización del ensayo. Como muestra la tabla XXII, la probeta NV2, consolidada con Nano Estel puro, presenta la mayor pérdida de peso del 31% y la NV4, tratada con Tecnadis ZR-110, la menor con un valor medio del 6%.

Tabla XXII. Ganancia/Pérdida de peso (%) para el ensayo de cristalización de sales.

CRISTALIZACIÓN DE SALES				
Ganancia/Pérdida de Peso (%)	NV2 Nano Estel puro	NV4 Nano Estel diluido 1:1	NV6 Tecnadis ZR-110	NV8 Blanco
Δ Peso Ciclo 2	2	2	1	1
Δ Peso Ciclo 3	-31	-7	-6	-19

Debido a la agresividad del ensayo todas las probetas sufrieron grandes deterioros por lo que no fue posible realizar el estudio de ultrasonidos posterior al ensayo, sin embargo, se han podido realizar observaciones visuales que han permitido conocer cómo afectan las sales a cada probeta (Figs.54-58).

Probeta NV2 Nano Estel puro. Sufrió pérdida de material por todas sus caras, perdiendo 0,5 cm. de largo y 0,1 cm de ancho en algunas partes. La rotura se produjo en forma de desplazaciones, de manera que lajas enteras de material se desprendieron dejando el interior de la piedra al descubierto en algunas secciones. Presenta fisuras con aperturas de 0,1-0,5 cm.

Probeta NV4 Nano Estel diluido 1:1. La base de la probeta tuvo un comportamiento más resistente y solo sufrió desplazación en una de sus caras perdiendo 0,5 cm, mientras que la parte superior aparece fisurada con aperturas entre 0,1-0,8 cm. Estas fracturas se propagan a través de las caras provocando que la sección completa se separe del resto de la probeta, quedando dividida en dos trozos.

Probeta NV6 Tecnadis ZR-110. Es la probeta que mejor conserva su estructura inicial, no sufre ninguna desplazación, pero encontramos fisuras con aperturas alrededor de 0,1 cm, siendo más numerosas en la parte superior de la probeta.

Probeta NV8 blanco. Se observa una gran pérdida de material que supone 1,5 cm menos de largo. Presenta fracturas que atraviesan varias caras con aperturas entre 0,1-0,6 cm y forman placas de material paralelas al eje largo de la probeta, las cuales no llegaron a desprenderse, pero dejaron un núcleo de piedra en el centro.

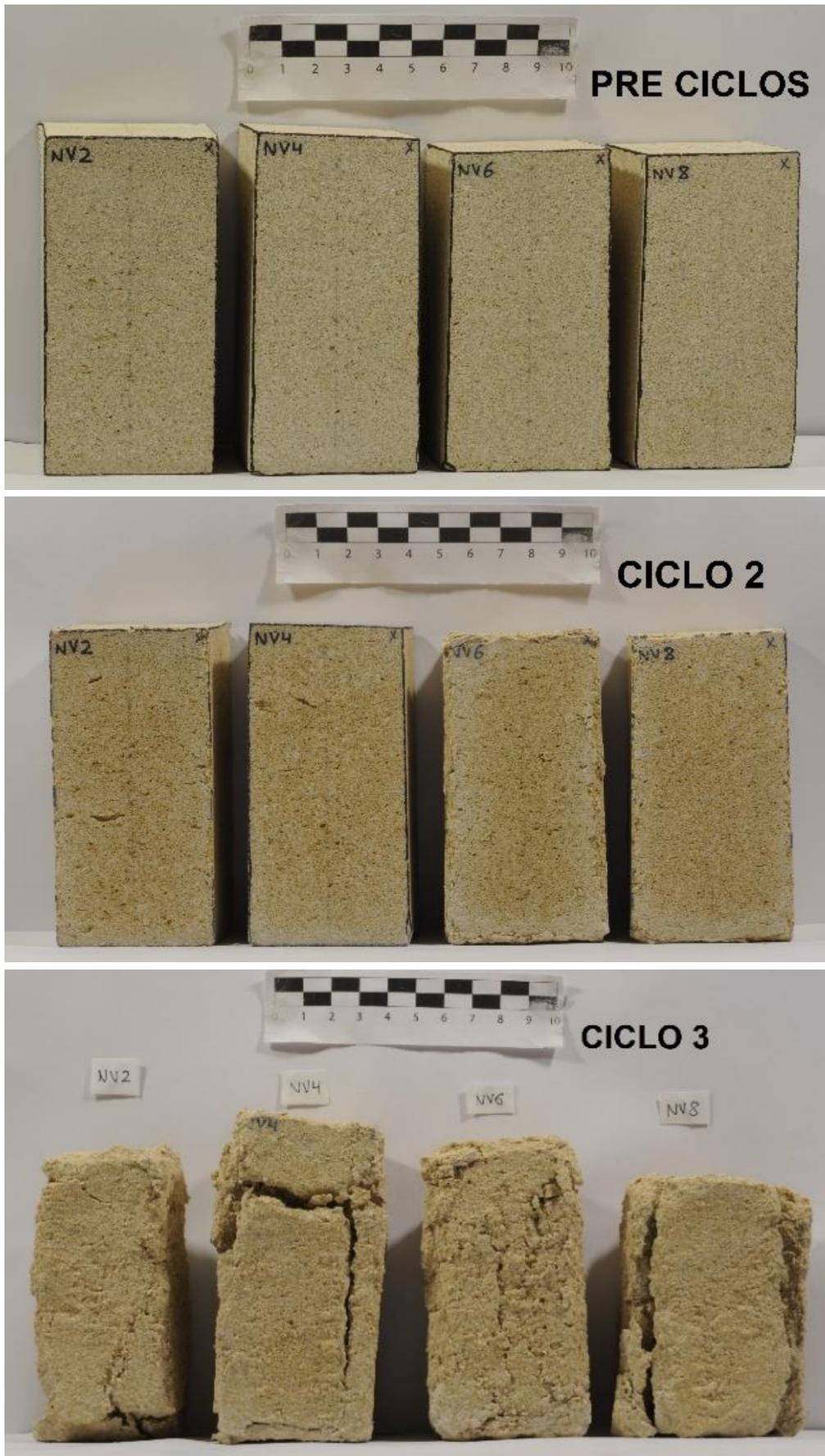


Figura 54. Vista frontal de las probetas NV2 (Nano Estel puro), NV4 (Nano Estel diluido 1:1), NV6 (Tecnadis ZR-110) y NV8 (Blanco) para el ensayo de cristalización de sales.



Figura 55. Vista lateral: caras x e y de las probetas NV2 (Nano Estel puro), NV4 (Nano Estel diluido 1:1), NV6 (Tecnadis ZR-110) y NV8 (Blanco) para el ensayo de cristalización de sales.

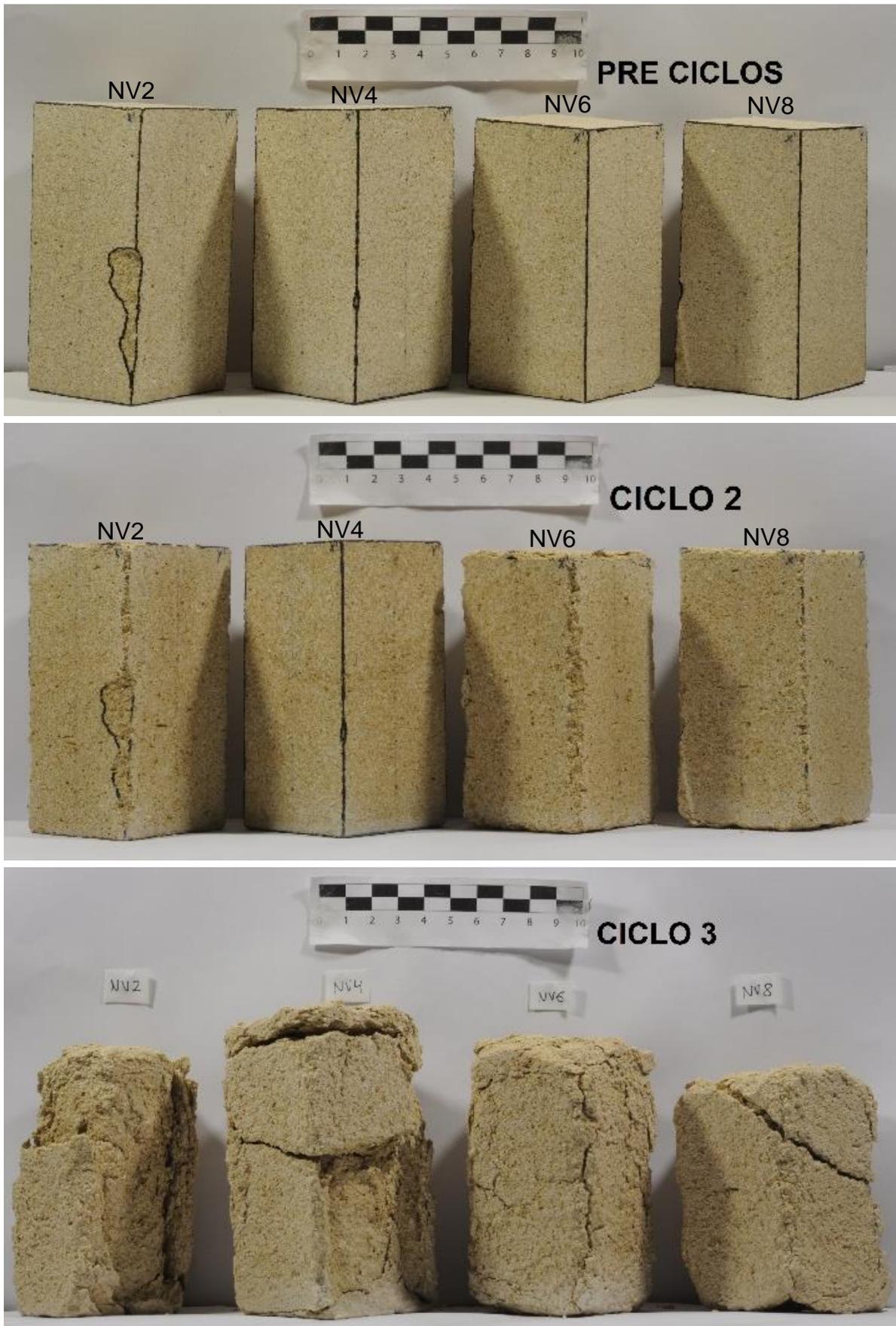


Figura 56. Vista lateral: caras x' e y' de las probetas NV2 (Nano Estel puro), NV4 (Nano Estel diluido 1:1), NV6 (Tecnadis ZR-110) y NV8 (Blanco) para el ensayo de cristalización de sales.

