



Universidad de Oviedo



Facultad de Geología

TRABAJO FIN DE MÁSTER

DESALINIZACIÓN DE LA PIEDRA POSTAER “ALTE POSTE” MEDIANTE LA APLICACIÓN DE BACTERIAS NITRATO Y SULFATO-REDUCTORAS

BLANCA FERREIRA GARCÍA

MÁSTER EN RECURSOS GEOLÓGICOS E INGENIERÍA
GEOLÓGICA

JULIO – 2020



Máster en Recursos Geológicos e Ingeniería Geológica

Universidad de Oviedo



Dña. BLANCA FERREIRA GARCÍA, autor del Trabajo Fin de Máster titulado “DESALINIZACIÓN DE LA PIEDRA POSTAER “ALTE POSTE” MEDIANTE LA APLICACIÓN DE BACTERIAS NITRATO Y SULFATO-REDUCTORAS”, 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 13 de julio de 2020

Fdo. BLANCA FERREIRA GARCÍA

El Dr. FÉLIX MATEOS REDONDO, Profesor Titular de la Universidad de Oviedo y Geólogo de la empresa GEA Asesoría Geológica, confirma que ha tutelado el trabajo “DESALINIZACIÓN DE LA PIEDRA POSTAER “ALTE POSTE” MEDIANTE LA APLICACIÓN DE BACTERIAS NITRATO Y SULFATO-REDUCTORAS”, realizado por Dña. BLANCA FERREIRA GARCÍA, y autoriza 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 13 de julio de 2020

Fdo. FÉLIX MATEOS REDONDO

Desalinización de la piedra Postaer “Alte Poste” mediante la aplicación de bacterias nitrato y sulfato-reductoras

Blanca Ferreira García

UO231027@geol.uniovi.es

RESUMEN

Con el transcurso del tiempo ha aumentado exponencialmente la importancia que tienen las sales solubles sobre el deterioro y/o conservación de las rocas presentes en edificación o monumentos.

Esta problemática se ha visto incrementada en los últimos años debido al aumento de los niveles de contaminación, especialmente en zonas muy industrializadas y urbanizadas.

A pesar de la gran cantidad de métodos desarrollados a lo largo de los años para minimizar o eliminar el efecto de estas sales solubles (Ej.: papetas, morteros de sacrificio, baños de inmersión, métodos electroquímicos, láser), su extracción o desalinización sigue siendo un problema debido a su poca eficacia o la inviabilidad en su aplicación en obra por causas económicas o técnicas.

En los últimos años, algunos autores han propuesto la utilización de microorganismos para la eliminación de algunas tipologías de sales solubles, centrándose exclusivamente en la eliminación superficial de nitratos y sulfatos en pinturas o costras negras yesíferas, sin que existan referencias de trabajos encaminados a la desalinización bacteriológica de las sales que habitualmente se ubican en el seno de los soportes pétreos.

El presente trabajo se centra precisamente en la utilización de microorganismos para eliminar o minorar estas sales precipitadas en los sistemas porosos de los materiales pétreos, aplicándolos sobre una arenisca mediante diferentes métodos a fin de determinar la efectividad de cada uno de ellos. Se han utilizado dos tipos de bacterias: bacterias sulfato-reductoras (que reducen el sulfato a sulfato de hidrógeno) y las bacterias nitrato-reductoras (que reducen los nitratos a nitrógeno gas u óxido nitroso).

Tras la completa caracterización petrofísica de la arenisca, diferentes muestras de la piedra Postaer “Alte Poste” han sido salinizadas bajo vacío a fin de garantizar su penetración hasta el interior de las mismas, utilizando dos tipos diferentes de sales solubles ampliamente presentes en los edificios históricos como son la Thenardita (Na_2SO_4) y Nitrokalita (KNO_3).

Posteriormente, se crearon los cultivos de las bacterias, utilizando los medios de cultivo más adecuados para su crecimiento y se aplicaron sobre las muestras utilizando dos métodos: aplicación superficial por capilaridad utilizando para ello

papetas de celulosa y, por otro lado, introduciendo el medio de cultivo inoculado con bacterias mediante vacío.

Entre otros ensayos, las variaciones en la conductividad eléctrica o en la velocidad de propagación de ondas P, así como, observaciones directas bajo microscopía electrónica de barrido, han sido utilizadas para conocer el grado de salinización alcanzado por las muestras, y a posteriori, para monitorizar el grado de desalinización bacteriológica conseguido por las bacterias reductoras y estos dos sistemas de aplicación seguidos en este trabajo.

Los resultados obtenidos a lo largo de este trabajo, y la interpretación de los mismos ponen de manifiesto que de los métodos de desalinización aplicados, el más eficiente sería la aplicación de los medios inoculados con bacterias mediante vacío, ya que se asegura una penetración de las mismas mucho más elevada, reduciendo notablemente el volumen de Nitrokalita presente, tal y como reflejan las importantes disminuciones en los valores de conductividad eléctrica que llegan a descender hasta un 78,40 %, y comprobándose además la presencia de bacterias (mediante observación con MEB) en el interior de las probetas incluso dos meses después de su aplicación.

Las papetas de celulosa muestran igualmente una moderada eficacia si se comparan con las muestras utilizadas como blanco y que han sido desalinizadas con agua destilada, alcanzando en este caso disminuciones en la conductividad eléctrica de hasta el 65,57 %, pero con una baja penetración de las bacterias al interior de la probeta, ya que la roca presenta un coeficiente de absorción por capilaridad bajo de $3,556 \text{ kg/m}^2\text{xh}^{1/2}$, debido al elevado tamaño de los poros, por lo tanto, éste sería uno de los factores a tener en cuenta en el momento de decidir qué método de desalinización aplicar a cada tipo de roca.

Este estudio muestra resultados prometedores en cuanto a la aplicación de bacterias reductoras con el fin de eliminar las sales solubles presentes en las rocas que conforman el patrimonio cultural.

ABSTRACT

Over time the importance of soluble salts has increased exponentially over the deterioration and conservation of the rocks in buildings or monuments.

This problem has been increased in recent years due to rised levels of pollution, especially in highly industrialized and urbanized areas.

Despite the large number of methods developed to minimize or eliminate the effect of soluble salts (Ex.: cellulose pastes, sacrificial mortars, immersion baths, electrochemical methods, lasers), their extraction or desalination continues being a

problem due to its unviability in its application on construction work for economic or technical reasons.

Recently, some authors have proposed the use of microorganisms for the elimination of soluble salts, specially focused on the elimination of surface nitrates and sulfates in paints or black gypsum crusts, but there are no references to studies aimed at bacteriological desalination applied to stone supports with salts inside it.

This study focuses on the use of these microorganisms, to eliminate de precipitated salts on the porous system of stone materials, applying them on a sandstone through different methods to know the effectiveness of each one of them. Two types of bacteria have been used: sulfate-reducing bacteria SRB (which reduce sulfate to hydrogen sulfate) and nitrate-reducing bacteria NRB (which reduce nitrates to nitrogen gas or nitrous oxide).

After completing the petrophysical characterization of the sandstone, different samples of the Postaer "Alte Poste" stone have been salinized by vacuum with two types of salts widely present in historic buildings, like Thenardite (Na_2SO_4) and Potassium Nitrate (KNO_3).

Subsequently, the bacterial cultures were created, using the most suitable culture media for their growth and were applied to the samples using two methods. On the one hand by capillarity with cellulose pastes on its surface and on the other by introducing the culture medium inoculated with bacteria by vacuum.

Among other tests, variations in electrical conductivity or speed of P-wave propagation, as well as direct observations under SEM, have been used to understand the degree of salinization achieved by the samples, and then to monitor the degree of bacteriological desalination achieved by reducing bacteria and these two application systems followed in this work.

The results obtained in this work and its interpretation show that of the desalination methods applied, the most efficient would be the application of bacteria-inoculate medium by vacuum, because it ensures much higher penetration of them. highly reducing the volume, as shows the notably decrease of electrical conductivity values, decreasing to 78,40 %, checking the presence of bacteria (by SEM) inside the samples even two months after their application.

Cellulose pastes equally show a moderated efficiency if are compared with used samples without salts and have been desalinated with distilled water rising values electrical conductivity of 65.57 %, but with a low penetration of bacteria into the specimen, since the rock has a low capillary absorption coefficient of $3,556 \text{ kg/m}^2\text{xh}^{1/2}$, due to the high pore size, therefore, this would be one of the factors to take into account when choosing which desalination method to apply to each type of rock.

This study shows promising results regarding the application of reducing bacteria in order to eliminate soluble salts presents in rocks in the cultural heritage.

ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS	8
2. MATERIAL SELECCIONADO	18
3. METODOLOGÍA DE TRABAJO	20
3.1. Fase I. Caracterización petrofísica previa.	21
3.1.1. <i>Heterogeneidad y anisotropía: velocidad de propagación de ondas P.</i> ..	21
3.1.2. <i>Descripción petrográfica</i>	22
3.1.3. <i>Análisis morfo-químico</i>	23
3.1.4. <i>Análisis porosimétrico</i>	24
3.1.5. <i>Color</i>	24
3.1.6. <i>Propiedades hídricas</i>	27
3.1.7. <i>Conductividad eléctrica</i>	31
3.2. Fase II. Salinización.	33
3.3. Fase III. Caracterización post-salinización.	34
3.4. Fase IV. Desalinización bacteriológica.	35
3.5. Fase V. Caracterización post-desalinización.....	41
3.6. Resumen de la metodología.....	42
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	44
4.1. Caracterización petrofísica de la roca.	44
4.2. Variación de peso.....	53
4.3. Heterogeneidad y anisotropía: velocidad de propagación de ondas P.....	54
4.4. Color.....	58
4.5. Conductividad eléctrica.	63
4.6. Análisis morfo-químico.	67
5. CONCLUSIONES	73
6. AGRADECIMIENTOS	74
7. BIBLIOGRAFÍA	75
5. ANEXOS	80
ANEXO I. Descripción petrográfica.	81
ANEXO II. Propiedades hídricas.	84

ANEXO III. Variación del aspecto superficial de las probetas.	86
ANEXO IV. Heterogeneidad y anisotropía: velocidad de propagación de ondas P..	90
ANEXO V. Color.	91
ANEXO VI. Conductividad eléctrica.....	93
ANEXO VII. Análisis morfo-químico	97
ANEXO VIII. Resultados de las probetas salinizadas con Thenardita.	99

1. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

Desde los emblemáticos conjuntos histórico-artísticos incluidos en la lista de Patrimonio Mundial de la Humanidad (UNESCO, 2020; <https://whc.unesco.org/es/list/>) (pirámides de Egipto y Mayas, templos de Petra, Luxor y Angkor, Machu Picchu, Taj Mahal, Muralla China, Acrópolis de Atenas, Obras de Antoni Gaudí, Alhambra, Arte Prerrománico Asturiano, etc.) a los miles de monumentos diseminados por toda la geografía mundial (catedrales, iglesias, castillos, palacios, yacimientos arqueológicos, murallas, templos, cuevas o cascos históricos), y desde los monumentos situados en ciudades o espacios abiertos a las piezas arqueológicas enterradas o sumergidas, las sales solubles son una de las mayores causas responsables del deterioro de sus materiales constructivos (Mateos et al., 2016).

Tanto es así, que el mecanismo de deterioro conocido como cristalización de sales, es sin duda, tal y como es reconocido desde hace décadas por todos los especialistas en el ámbito de la conservación (Chaterjii et al., 1979; Sperling y Cooke, 1980; Cuttano et al., 1981; Amoroso y Fassina, 1983; Esbert y Marcos, 1983; Binda et al., 1985; Alonso, 1986; Arnold y Zehnder, 1989; De Tommasi y Laurenzi Tabasso, 1989; Delgado Rodrigues, 1991; Grossi, 1992; Grossi, et al., 1998; Benavente, 2007; Mateos et al., 2016), la causa principal del deterioro irreversible del patrimonio cultural con significantes implicaciones culturales y económicas. Este proceso se ha visto incrementado en las últimas décadas debido al aumento de los niveles de contaminación, concretamente en zonas industriales y urbanas (Grossi, 1992; Grossi et al., 1998) (Fig. 1).



Figura 1. Cristalización de sales. Izquierda: Eflorescencias¹ salinas en el retablo pétreo de una de las capillas laterales en el Monasterio de Yuso (La Rioja). Derecha: Detalle de los importantes procesos de deterioro que pueden generar los mecanismos de cristalización de sales. En este caso se trata de procesos de alveolización² sobre las superficies pétreas de la fachada de la iglesia de San Lorenzo (Gijón), provocando importantes pérdidas de volumen de los sillares. (Mateos et al., 2016).