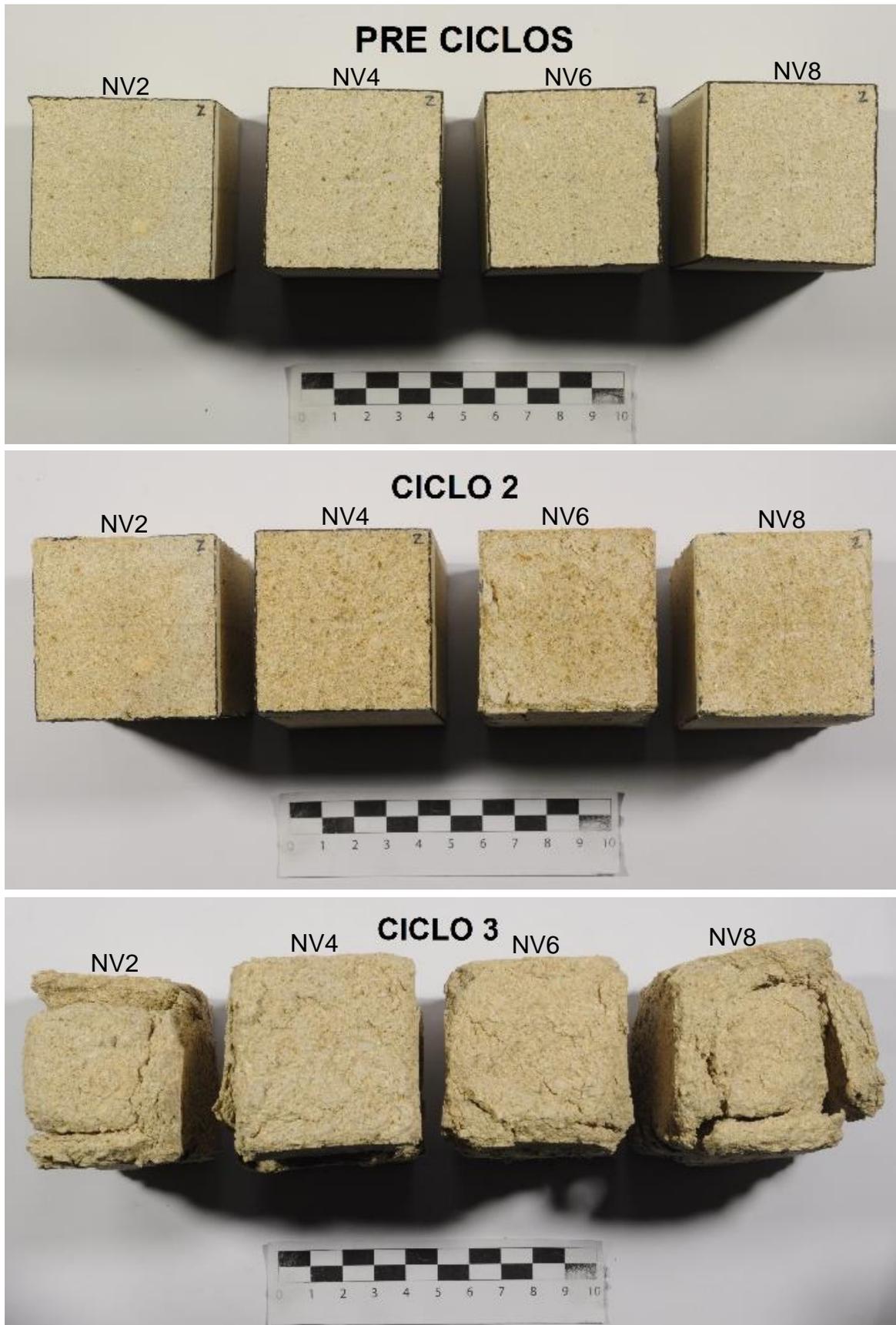


Figura 57. Vista superior: cara z de las probetas NV2 (Nano Estel puro), NV4 (Nano Estel diluido 1:1), NV6 (Tecnadis ZR-110) y NV8 (Blanco) para el ensayo de cristalización de sales.

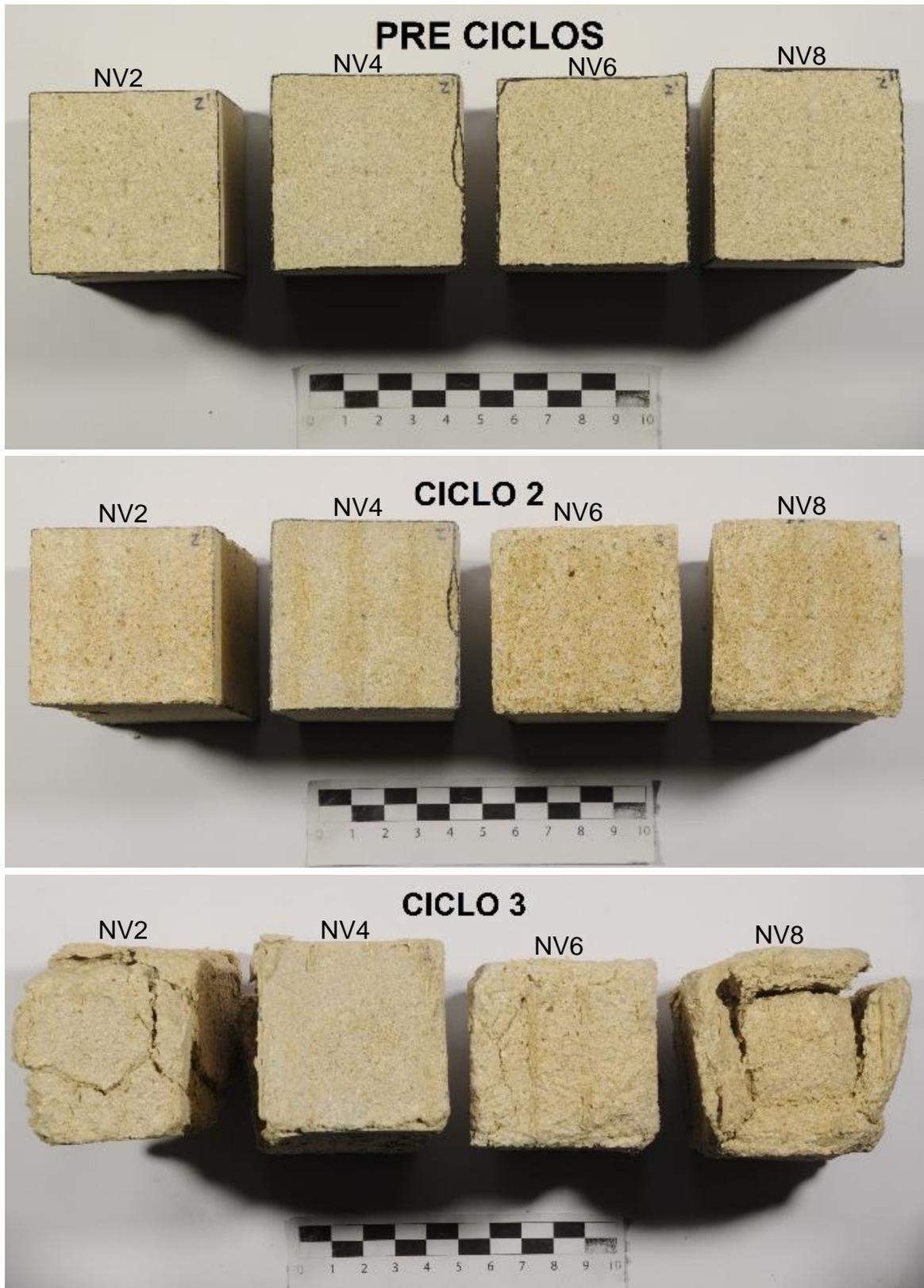


Figura 58. Vista superior: cara z' de las probetas NV2 (Nano Estel puro), NV4 (Nano Estel diluido 1:1), NV6 (Tecnadis ZR-110) y NV8 (Blanco) para el ensayo de cristalización de sales.

En cuanto al color general de las probetas, todas sufren cambios de color extremos debido a la cristalización de las sales, que generen coloraciones blanquecinas (Tabla XXIII, Fig. 59).