¹ Eflorescencia: en el caso de que el agua aportada supere a la evaporada tiene lugar la cristalización de sales sobre la superficie de la roca, formándose las "eflorescencias" (Arnold y Kueng, 1985).

² Alveolización: formación y desarrollo de huecos o cavidades de diferente tamaño y morfología (alveolos) en el seno de las rocas, debido a la disgregación superficial de material (Valdeón et al., 1985).

El importante papel que juega este mecanismo de cristalización de sales en el deterioro del patrimonio histórico se traduce en la existencia de un profundo conocimiento, en forma de publicaciones, tesis y proyectos de investigación, que versan sobre aspectos tales como: a) Presión de cristalización y factores que la controlan; b) Propiedades que controlan la durabilidad de los materiales constructivos frente a las sales solubles; c) Fuentes de procedencia y tipos de sales; etc. Con relación a cada uno de ellos de manera sintética cabe apuntar que:

a) El principal mecanismo que genera daños en materiales porosos es la presión de cristalización, que depende a su vez del grado de saturación de la sal y de la energía entre el cristal que precipita y la superficie del poro. Una de las condiciones para que una sal precipite es que la disolución esté saturada en dicha sal. El grado de saturación es un parámetro que va a condicionar su agresividad y a su vez depende de la concentración de sales y de las condiciones ambientales. Así, la evaporación va a causar la saturación de una disolución y ésta depende de la temperatura, de la humedad relativa del ambiente y de la composición química de la disolución (Benavente 2007).

Las sales con una fuerte variación en su grado de saturación son mucho más agresivas, así como los sistemas con fases hidratadas (sulfato sódico y magnésico hidratados, carbonato sódico hidratado), ya que les influye mucho las fluctuaciones ambientales, pudiendo generar presiones de cristalización e hidratación durante variaciones ambientales diarias y estacionales (Benavente 2007, Benavente et al., 2007a, López-Arce, 2008, López-Arce et al., 2008).

Por otro lado, para que un mineral precipite, la humedad relativa (HR) del ambiente debe ser menor que la humedad relativa en el equilibrio (HReq), es decir, su humedad de deliquesencia³. Esto es, por ejemplo, si la HReq a 20°C del sulfato sódico hidratado ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, Mirabilita) es del 95 %, por encima de esta humedad tendremos la sal en disolución, mientras que por debajo de esta humedad la sal precipitará. Las fluctuaciones de la HR pueden causar la disolución y cristalización, así como la deshidratación e hidratación de sales higroscópicas pudiendo dar lugar a expansiones y contracciones, provocando estrés o fatiga en el material poroso.

b) Principalmente es el sistema poroso del material el que influye en los procesos físico-químicos de alteración y en el movimiento de los fluidos en el interior. Las propiedades hídricas son un parámetro básico para evaluar la durabilidad. En general, rocas con poros grandes separadas de áreas de micro-poros son más susceptibles a la destrucción del material por presión de cristalización (Benavente et al., 2007a, 2007b). Por otro lado, la forma de los poros también influye, ya que poros

³ Material deliquescente: sustancia (en su mayoría sales) con una fuerte afinidad química por la humedad, absorbiendo grandes cantidades de agua con su exposición atmosférica.

irregulares y rugosos dificultan el movimiento de fluidos. Cuanto mayor es la superficie específica, mayor es el área expuesta a los agentes degradantes. Otra de las propiedades que condicionan la durabilidad de la roca son las propiedades mecánicas, cuanto mayores valores presenten, mayor es su durabilidad. Estas propiedades pueden deducirse de la velocidad de propagación de ultrasonidos (a mayor velocidad, mayor densidad del material y menor porosidad) o mediante la resistencia a compresión. En general, las rocas más susceptibles a la meteorización por cristalización de sales son aquellas con mayor porosidad y coeficiente de absorción, con mayor número de micro-poros y propiedades mecánicas bajas (Benavente 2007, Benavente et al., 2007b).

c) Las fuentes de procedencia de sales que provocan deterioro en los materiales pueden ser muy diversas (López-Arce, 2008). Por ejemplo, en zonas costeras las sales procedentes del spray marino pueden llegar a erosionar los materiales, causando procesos de alveolización en los mismos. En áreas con terrenos muy salinos, agua cargada en sales solubles al ascender por capilaridad penetra en los poros de los materiales y al evaporar puede causar su disgregación. En otros casos, es la contaminación la que genera sales sobre la superficie de los materiales constructivos, causando la formación de costras negras y su eventual laminación. Las sales también pueden proceder de las reacciones generadas entre los diferentes materiales de construcción. Otro caso, es el de la arqueología marina, donde cerámicas, vidrios, metales y madera son extraídos de pecios sumergidos en el mar y, si no han recibido una correcta conservación, las sales del agua del mar absorbidas por estos materiales pueden causar laminaciones, eflorescencias o grietas en los mismos.

De todos los tipos de sales solubles existentes, son los sulfatos y nitratos los que con mayor frecuencia aparecen detrás del deterioro de los materiales constructivos en edificios históricos, restos arqueológicos o elementos escultóricos, seguidos de carbonatos y cloruros (Tabla I).

Tabla I. Sales más comunes en monumentos (Arnold, 1976; Arnold y Zehnder, 1988).

TIPOS DE SALES SOLUBLES			
Cloruros	Sulfatos	Carbonatos	Nitratos
NaCl: Halita	CaSO ₄ .2H ₂ O: Yeso	Na ₂ CO ₃ .H ₂ O: Termonatrita	NaNO ₃ : Nitronatrita
KCl: Silvita	Na ₂ SO ₄ : Thenardita	Na ₂ CO ₃ .10H ₂ O: Natrita	KNO ₃ : Nitrokalita
	Na ₂ SO ₄ .1H ₂ O: Miralbita		NH ₄ NO ₃ : Nitranmita
	K ₂ SO ₄ : Arcanita		Nitrocalcita
	Na ₂ Mg(SO ₄) ₂ .4H ₂ O: Bloedita		
	Mg SO ₄ .H ₂ O: Kieserita		
	Mg SO ₄ .6H ₂ O: Hexahidrita		
	Mg SO ₄ .7H ₂ O: Epsomita		

De manera similar, y fruto de este profundo conocimiento, han sido muchos los avances realizados en las últimas décadas en lo que a los métodos de desalinización se refiere.