Tabla XXIII. Correspondencia entre las diferencias de color ΔE^* y la escala de grises dada por la norma UNE-EN ISO 105-A05: 1998 para el ensayo de cristalización de sales.

Consolidante	Post Consolidación			Post Cristalización de Sales		
	ΔE^*	GSc	Cambios al ojo humano	ΔE^*	GSc	Cambios al ojo humano
BLANCO			-	46	1	Extremo
NANO ESTEL puro	1	4,5	Límite	42	1	Extremo
NANO ESTEL diluido 1:1	7,7	2	Acusado	34	1	Extremo
TECNADIS ZR-110	2	4	Muy ligero	62	1	Extremo

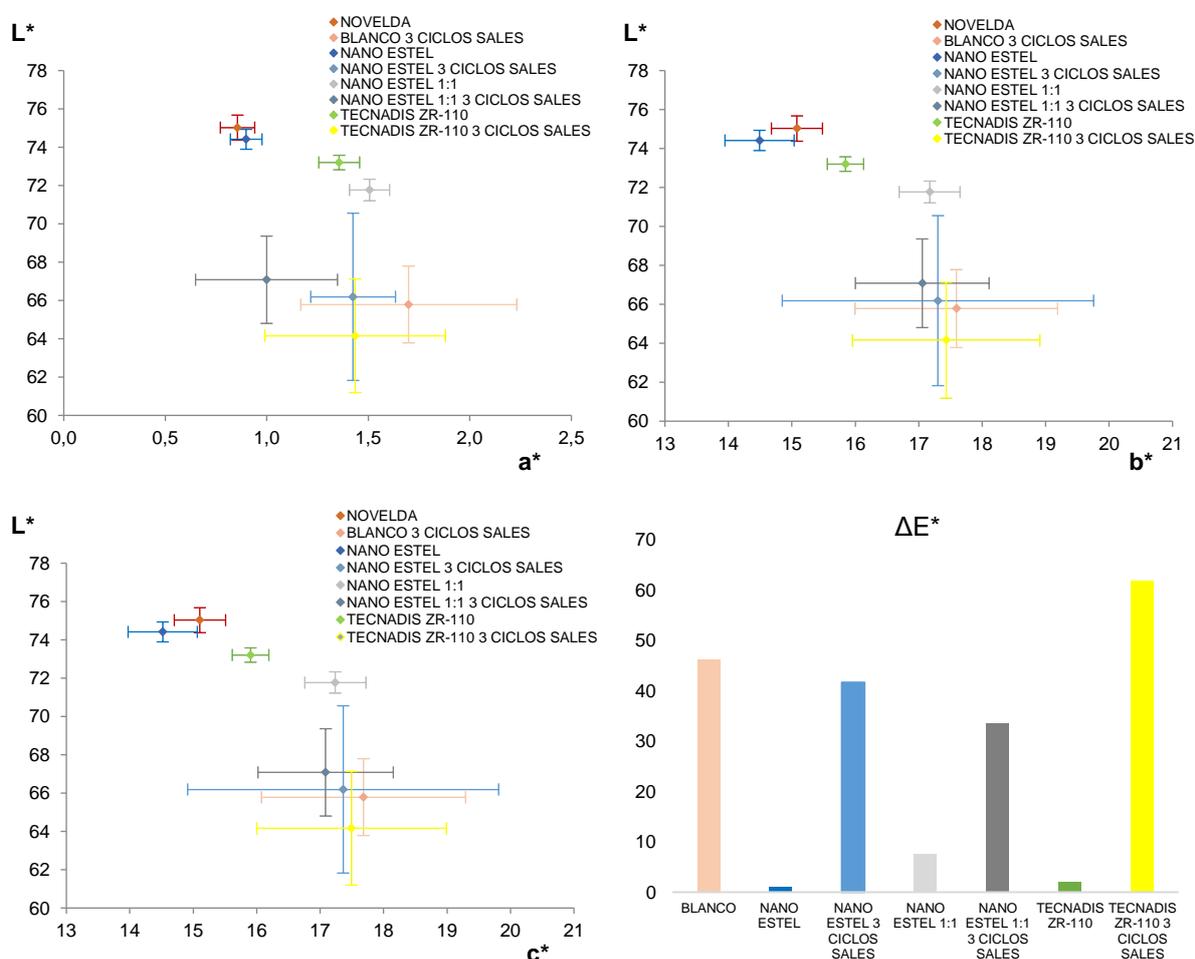


Figura 59. Variación de los parámetros colorímetros L frente a a^* , b^* y c^* para el ensayo de cristalización de sales. Se muestra la media y las desviaciones correspondientes. Abajo a la derecha el histograma de la diferencia de color ΔE^* .

3.3.2 Hielo-Deshielo

El ensayo de hielo-deshielo constituyó 20 ciclos⁵ que provocaron pérdidas de peso muy leves (Tabla XXIV) y picados superficiales, debido al lavado de arcillas y a la pérdida de granos y cemento en zonas puntuales (Fig.60a-b).

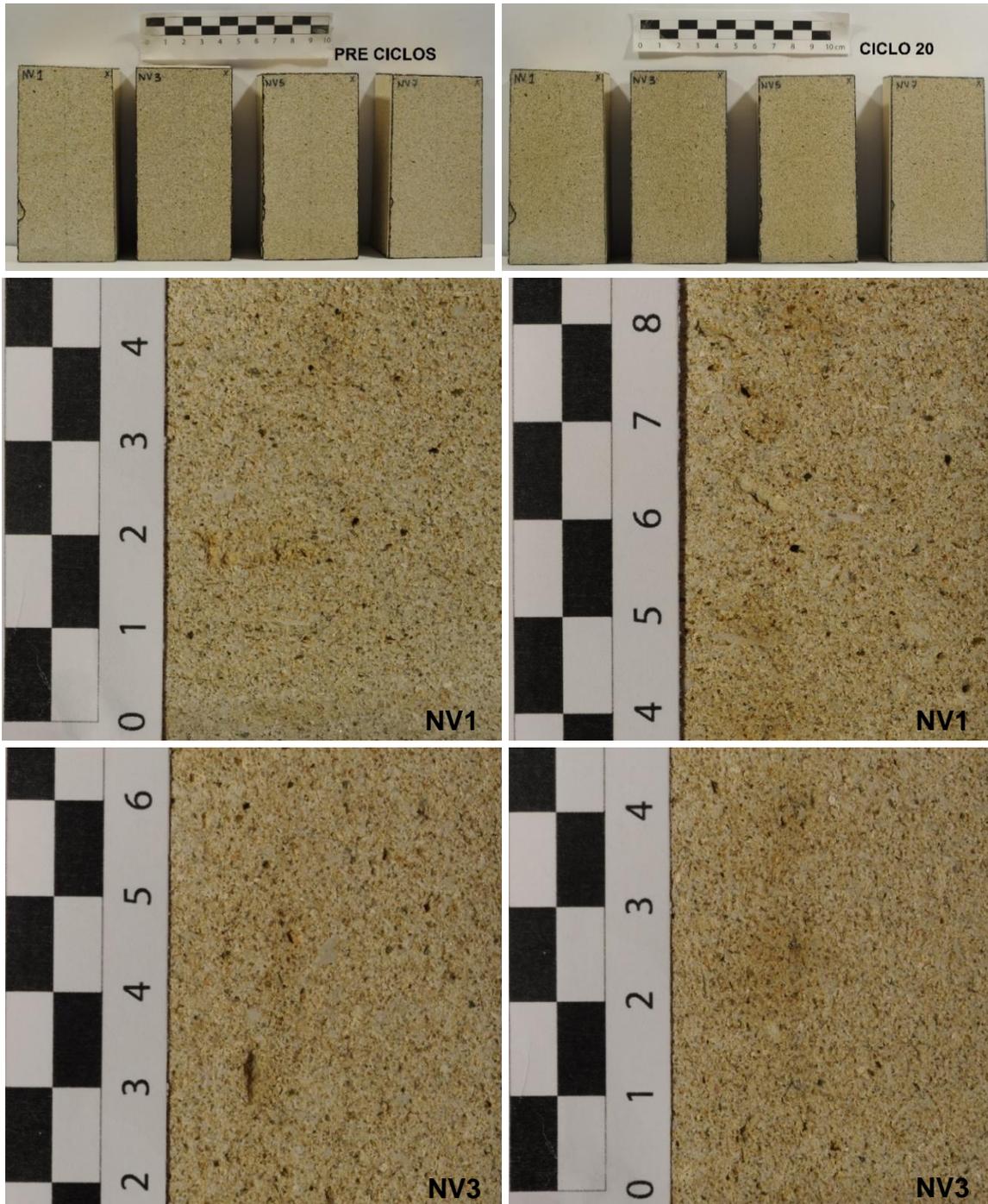


Figura 60a. Arriba, fotografías generales antes del ensayo, y a los 20 ciclos. Debajo, detalle de las superficies a los 20 ciclos. Probetas NV1 (Nano Estel puro) y NV3 (Nano Estel diluido 1:1).

⁵ El desarrollo del ensayo de hielo-deshielo se vio afectado por el estado de alarma ocasionado por la crisis sanitaria del coronavirus.