La *desalinización* o *desalación* se define como la reducción máxima posible del contenido de sales que un material contiene mediante su extracción. Esta extracción se realiza con tres objetivos principales: minimizar el deterioro del material debido a los procesos de cristalización/disolución, impedir futuros deterioros, y evitar la alteración de tratamientos posteriores como, por ejemplo, consolidaciones o reintegraciones.

Los métodos de desalinización a emplear dependen generalmente de la fuente de procedencia de las sales, ya que según su origen las sales estarán localizadas en la superficie o en profundidad (Tabla II). La presencia de sales solubles no solamente altera el aspecto de la obra cuando se hacen visibles como eflorescencias (en su superficie), sino que originan daños considerables cuando cristalizan en el interior de poros y capilares (Alonso et al, 1987; Fritsch et al, 1988; etc.). La eliminación de las sales superficiales solamente será efectiva a medio-largo plazo si paralelamente se procede a la eliminación y/o fijación de las sales presentes en el seno de los materiales constructivos, aspecto este raramente afrontado con éxito hasta la fecha.

Tabla II. Localización y origen más común de las sales en los monumentos, y sistema más habitual utilizado en las etapas de desalinización (Arnold, 1976; Arnold y Zehnder, 1988).

Localización de la sal	Origen de la sal	Métodos de desalinización
En profundidad o distribuidas en todo el conjunto	<ul style="list-style-type: none"> • Terreno subyacente donde está situado, enterrado o inmerso. • Inundaciones. • Actividades humanas. • Origen geológico del material. • Componentes de materiales de construcción o conservación añadidos voluntaria o involuntariamente (caso de morteros de junta o intramurales). 	Papetas (P1) Morteros de sacrificio (P2) Baños de inmersión (P3) Métodos electroquímicos (P4) Inhibidores-Modificadores (P5) Eliminación de elementos (P6)
Próximas a la superficie o en superficie	<ul style="list-style-type: none"> • Viento en forma de brisa marina. • Gases volcánicos. • Contaminación atmosférica. • Componentes de materiales de construcción o conservación añadidos voluntaria o involuntariamente (caso de revocos o enlucidos de yeso). • Origen biológico. 	Métodos mecánicos (S1) Métodos químicos (S2) Láser (S3)

Según una encuesta realizada a más de 500 restauradores europeos y presentada en la Octava Conferencia Europea de Investigación para la Protección y Conservación del Patrimonio Cultural en el año 2008, el método de desalación más utilizado hoy en día son las papetas (36,9 %) seguidas por los métodos mecánicos

(30,1 %), los morteros de sacrificio (14,1 %), los baños de inmersión (13,2 %) y los métodos electroquímicos (3,5 %).

(P1)-Papetas: Las papetas son mezclas constituidas por fibras de celulosa de naturaleza hidrófila y arcillas absorbentes que se emplean para reducir la concentración de sales en los materiales porosos, logrando que éstas migren a las papetas, eliminando así el daño potencial causado por las sales solubles. Se utilizan en objetos que no pueden ser sumergidos, bien por su estado de conservación, por los materiales constitutivos o por su localización (por ejemplo, los objetos inmuebles). Hay gran diversidad de métodos de aplicación, tipos de papetas (papetas que se pueden fabricar manualmente o papetas comerciales) y materiales constituyentes (fibras de celulosa de diferente longitud, arcillas, arena, aditivos espesantes como carboximetilcelulosa, aditivos que aumentan la adhesión como el agar-agar o la gelatina, biocidas, lana de vidrio para aumentar la resistencia mecánica, carbonato cálcico para ajustar el pH de la mezcla, etc.). Sin embargo, pese a ser uno de los métodos más utilizados y a que se han estudiado los distintos tipos de mezclas y materiales, la acción específica de cada componente y la formación de la papeta con mejores propiedades para desalar sigue sin estar clara.

La desalación mediante papetas comprende dos fases: la fase de empapación, en la que el agua penetra de la papeta al sustrato y disuelve las sales solubles (para ello la papeta ha de contener poros mayores que los del sustrato), y la fase de extracción de las sales, en la que los iones de sales disueltas viajan en forma de solución acuosa salina desde el sustrato a la papeta. La causa de esta migración es debido a dos procesos diferentes: la difusión y la advección (Fig. 2).

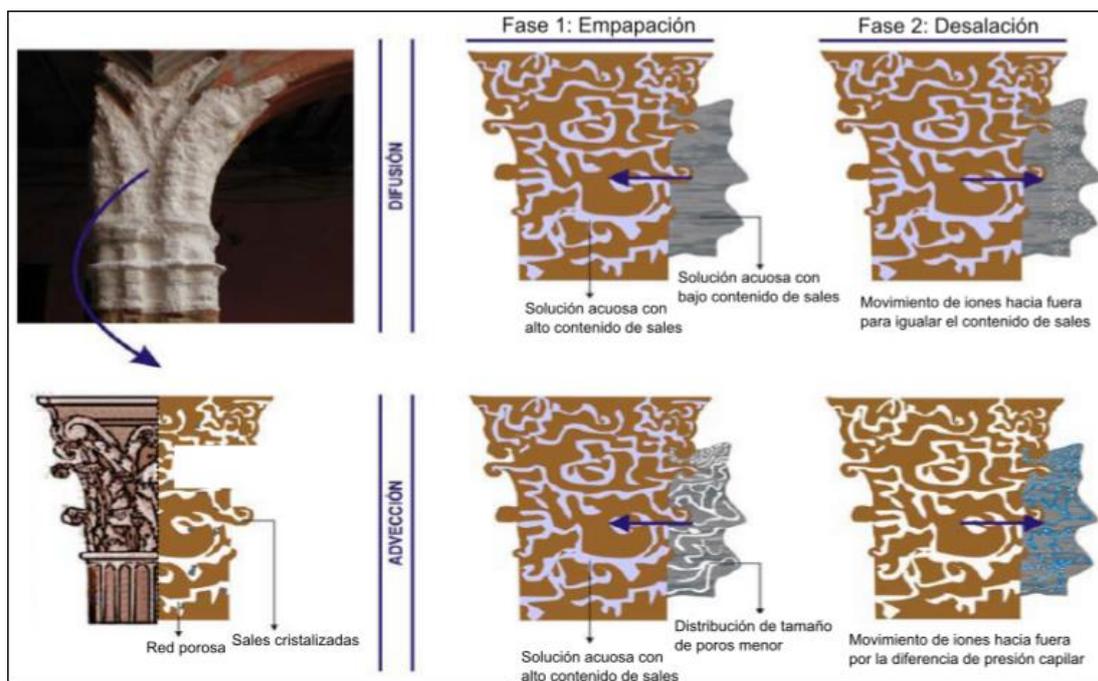


Figura 2. Diagrama de la extracción de las sales debido a procesos de difusión y advección (Zornoza, 2012).