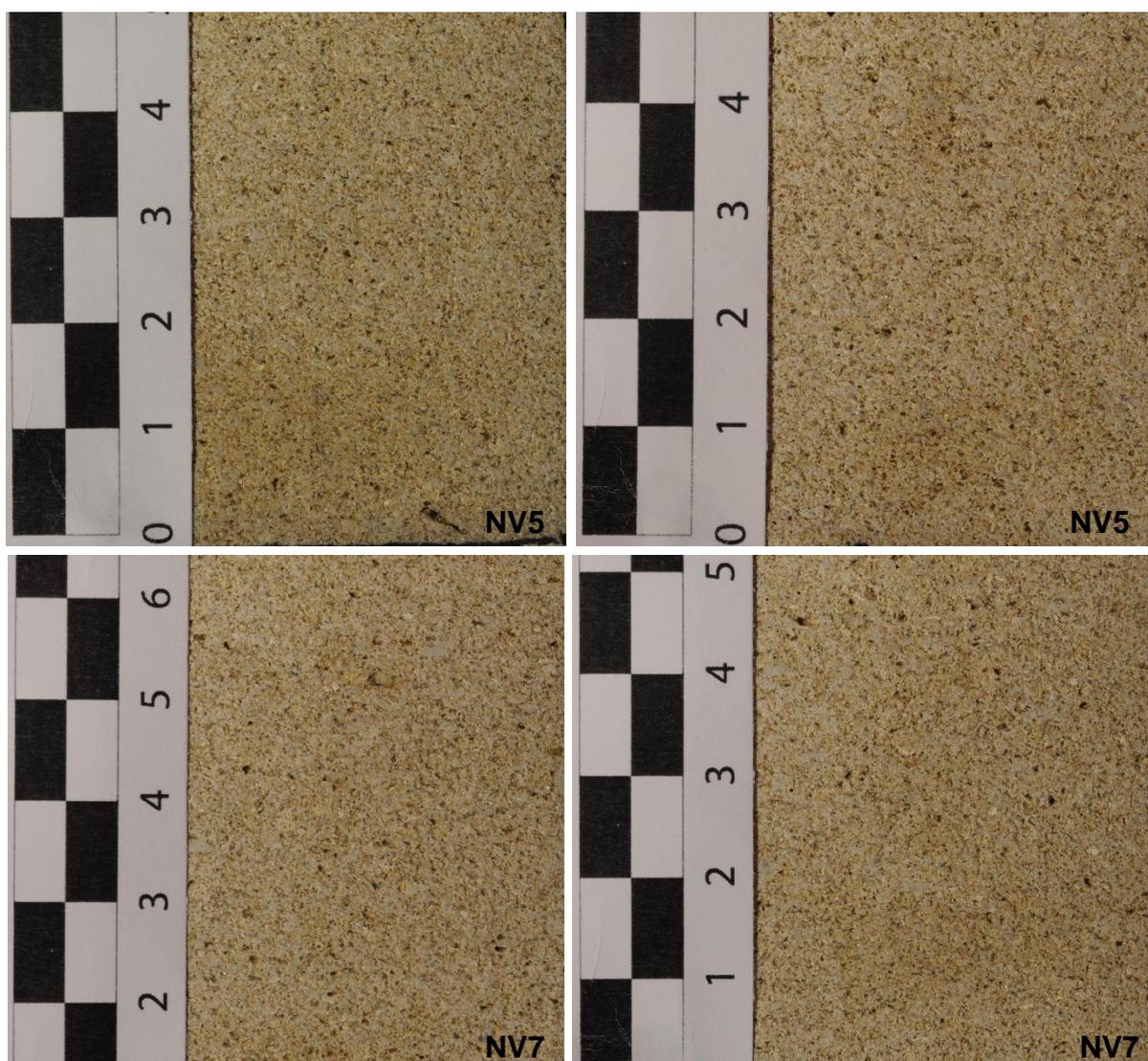


Figura 60b. Detalle de las superficies a los 20 ciclos. Probetas NV5 (Tecnadis ZR-110) y NV7 (Blanco).

Tabla XXIV. Pérdida de peso (%) para el ensayo de hielo-deshielo.

HIELO-DESHIELO				
Pérdida de Peso (%)	NV1 Nano Estel puro	NV3 Nano Estel diluido 1:1	NV5 Tecnadis ZR-110	NV7 Blanco
Δ Peso Ciclo 20	0,1	0,07	0,08	0,07

Del estudio de ultrasonidos se observa el daño interno sufrido por las probetas debido a la acción del hielo. En general, el comportamiento de las probetas es similar al observado en la muestra sin consolidar, tanto para esta última como para la tratada con Nano Estel diluido 1:1 observamos una disminución en la velocidad de propagación de las ondas P del 2,4%, mientras que para el Nano Estel puro ha sido del 1,9% y para el Tecnadis ZR-110 del 1,5% (Tabla XXV).

Cabe destacar que en las probetas consolidadas con Nano Estel diluido 1:1 y Tecnadis ZR-110 los daños sufridos en la base son menores que en el resto de la probetas debido a la mayor eficacia del consolidante en estas zonas (Fig. 61).

Tabla XXV. Variación de la velocidad de propagación de las ondas elásticas para el ensayo de hielo-deshielo respecto de las probetas sin consolidar.

	NANO ESTEL puro	NANO ESTEL diluido 1:1	TECNADIS ZR-110	BLANCO
Altura probeta (cm)	Incremento de la velocidad de propagación de las ondas elásticas ΔV_p (%)			
	NV1	NV3	NV5	NV7
9	-1,4	-2,3	-1,1	-2,4
7,5	-1,4	-1,7	-2,1	-2,5
6	-1,7	-3,0	-2,4	-3,1
4,5	-2,7	-3,4	-1,7	-2,1
3	-2,1	-2,7	-1,7	-1,8
1,5	-2,1	-1,4	0,3	-2,4
Media	-1,9 ± 0,5	-2,4 ± 0,8	-1,5 ± 1,0	-2,4 ± 0,5

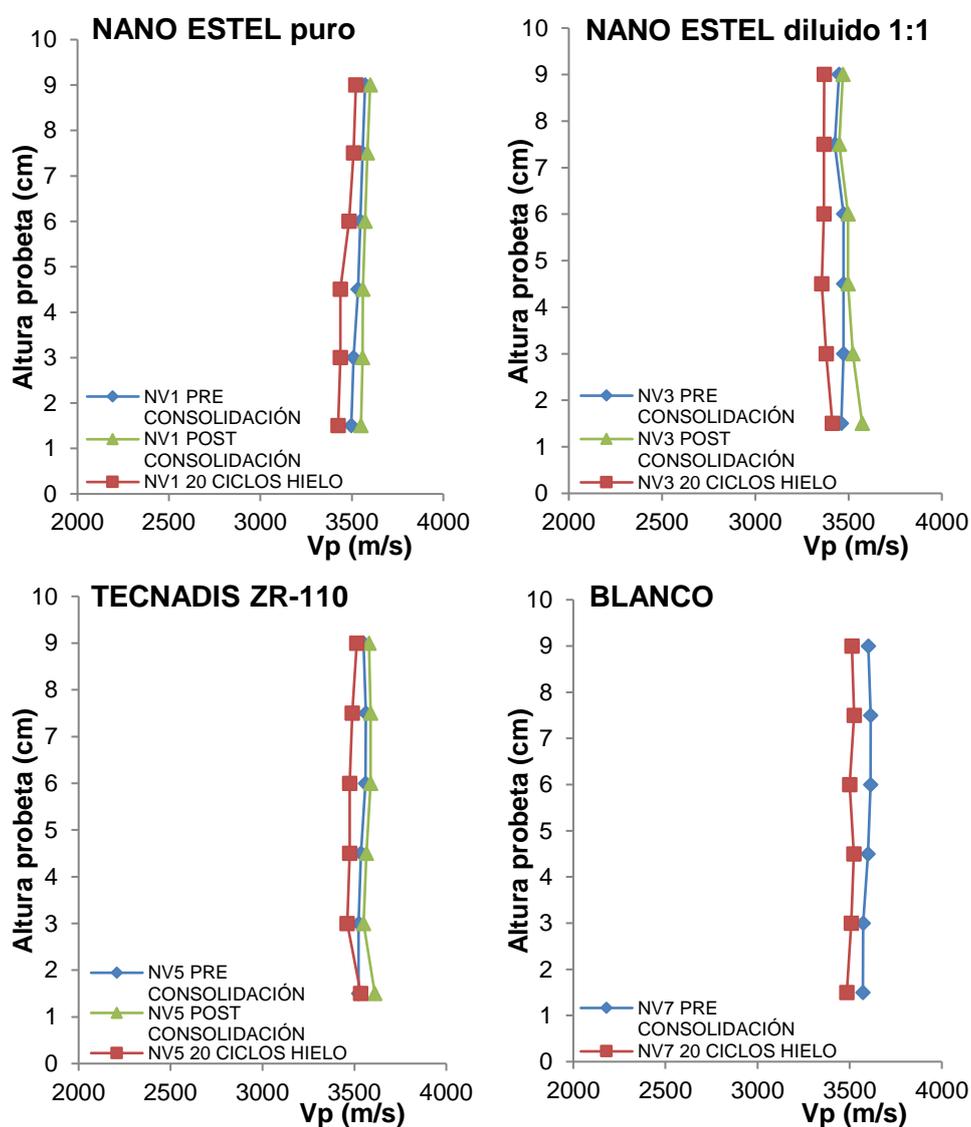


Figura 61. Perfiles de propagación de ondas elásticas para el ensayo de hielo-deshielo.

Debido a la acción del agua observamos una disminución en la luminosidad de la piedra de Novelda (Fig.62), siendo los cambios de color extremos en el blanco y en las probetas consolidadas con Nano Estel diluido 1:1 y Tecnadis ZR-110. Para el Nano Estel puro el cambio ha sido muy acusado (Tabla XXVI).

Tabla XXVI. Correspondencia entre las diferencias de color ΔE^* y la escala de grises dada por la norma UNE-EN ISO 105-A05: 1998 para el ensayo de hielo-deshielo.

Consolidante	Post Consolidación			Post Hielo-Deshielo		
	ΔE^*	GSc	Cambios al ojo humano	ΔE^*	GSc	Cambios al ojo humano
BLANCO			-	22	1	Extremo
NANO ESTEL puro	1	4,5	Límite	8	1,5	Muy acusado
NANO ESTEL diluido 1:1	7,7	2	Acusado	28	1	Extremo
TECNADIS ZR-110	2	4	Muy ligero	21	1	Extremo

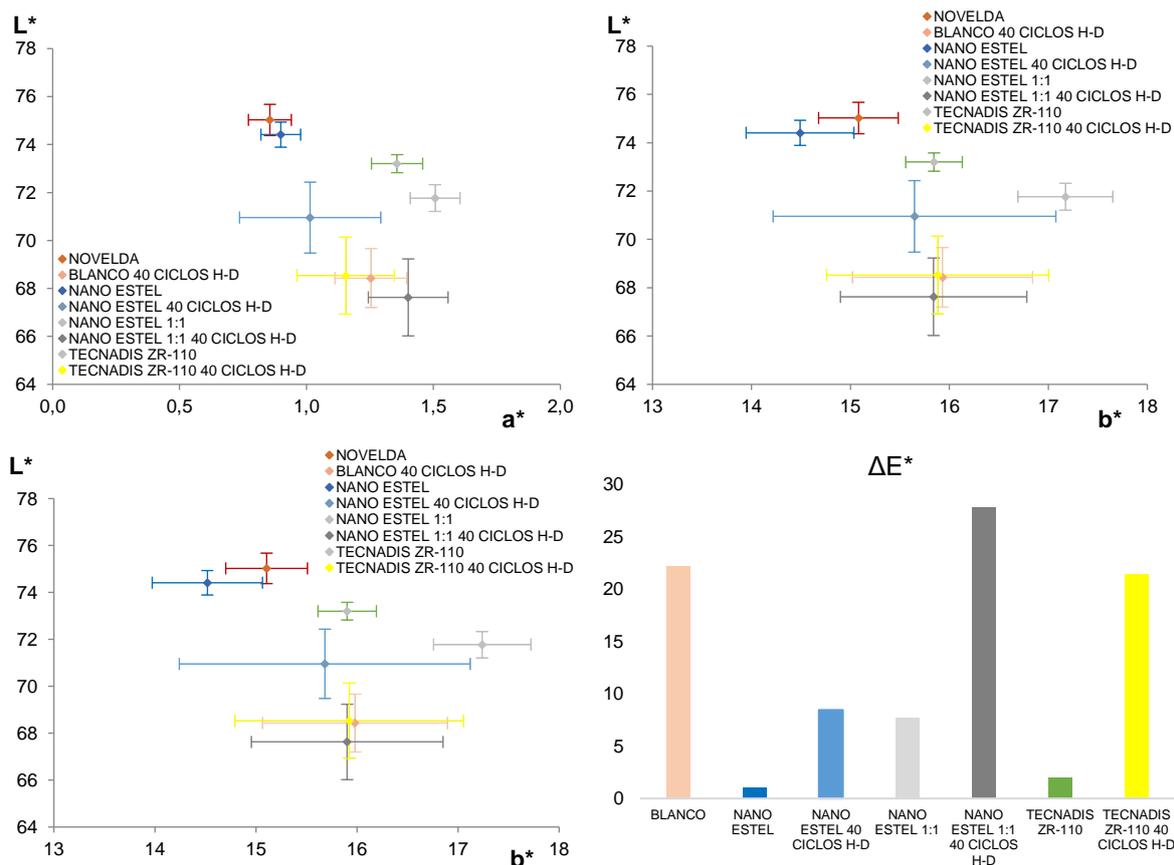


Figura 62. Variación de los parámetros colorímetros L frente a a^* , b^* y c^* para el ensayo de hielo-deshielo. Se muestra la media y las desviaciones correspondientes. Abajo a la derecha el histograma de la diferencia de color ΔE^* .

3.3.3 Humedad-Sequedad

Para el ensayo de humedad-sequedad se realizaron 10 ciclos⁶ que produjeron una pérdida de peso en las lajas del 0,2-0,4 % (Tabla XXVII).

Tabla XXVII. Pérdida de peso (%) para el ensayo de humedad-sequedad.

HUMEDAD-SEQUEDAD				
Pérdida de Peso (%)	A-B	D-E	G-H	J-K
	Nano Estel puro	Nano Estel diluido 1:1	Tecnadis ZR-110	Blancos
Δ Peso Ciclo 10	0,3	0,4	0,3	0,2

⁶ El desarrollo del ensayo de humedad-sequedad se vio afectado por el estado de alarma ocasionado por la crisis sanitaria del coronavirus.

Como indica la figura 63 todas las probetas tratadas aumentan su luminosidad acercándose al valor original de la piedra de Novelda sin tratar. El cambio sufrido respecto de los parámetros colorímetros a^* , b^* y C^* suponen, para las lajas consolidadas con Nano Estel diluido 1:1 y Tecnadis ZR-110, que el color se acerque más a los valores iniciales de la piedra, siendo evidente para el primero y muy ligero para el segundo. Esto es debido al lavado de la película de consolidante que se formó durante la polimerización de los tratamientos. Sin embargo, para el Nano Estel puro no ocurre así, y se produce un cambio de color evidente (Tabla XXVIII). Las probetas empleadas como blancos solo sufrieron un cambio de color límite al ojo humano. Para complementar estas observaciones, se muestra el aspecto visual de las lajas, antes y después de la consolidación, y tras los ciclos de humedad-sequedad (Fig.64a-b).

Tabla XXVIII. Correspondencia entre las diferencias de color ΔE^* y la escala de grises dada por la norma UNE-EN ISO 105-A05: 1998 para el ensayo de humedad-sequedad.

Consolidante	Post Consolidación			Post Humedad-Sequedad		
	ΔE^*	GSc	Cambios al ojo humano	ΔE^*	GSc	Cambios al ojo humano
BLANCO			-	0,4	4,5	Límite
NANO ESTEL puro	1	4,5	Límite	3,1	3	Evidente
NANO ESTEL diluido 1:1	7,7	2	Acusado	2,6	3	Evidente
TECNADIS ZR-110	2	4	Muy ligero	1,5	4	Muy ligero

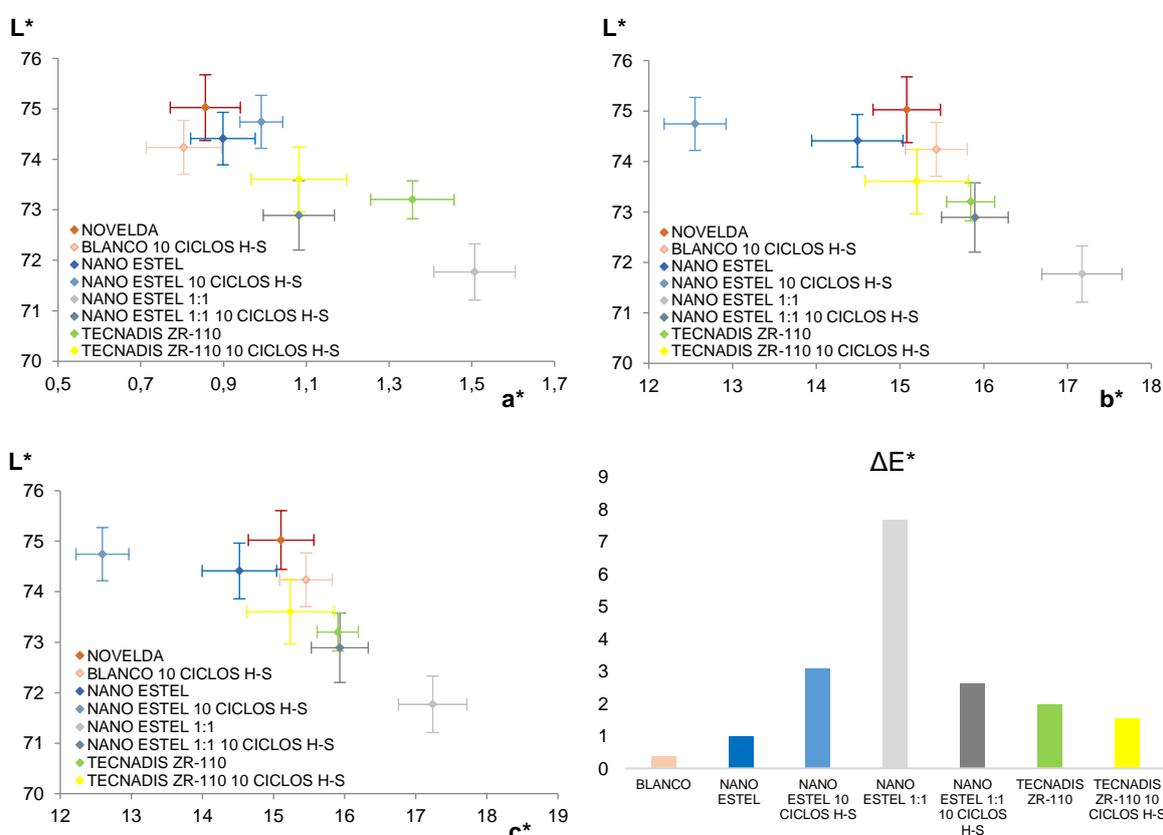


Figura 63. Variación de los parámetros colorímetros L frente a a^* , b^* y c^* para el ensayo de humedad-sequedad. Se muestra la media y las desviaciones correspondientes. Abajo a la derecha el histograma de la diferencia de color.