En el proceso de extracción de las sales por difusión, el transporte de la sal está generado por la existencia de un gradiente de concentración entre el objeto (alta concentración de sal) y la papeta (baja concentración de sal). Si se tiene suficiente tiempo puede llegarse a una efectividad de desalación del 100%, independientemente del tamaño del poro, por lo que la misma papeta funciona igual en cualquier material poroso. Sin embargo, es un método lento que puede durar semanas o meses, por lo que el objeto ha de permanecer completamente saturado durante un largo periodo de tiempo, pudiendo conllevar deterioros adicionales. Se necesita renovar frecuentemente la papeta y al final del tratamiento el objeto queda mojado.

En el proceso de extracción de las sales por advección, los iones de sal disueltos son transportados por el flujo de la humedad desde el sustrato a la papeta debido a la diferente presión capilar. Para que este mecanismo se produzca, la papeta ha de contener suficiente cantidad de poros de menor tamaño que los del sustrato. Debido a que para los procesos de empapación y de desalación por advección se requieren papetas con propiedades distintas, existen dos posibilidades: o utilizar dos papetas diferentes para cada proceso (una con un tamaño de poros mayor que el sustrato para la empapación y otra con un tamaño de poros menor para la desalación por advección) o utilizar una misma papeta compuesta por un rango de poros polimodal. Se trata de un mecanismo más rápido que el anterior, se necesita introducir menos humedad en el objeto y, al finalizar el tratamiento, el objeto queda seco. En contra, la papeta ha de ser sustituida frecuentemente y el método depende de la distribución del tamaño de poros del sustrato, necesitando adaptar la papeta a las características de cada sustrato.

(P2)-Morteros de sacrificio: Se suelen utilizar cuando no es posible extraer una gran cantidad de sal con la técnica de las papetas debido, por ejemplo, a un ingreso constante de sales en el interior del material pétreo. En estos casos la aplicación de un mortero poroso de sacrificio permite que las sales solubles se transfieran de la piedra al mortero, cristalizando en el mismo y reduciendo su concentración en la piedra (la fuente de evaporación se mueve de la superficie pétreo a la superficie del mortero) (Fig. 3). Pueden ser aplicados en grandes áreas o en detalles. Cuando los morteros se degradan y comienzan a desprenderse, son retirados y aplicados de nuevo si es necesario. Dependiendo de su localización o tipo de sustrato se utilizan distintos materiales y mezclas como, por ejemplo, arena, cal, refuerzos de cemento, fibras inertes o partículas porosas. Los materiales utilizados no deben introducir nuevos iones de sales solubles, la adhesión entre el mortero y el sustrato ha de ser óptima, al igual que la resistencia del mortero a la solución salina, su eliminación ha de ser simple y no ha de haber interacción entre el sustrato y el mortero. Se trata de un método lento que puede durar algunos meses o incluso años, dependiendo del nivel de sales y de la velocidad de evaporación de la humedad.

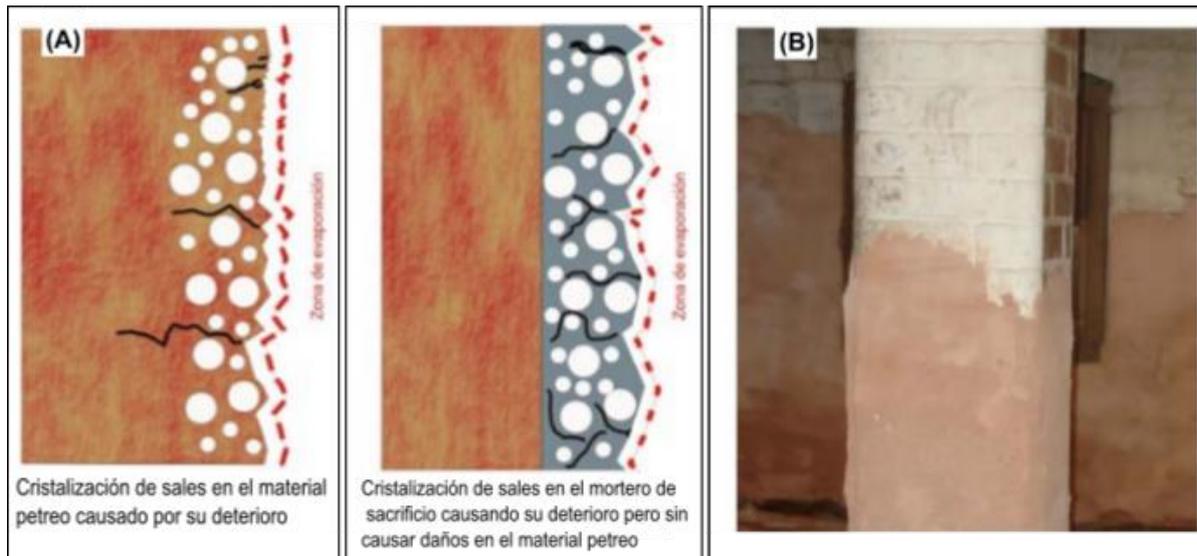


Figura 3. (A) Diagrama de cómo se produce la desalación empleando morteros de sacrificio. (B) Ejemplo de un mortero de sacrificio utilizado para desalar la parte inferior de un edificio en Adelaide-Australia (Zornoza, 2012).

(P3)-*Baños de inmersión*: Se basa en la inmersión del objeto a desalar en baños de solución acuosa neutra o alcalina, donde la extracción de los iones de sales disueltas se realiza por difusión de una región con mayor concentración (poros del objeto o capas de corrosión) a una región de menor concentración (solución del tratamiento). Se utiliza para desalar materiales pétreos de pequeño tamaño, metales, materiales orgánicos, materiales arqueológicos enterrados o sumergidos (cerámicas, huesos, marfil...) o elementos constructivos que se quieran desalar para ser reutilizados.