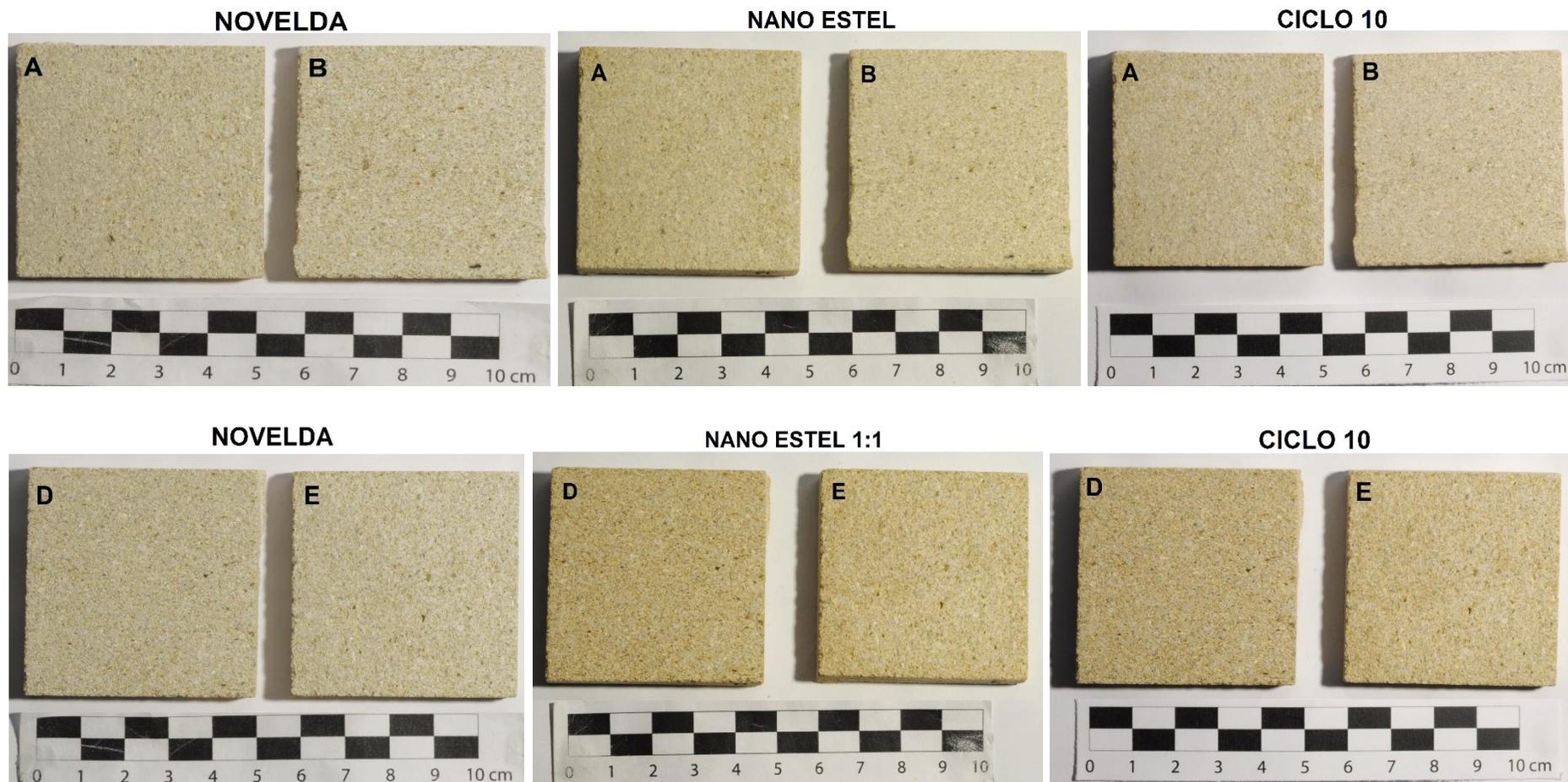


Figura 64a. Evolución del ensayo de humedad-sequedad. Se muestran las probetas A, B (Nano Estel puro) y D, E (Nano Estel diluido 1:1) antes del tratamiento, tratadas y realizado el ensayo de humedad-sequedad

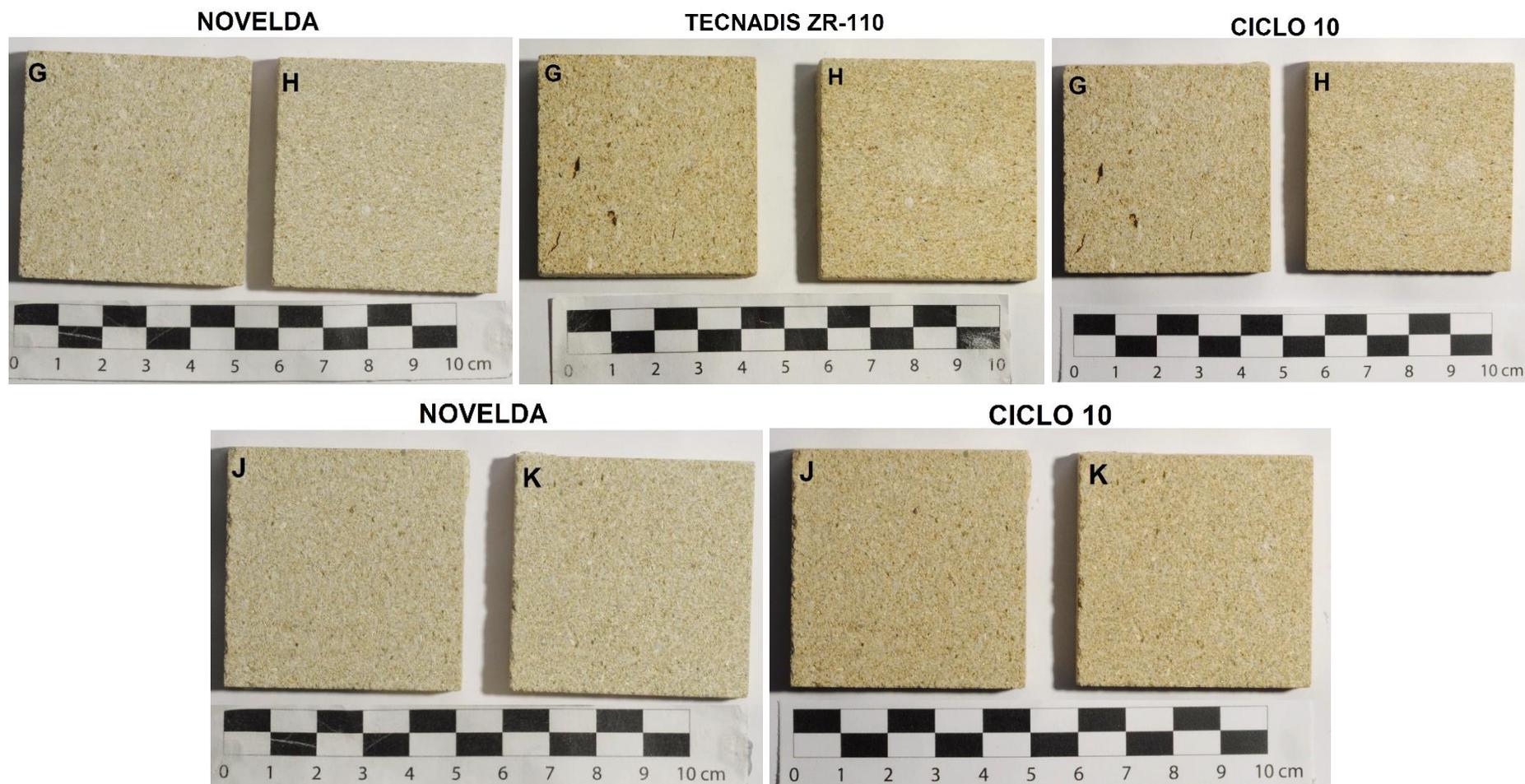


Figura 64b. Evolución del ensayo de humedad-sequedad. Se muestran las probetas G, H (Tecnadis ZR-110) y J, K (Blancos) antes del tratamiento, tratadas y realizado el ensayo de humedad-sequedad

3.3.4 *Discusión*

La Piedra de Novelda es muy susceptible a la acción de sales solubles, los graves daños inducidos en las probetas se deben principalmente al incremento de volumen que tiene lugar cuando las sales cristalizan o pasan de estados anhidros a hidratados en el interior de los poros.

El tratamiento menos efectivo frente al ensayo de cristalización de sales es el Nano Estel puro, sufriendo la probeta daños superficiales más graves que el observado en la muestra sin tratar.

El Nano Estel diluido 1:1 protege la base de la probeta de sufrir mayores daños, pero la parte superior, donde el tratamiento no fue efectivo, aparece gravemente afectada.

El Tecnadis ZR-110 es el que muestra mejores resultados, reduciendo el daño producido por las sales en la Piedra de Novelda.

En cuando a la acción del hielo, la piedra presenta una gran resistencia y los daños sufridos tanto superficiales como internos no son graves. Los daños atribuidos a la acción cíclica del hielo se deben al incremento de volumen en el interior del sistema poroso, en el cambio de fase líquida a sólida y viceversa.