Los baños pueden ser estáticos (se debe cambiar el agua periódicamente, previa comprobación de la cantidad de sales disueltas) o dinámicos (se utiliza una corriente artificial de agua). La efectividad del proceso radica en la diferencia entre la sal contenida y la sal disuelta, en el cambio de baños, temperatura, movimiento, relación del volumen del objeto y el volumen de la disolución y en las características del objeto (tamaño, estructura o tortuosidad de los poros). Su aplicación es muy limitada en tamaño y composición de los objetos a sumergir, y éstos pueden sufrir daños de tipo químico (oxidación).

(P4)-*Métodos electroquímicos*: El principio de los métodos electroquímicos es transportar los iones dañinos fuera del material (ladrillo, metal, piedra, cerámica...) mediante la aplicación de un campo electrónico continuo (usando el fenómeno de la electromigración) a una capa de acumulación para ser eliminada después del tratamiento. Este método supone un mayor control de los mecanismos de transporte de las sales, además de actuar en una profundidad significativa. Cuando las sales, como por ejemplo el cloruro sódico, se ponen en contacto con agua se disuelven en iones de sodio (Na^+) y cloruro (Cl^-). Los iones positivos se mueven hacia el electrodo

negativo (cátodo) mientras los negativos se mueven hacia el positivo (ánodo). Con el paso del tiempo los iones son reducidos en el material poroso concentrándose en la capa de acumulación, en los alrededores de los electrodos, y son eliminados.

(P5)-Inhibidores: Son aditivos que se añaden a la disolución para promover o inhibir la cristalización de la sal dentro de los poros, modificando el crecimiento y morfología de los cristales. Funcionan como inhibidores de nucleación (se incrementa el periodo en el que se establece una sobresaturación y la formación de una nueva fase generando eflorescencias en vez de sub-eflorescencias⁴ o cripto-eflorescencias⁵), o como promotores de la cristalización (produciéndose la precipitación de la sal en los poros a sobresaturaciones bajas y reduciendo la presión de cristalización, minimizando así el daño). Entre los productos usados cabe destacar los fosfatos y polifosfatos que actúan como promotores de la cristalización de sulfatos, los derivados del ácido carboxílico (por ejemplo, el ácido cítrico que opera como promotor de cristalización de nitratos) o los ferrocianuros, que actúan como inhibidores de nucleación de cloruros.

(P6)-Eliminación de elementos: Se lleva a cabo en los casos en los que es mejor eliminar los elementos contaminados debido a la imposibilidad de extraer un contenido de sales suficiente como para detener su propio deterioro o la alteración que puede causar al resto de materiales. Habitualmente suelen ser morteros o cementos que contienen sulfatos (yeso) comúnmente usados en restauraciones históricas.

(S1)-Métodos mecánicos: Son métodos que actúan directamente sobre el material a eliminar de manera mecánica. Existe una gran variedad de materiales y equipos utilizados, como espátulas de ultrasonidos, microtornos y microincisores, instrumentos aeroabrasivos, bisturís, cepillos o escalpelos. Aunque continúan siendo muy utilizados debido a la facilidad de aplicación, rapidez, poca necesidad de equipos y su bajo coste, son agresivos con el sustrato (aumentan su porosidad, pueden rayar, erosionar o provocar roturas), eliminan la pátina del objeto y suponen su manipulación directa.

(S2)-Métodos químicos: Se basan en el uso de productos químicos que tienen como objetivo disolver los precipitados salinos de la superficie o la capa más externa del material. Se aplican directamente sobre estos precipitados o mediante el empleo de soportes inertes como papetas, colas celulósicas o arcillas. Existen diferentes tipos de tratamientos según la naturaleza del material a eliminar y el sustrato como, por ejemplo, tensoactivos (SDS), sales disueltas (bicarbonato sódico o bicarbonato

⁴ Sub-eflorescencias: cristalización de sales dentro de la roca pero en proximidad a la superficie (Alonso, 1986).

⁵ Cripto-eflorescencias: cristalización de sales en la zona más interna del material pétreo (Alonso, 1986).

de amonio, EDTA), ácidos y álcalis en baja concentración (ácido fluorhídrico, ácido oxálico o hidróxido sódico) o resinas de intercambio iónico. Entre estos métodos cabe destacar el método Ferroni-Dini para la eliminación de sulfatos y refuerzo de la estructura en materiales pétreos carbonáticos y pinturas murales.

(S3)-Láser: Esta técnica se utiliza para eliminar sales insolubles que forman costras en materiales pétreos o capas de corrosión deformantes, que distorsionan la forma y deterioran objetos metálicos, mediante el uso de la ablación láser. La aplicación del método se basa en la diferente capacidad de absorción de la radiación láser que presentan la costra y el sustrato. Cuando un rayo láser impacta en la superficie, la energía del rayo es diseminada por la vaporización de la suciedad. Una vez la suciedad ha sido eliminada, la luz se refleja en la superficie limpia y no es eliminado más material. Este proceso otorga al empleo del láser un grado de selectividad consecuencia del proceso de eliminación del material microestáticamente, permitiendo al restaurador parar la limpieza en el nivel deseado y discriminar las capas de alteración con respecto a la superficie original.

A pesar de la gran cantidad de métodos que se han desarrollado a lo largo de los años para evitar o minimizar el efecto de las sales solubles, por ser una de las mayores problemáticas para la conservación del patrimonio, hoy en día, la extracción de las sales solubles o desalinización, sigue siendo un problema sin resolver debido a su poca eficacia o la inviabilidad técnica y/o económica de los métodos actuales aplicados en obra. Además, numerosas experiencias ponen de manifiesto que en algunos casos, la desalinización con algunos de los métodos anteriormente descritos, puede incluso llegar a ser contraproducente, generando daños sobre las superficies pétreas, por una mala selección del método a utilizar o su inadecuada ejecución.

Por esta razón, incluso el Instituto del Patrimonio Cultural de España, en el pasado proclive a la realización de campañas de desalinización, en el último documento de *“Criterios de intervención en materiales pétreos”* (IPHE, 2003) reconoce abiertamente que *“la experiencia demuestra la imposibilidad de eliminar en su totalidad las sales contenidas en el interior de la piedra con los métodos actuales, siendo tan sólo posible su estabilización en el caso de que se pudiera lograr un control permanente de las condiciones ambientales, y garantizar que no se produjeran nuevos aportes de agua”*, aspectos, estos últimos, extraordinariamente difíciles de mantener a medio-largo plazo.

Sin embargo, el acelerado e irreversible deterioro del patrimonio cultural, incrementado notablemente en las dos últimas décadas por factores como el cambio climático (Brimbecomble et al., 2006; Grossi et al., 2011;) y la presencia de aerosoles atmosféricos cada vez más reactivos (SO_x, NO_x, etc.) que favorecen la

aparición y cristalización de sales solubles, exige un mayor esfuerzo en la puesta en marcha de nuevas metodologías de desalinización que frenen dichos procesos.

En este sentido, muy recientemente, algunos autores están desarrollando novedosos trabajos relacionados con la utilización de microorganismos para la eliminación de las sales solubles presentes en diferentes tipos de soportes pétreos, dentro de lo que se ha dado a conocer como biorremediación, aplicando los conocimientos derivados del campo de la purificación (desalinización) de acuíferos contaminados por nitratos y sulfatos de uso agrícola mediante el uso de bacterias.

Todos los trabajos existentes hasta la fecha (Webster, A. y May, E., 2006; Cappitelli et al., 2007; Polo et al., 2010; Alfano et al., 2011; Gioventù, et al., 2011), se centran en la eliminación de sulfatos y nitratos muy superficiales, limitándose la mayor parte de ellos, a la desalinización de pinturas murales o la eliminación de costras negras yesíferas.

Los primeros estudios encaminados a la desalinización bacteriológica en profundidad de soportes pétreos con presencia de sales en su interior (fábricas, muros, sillería, etc.) fueron llevados a cabo en el marco de los proyectos BACTEROSAL (2013-2014) y BIOCLEANING (2017-2018) desarrollados por la empresa GEA Asesoría Geológica, centrados en la búsqueda de cepas de bacterias reductoras con un elevado potencial desalinizador y medios de cultivo adecuados para un óptimo desarrollo de las mismas (Mateos et al., 2016).

Utilizando microorganismos de referencia como control positivo se pusieron a punto las técnicas de selección (screening) de bacterias con actividad sulfato-reductora (SRB) y nitrato-reductoras (NRB). Establecidas dichas técnicas, se procedió al análisis de la capacidad SRB y NRB de un conjunto de cepas bacterianas pertenecientes a la colección de cultivos disponibles en el banco mundial de microorganismos. Determinadas las bacterias con mayor poder desalinizador en medio líquido, se llevó a cabo la selección y optimización de los medios de cultivo más apropiados para un máximo rendimiento de estas bacterias. A tenor de los resultados iniciales obtenidos en sendos proyectos, se pudieron establecer unos protocolos provisionales de aplicación y control biológico que recogen aspectos tales como condiciones ambientales óptimas, ciclo de vida de las bacterias, control de los subproductos generados por el metabolismo, condicionantes atmosféricos e interferencia con colonias preexistentes, de cara al desarrollo de futuras investigaciones de desalinización en medio sólido a llevar a cabo en el laboratorio sobre materiales pétreos.

Es en este punto donde se enmarca el presente TFM, es decir, partiendo de las cepas y medios de cultivo preseleccionadas en los citados proyectos, y siguiendo los protocolos de aplicación y control establecidos, se pretende comprobar su grado de eficacia en profundidad, en este caso, sobre materiales pétreos previamente

salinizados, utilizando diferentes sistemas de inoculación y alimentación con medio de cultivo: succión capilar y papetas de celulosa (encaminadas a desalinizaciones de edificios históricos y esculturas “in situ”) e inmersión con vacío (orientadas a la desalinización de piezas arqueológicas).

Por lo tanto, el objetivo principal de este trabajo es conocer la capacidad de desalinización superficial y en profundidad sobre un material pétreo, de dos tipos de bacterias con potencial sulfato y nitrato reductor respectivamente.

2. MATERIAL SELECCIONADO

Las rocas sedimentarias, como calizas o areniscas, han sido utilizadas asiduamente desde la antigüedad como material pétreo de monumentos y esculturas, debido a una mayor facilidad de explotación y labre respecto a otros tipos de rocas ígneas y/o metamórficas. Sin embargo, este tipo de rocas, son en términos generales de menor durabilidad, muy especialmente frente a la cristalización de sales solubles. Por esta razón, para la realización de este trabajo se ha seleccionado una roca sedimentaria detrítica.

La roca utilizada ha sido la conocida como piedra de Postaer “Alte Poste”, también llamada Postaer Sandstein, Postaer Elbsandstein o Elbsandstein. Se trata de una arenisca proveniente de Alemania, situada cerca del río Elba en Alte Poste, concretamente entre las regiones de Wehlen y Posta. Extraída durante varios siglos en la cantera de “Alte Poste” y a partir de 2008 en dos canteras situadas en el valle de Wesenitz (Quarry “Alte Poste” y GPS Coordinates) (Fig. 4.A), con una potencia aproximada de entre 30 y 50 m. Es una roca de edad Cretácico Superior, ampliamente utilizada en el patrimonio histórico alemán tanto en interior como en exterior destacando entre otros su utilización en las Torres Bismarck, el Palacio de Zwinger o el palacio Albrechtsberg en Dresden (Fig. 4. B, C y D, respectivamente).

En España se ha utilizado en la construcción del Templo Expiatorio de la Sagrada Familia en Barcelona, debido a su potencia, ya que es necesaria la utilización de grandes bloques de roca para su construcción.

Para la realización de este trabajo se ha utilizado un total de 9 probetas paralelepípedas de 10x10x20 cm (numeradas desde PAP0 a PAP8), con un peso aproximado de 4,3 Kg y dos lajas de 10x7x1 cm. Todas ellas pertenecientes a la litoteca de la empresa Gea Asesoría Geológica (Fig. 5).