En general, todas las probetas presentan un comportamiento similar al blanco, destacando la tratada con Tecnadis ZR-110 que presenta los mejores resultados, sobre todo en la base de la probeta, donde se produjo una acumulación del producto.

El ensayo de humedad-sequedad no produce alteración superficial en las probetas, más que el lavado de arcillas, sin embargo, pese al bajo número de ciclos realizados sí que se han registrado cambios significativos en el color.

En la piedra tratada con el Nano Estel puro el agua parece reaccionar con el producto de manera que se produce un cambio cromático evidente, con respecto de la piedra sin tratar. Tanto para el Nano Estel diluido 1:1 como para el Tecnadis ZR-110 el agua produce un lavado del consolidante sobre la superficie de aplicación, produciendo cambios cromáticos que acercan el color de la piedra al inicial sin tratar. Sin embargo, para el Nano Estel diluido 1:1 el cambio es evidente, mientras que para el Tecnadis ZR-110 es muy ligero.

4. CONCLUSIONES

La Piedra de Novelda es una roca caliza de color beige-amarillento constituida principalmente por restos fósiles y en menor proporción de detritos de cuarzo, filosilicatos, arcillas y óxidos de hierro embebidos en un cemento calcítico. El sistema poroso consta de una fracción macroporosa en proporciones bajas, pero bien conectada, y otra microporosa, más abundante y tortuosa que proporciona una elevada superficie específica a la piedra.

Las características de su sistema poroso, y el contenido en arcillas convierte a esta roca en susceptible frente a los agentes externos de deterioro.

En cuanto a la consolidación de la roca con tratamientos nanoparticulados, podemos concluir que todos los consolidantes ensayados (Nano Estel puro, Nano Estel diluido 1:1 y Tecnadis ZR-110) penetraron eficazmente en el interior de la piedra, alcanzando profundidades variables comprendidas entre 1,5 y 3 cm.

Los cambios petrofísicos producidos en la roca han sido comunes para los tres tratamientos. Se produjo una alteración de la microporosidad, pero no de la macroporosidad, lo cual se tradujo en una cinética de evaporación más lenta, con una mayor retención de agua. Sin embargo, la distribución de los consolidantes no fue igual en todos los casos. Para las probetas tratadas con Nano Estel puro se obtuvo una distribución más homogénea, mientras que el Nano Estel diluido 1:1 y el Tecnadis ZR-110 se acumularon en la base. Esto condicionó el comportamiento de la piedra frente a los ensayos de durabilidad (cristalización de sales, hielo-deshielo y humedad-sequedad).

Del estudio de durabilidad de la Piedra de Novelda se deduce que presenta una buena capacidad para resistir la acción agresiva del agua, tanto en estado sólido como líquido, sin embargo, muestran una gran susceptibilidad al deterioro en presencia sales solubles.

El tratamiento con el que se obtienen peores resultados en términos de recuperar la cohesión intergranular es el Nano Estel puro. Frente a la cristalización de sales produce una pérdida de material, incluso mayor que la que afecta a la piedra sin tratar, con cambios de color evidentes, cuando se somete a la acción del agua, en el ensayo de humedad-sequedad.

Las probetas tratadas con Nano Estel diluido 1:1 presentan un comportamiento diferencial. En el ensayo de cristalización de sales se observa una mejora de la cohesión en la base donde actuó el producto, pero la parte superior aparece más dañada, debido al comportamiento diferencial entre superficies consolidadas y sin consolidar. Frente al hielo-deshielo se comporta de manera similar, observándose un mejor comportamiento en la base de la probeta. Además, este tratamiento también

presenta cambios de color evidentes frente a la acción del agua en el ensayo de humedad-sequedad.

El Tecnadis ZR-110 es el consolidante que ofrece unos mejores resultados. Se observa una mejora de la cohesión intergranular para el ensayo de cristalización de sales, aunque el daño sufrido sigue siendo grave. También, se produce una mejora de comportamiento frente a la acción del hielo, sobre todo en la base de la probeta, con un cambio de color muy ligero en el ensayo de humedad-sequedad.

De esta manera, se puede concluir que el tratamiento nanoparticulado que mejores resultados ofrece para incrementar la cohesión intergranular de la Piedra de Novelda es el Tecnadis ZR-110, con profundidades de penetración eficaces de al menos 1,5 cm. Debido a que es un producto que se encuentra todavía en fase de estudio, y que los ensayos de humedad-sequedad y hielo-deshielo no pudieron llevarse a cabo al completo, es necesaria una mayor investigación, aunque este trabajo aporta resultados positivos y prometedores.

5. BIBLIOGRAFÍA

- Alonso, F. J., Esbert, R. M. y Ordaz, J. (1987). Comportamiento hídrico de calizas y dolomías. *Boletín Geológico y Minero*, 98, 555-576.
- Alonso, F.J., Esbert, R. M., Ordaz, J. y Vázquez, P (2006). Análisis del deterioro en los materiales pétreos de edificación. Analysis of Stone material damage in buildings. *Revista electrónica ReCoPaR*, 3, 13-32.
- Alonso, F.J., Ordaz, J. y Esbert, R.M. (2013). Indicadores del deterioro en los materiales pétreos de edificación. Clasificación y análisis de los daños. Indicators of deterioration in Stone building materials. Classification and analysis of damage. En *Proyecto COREMANS: "Criterios de intervención en materiales pétreos". COREMAS Project: "Criteria for working in stone materials"*. Editorial Secretaria General Técnica. Ministerio de Educación, Cultura y Deporte. Madrid. 210 pp.
- Alonso, F.J. (2014). Propiedades físicas de rocas: Toma de datos. ResearchGate. https://www.researchgate.net/publication/305636087_Propiedades_fisicas_de_rocas_Fichas_para_la_toma_de_datos/link/57964ebb08aec89db7b85706/download.
- Baglioni, P., Chelazzi, D., Giorgi, R., Carretti, E., Toccafondi, N. y Jaidar, Y. (2014). Commercial Ca(OH)₂ nanoparticles for the consolidation of immovables works of art. *Applied Physics A*, 114 (3), 723-732.
- Calia, A., Masieri M., Baldi, G. y Mazzotta, C. (2012). The evaluation of nanosilica performance for consolidation treatment of a highly porous calcarenite. En *12th International Congress on the Deterioration and Conservation of Stone*. Nueva York. 2-11pp.
- CIE S014-4/E (2007). Colorimetry Part 4: CIE 1976 L*A*B* Colour Space. *Commission Internationale de l'éclairage*. CIE Central Bureau, Viena.
- CNR-ICR NORMAL 7/81 (1981). Absorción de agua inmersión total. Capacidad de imbibición. *Instituto Centrale per il Restauro*, Roma.
- CNR-ICR NORMAL 11/85 (1985). Absorción de agua por capilaridad: coeficiente de absorción capilar. *Instituto Centrale per il Restauro*, Roma.
- CNR-ICR NORMAL 21/85 (1985). Permeabilidad al vapor de agua. *Instituto Centrale per il Restauro*, Roma.
- CNR-ICR NORMAL 29/88 (1988). Medida del índice de secado (Drying Index). *Instituto Centrale per il Restauro*, Roma.

- C.T.S. España (2015). NANO ESTEL. Producto consolidante y fijativo para piedras naturales, ladrillo, terra cota, morteros e intonacos. C.T.S. Productos y Equipos para la Restauración, S.L. Getafe, Madrid.
- Daniele, V., Taglieri, G., Macera, L., Rosatelli, G., Otero, J. y Charola, A.E. (2018). Green approach for an eco-compatible consolidation of the Agrigento biocalcarene surface. *Construction and Building Material*, 186: 1188-1199.
- De Rosario, I. (2017). Eficacia de consolidantes e hidrofugantes de nueva síntesis en rocas graníticas: Optimización de métodos de evaluación. Tesis Doctoral. *Departamento de Ingeniería de los Recursos Naturales y Medio Ambiente*, Universidad de Vigo.
- Dei, L. y Salvadori, B. (2006). Nanotechnology in cultural heritage conservation: nanometric slaked lime saves architectonic and artistic surface from decay. *Journal of Cultural Heritage*, 7, 110-115.
- Dunham, R.J. (1962). Classification of carbonate rocks according to depositional texture. En *Classification of carbonate rocks: American Association of Petroleum Geologists Memoir*. Editorial Ham, W.E. 108-121 pp.
- Esbert, R. M., Montoto, M., Ordaz, J. (1991). La piedra como material de construcción: durabilidad deterioro y conservación. *Materiales de Construcción*, 41, 221.
- Esbert, R. M., Ordaz, J., Alonso, F. J., Montoto, M., González, T. y Álvarez de Buergo, M. (1997). *Manual de diagnosis y tratamiento de materiales pétreos y cerámicos*. Editorial Col·legi d'Aparelladors Arquitectes Tècnics de Barcelona. Barcelona. 139 pp.
- Ettenauer, J., Piñar, G., Sterflinger, K. Gonzalez-Muñoz, M.T. y Jroundi, F. (2011). Molecular monitoring of the microbial dynamics occurring on historical limestone buildings during and after the *in situ* application of different bio-consolidation treatments. *Science of The Total Environment*, 409 (24), 5337-5352.
- Folk, R.L. (1962). Spectral subdivision of limestone types. En *Classification of carbonate rocks: American Association of Petroleum Geologists Memoir*. Editorial Ham, W.E. 62-84 pp.
- Fort, R., Bernabéu, A., García del Cura, M.A., López de Azcona, M.C., Ordóñez, S. y Mingarro F. (2002). La Piedra de Novelda: una roca muy utilizada en el patrimonio arquitectónico. *Materiales de Construcción*, 52, 266.
- Fort, R. (2007). La contaminación atmosférica en el deterioro del patrimonio monumental. *En Ciencia, Tecnología y Sociedad para una conservación sostenible del patrimonio pétreo*. Editorial Departamento de Publicaciones Universidad Popular José Hierro. San Sebastián de los Reyes. 57-70 pp.

- Fort, R. (2009). La piedra natural y su presencia en el patrimonio histórico. *Natural Stone: Historical Heritage Presence. Enseñanza de la Ciencias de la Tierra*, 17.1, 16-25.
- Fort, R. (2012). Tratamientos de conservación y restauración de geomateriales: tratamientos de consolidación e hidrofugación. En *La conservación de los geomateriales utilizados en el patrimonio*. Editorial Programa Geomateriales. Madrid. 125-132 pp.
- García de Miguel, J.M., Sánchez Castillo, L., González Aguado, M.T. y Puche Riart, O. (1990). Estudio petrológico previo a la restauración de la fachada de la antigua Universidad de Alcalá de Henares. En *I Jornadas sobre el tratamiento y conservación de la piedra en los monumentos y en la construcción*. Madrid. 1-29 pp.
- Gómez-Villalba, L.S., López-Arce, P., Zornoza, A., Álvarez de Buergo, M. y Fort, R. (2011). Evaluación del tratamiento de consolidación de dolomías mediante nanopartículas de hidróxido de calcio en condiciones de alta humedad relativa. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, 50 (2), 85-92.
- Hansen, E., Doehne, E., Fidler, J., Martin, B., Matteini, M., Rodriguez-Navarro, C., Sebastián Pardo, E., Price, C., de Tagle, A., Teutónico, J.M. y Weiss, N. (2003). A review of selected inorganic consolidants and protective treatments for porous calcareous materials. *Reviews in Conservation*, 4.
- Herrera, J. (1995). La roca monumental en la Historia. En *Manual de rocas ornamentales*. Editorial C. López Jimeno. Entorno Gráfico, S.L. Madrid. 41-66.
- ICOM-CC (2008). Terminología para definir la conservación del patrimonio cultural tangible. Traducción de la versión en inglés 25/03/2008. En *XV Conferencia Trienal*. Nueva Delhi.
- ICOMOS-ISCS. (2008). Illustrated Glossary on Stone Deterioration Patterns. Glosario ilustrado de formas de deterioro de la piedra. English-Spanish Version. Versión Inglés-Español. Editorial ICOMOS. Paris. 82 pp.
- ISRM (1979). Suggested methods for determining water content, porosity, density and related properties, and swelling. *International Journal of Rock Mechanics & Mining Science* 16 (2), 141-156.
- Jiménez-López, C., Jroundi, F., Pascolini, C., Rodriguez-Navarro, C., Piñar-Larrubia, G., Rodriguez-Gallego, M. y González-Muñoz, M.T. (2008). Consolidation of quarry calcarenite by calcium carbonate precipitation induced by bacteria activated among the microbiota inhabiting the stone. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 68, 352-363.

- Licchelli, M., Malagodi, M., Weththimuni, M. y Zanchi, C. (2014). Nanoparticles for conservation of bio-calcarene stone. *Applied Physics A*, 114 (3), 673-683.
- López-Arce, P., Gómez-Villalba, L.S., Martínez-Ramírez, S. Álvarez de Buergo, M. y Fort, R. (2010). Influence of porosity and relative humidity on consolidation of dolostone with calcium hydroxide nanoparticles: Effectiveness assessment with non-destructive techniques. *Materials Characterization*, 61, 168-184.
- Louis, M., Alonso, J., Martínez, V. y Alcaide, J.S. (1992). Caractéristiques des grès naturels de Bateig très utilisés dans l'Architecture. Characteristics of the Bateig natural sandstone largely used in Architecture. En *7th International Congress on Deterioration and Conservation of Stone*. LNEC. Lisboa, Portugal. 1205-1211 p.
- Louis, M., García del Cura, M.A., Spairani, Y. y De Blas, D. (2001). Los Palacios Civiles de la calle Gravina de Alicante: las piedras utilizadas en su construcción y su alteración por sales. *Materiales de Construcción*, 51, 262.
- Luque, A., Cultrone, G., Sebastián, E. y Cazalla, O. (2008). Evaluación de la eficacia de tratamientos en el incremento de la durabilidad de una calcarenita bioclástica (Granada, España). *Materiales de Construcción*, 58 (292), 115-128.
- Mas i Barberá, X. (2006). Estudio y caracterización de morteros compuestos, para su aplicación en intervenciones de sellados, reposiciones y réplicas, de elementos pétreos escultórico-ornamentales. Tesis Doctoral. *Departament de Conservació y Restauració de Béns Culturals*, Universitat Politècnica de València.
- Mosquera, M.J., de los Santos, D.M., Rivas, T., Sanmartín, P. y Silva, B. (2009). New Nanomaterials for Protecting and Consolidating Stone. *Journal of Nano Research*, 8, 1-12.
- Ordaz, J. y Esbert, R.M. (1988). Glosario de términos relacionados con el deterioro de las piedras de construcción. *Materiales de construcción*, 38, 209: 39-45.
- Ordóñez, S., García del Cura, M.A., Fort, R., Louis, M., López de Azcona, M.C. y Mingarro, F. (1994). Physical properties and petrographic characteristics of some Bateig Stone varieties. *7th International IAEG Congress*. Lisboa, Portugal. 3595-3603 pp.
- Ordóñez, S., García del Cura, M.A., Bernabéu, A. y Rodríguez, M.A. (1997). Rocas ornamentales porosas del mioceno marino de levante (Alicante-Murcia-Albacete). En *Avances en el conocimiento del Terciario Ibérico*. Editorial Departamento de Petrología y Geoquímica de la Universidad Complutense de Madrid. Madrid. 141-144 p.

- RILEM (1980). Essais recommandés pour mesurer l'altération des pierres et évaluer l'efficacité des méthodes de traitement. *Matériaux et Contructions, RILEM*, 13, 75: 216-220.
- Taglieri, G., Otero, J., Daniele, V., Gioia, G., Marcera, L., Starinieri, V. y Charola, A.E. (2018). The biocalcarenite stone of Agrigento (Italy): Preliminary investigations of compatible nanolime treatments. *Journal of Cultural Heritage*, 30, 92-99.
- UNE-EN ISO 105-A05 (1998). Textiles. Ensayos de solidez del color. Parte A05: Evaluación instrumental de la degradación para la determinación del índice de la escala de grises. (ISO 105 A05: 1996, incluyendo Corrigendum Técnico 1:1997). *European Committee for Standardization (CEN)*.
- UNE-EN 1925 (1999). Conservación del patrimonio cultural. Determinación del coeficiente de absorción de agua por capilaridad. *European Committee for Standardization (CEN)*.
- UNE-EN 12370 (1999). Métodos de ensayo para piedra natural. Determinación a la resistencia a la cristalización de sales. *European Committee for Standardization (CEN)*.
- UNE-EN 1936 (2007). Métodos de ensayo para piedra natural. Determinación de la densidad real y aparente y de la porosidad abierta y total. *European Committee for Standardization (CEN)*.
- UNE-EN 13755 (2008). Métodos de en ensayo para piedra natural. Determinación de la absorción de agua a presión atmosférica. *European Committee for Standardization (CEN)*.
- UNE-EN 15803 (2010). Conservación del patrimonio cultural. Métodos de ensayo. Determinación de la permeabilidad al vapor de agua. *European Committee for Standardization (CEN)*.
- UNE-EN 16322 (2013). Conservación del patrimonio cultural. Métodos de ensayo. Determinación de las propiedades de secado. *European Committee for Standardization (CEN)*.
- Valdeón, L., Esbert, R. M. y Grossi, C. (1993). Hydric properties of some Spanish building stones: a petrophysical interpretation. *Materials Issues in Art and Archaeology*, III, 911-916.
- Villegas, R., Baglioni, R. y Sameño, M. (2003). Metodología de diagnóstico y evaluación de tratamientos para la conservación de los edificios históricos. Editorial Comares. Sevilla. 233 pp.
- Wheeler, G. (2005). Alkoxysilanes and the consolidation of stone. Editorial The Getty Conservation Institute. Los Ángeles (USA). 215 pp.

- Ziegenbalg, G. (2008). Colloidal calcium hydroxide-a new material for consolidation and conservation of carbonate stone. En *Proceeding of 11th International congress on deterioration and conservation of stone*. Torún, Polonia.
- Zorzona-Indart, A. y López-Arce, P. (2016a). Silica nanoparticles (SiO₂): Influence of relative humidity in stone consolidation. *Journal of Cultural Heritage*, 18, 258-270.
- Zorzona-Indart, A., López-Arce, P., Nuno Leal, N., Joaquim Simão, J. y Zoghalmi, K. (2016b). Consolidation of a Tunisian bioclastic calcarenite: From conventional ethyl silicate products to nanostructured and nanoparticle based consolidants. *Construction and Building Materials*, 116 (30), 188-202.
- Zorzona-Indart, A., Lopez-Arce, P., Zoghalmi, K., Leal, N y Simão, J. (2018). Marine Aerosol Weathering of Mediterranean Calcarenite Stone: Durability of Ethyl Silicate, Nano Ca(OH)₂, Nano SiO₂, and Nanostructured Consolidating Products. *Studies in Conservation*, 2, 73-89.