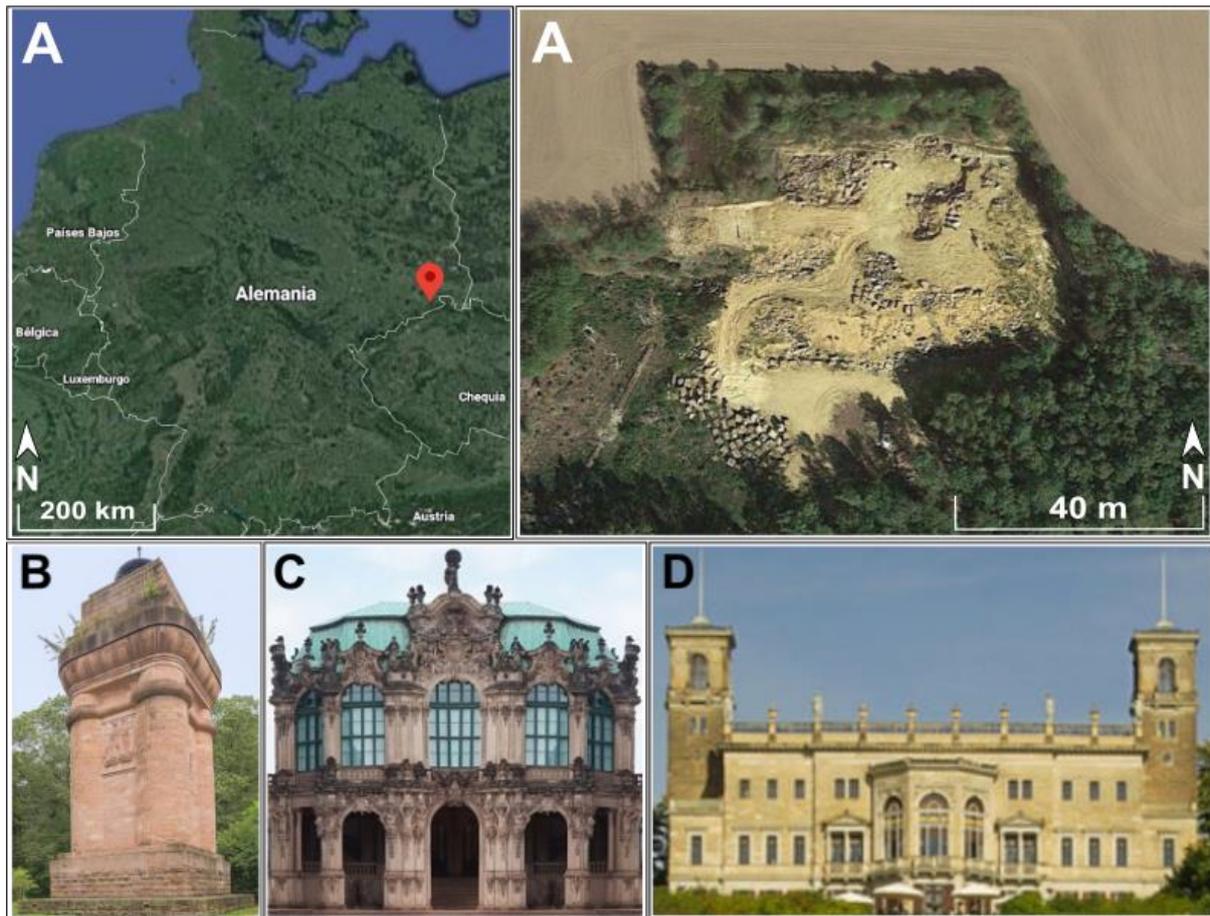


Figura 4. A) Situación de la cantera de extracción. B) Torre de Bismarck, Dresden. C) Palacio de Zwinger, Dresden y C) Palacio de Albrechtsberg, Dresden. (Fuente: Google Earth Pro).

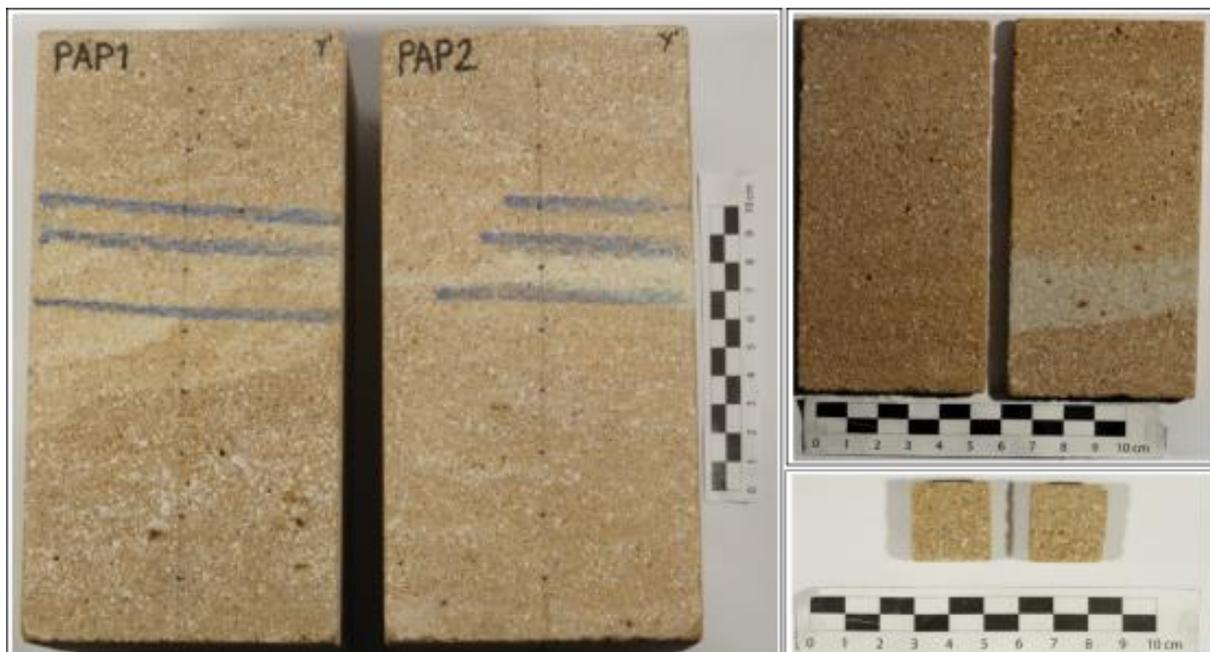


Figura 5. Aspecto macroscópico de algunas de las probetas de arenisca Postaer “Alte Poste” utilizadas en este trabajo. En azul se indica la posición de los planos de sedimentación deducida en cantera.

3. METODOLOGÍA DE TRABAJO

La metodología seguida en el presente TFM está dividida en una serie de fases secuenciales claramente diferenciadas, ligada a algunas de las cuales se ha realizado una serie de ensayos encaminados a caracterizar el material pétreo y su evolución desde diferentes puntos de vista (propiedades físicas, dinámicas, etc.). El esquema seguido aparece resumido en el siguiente diagrama (Fig. 6):

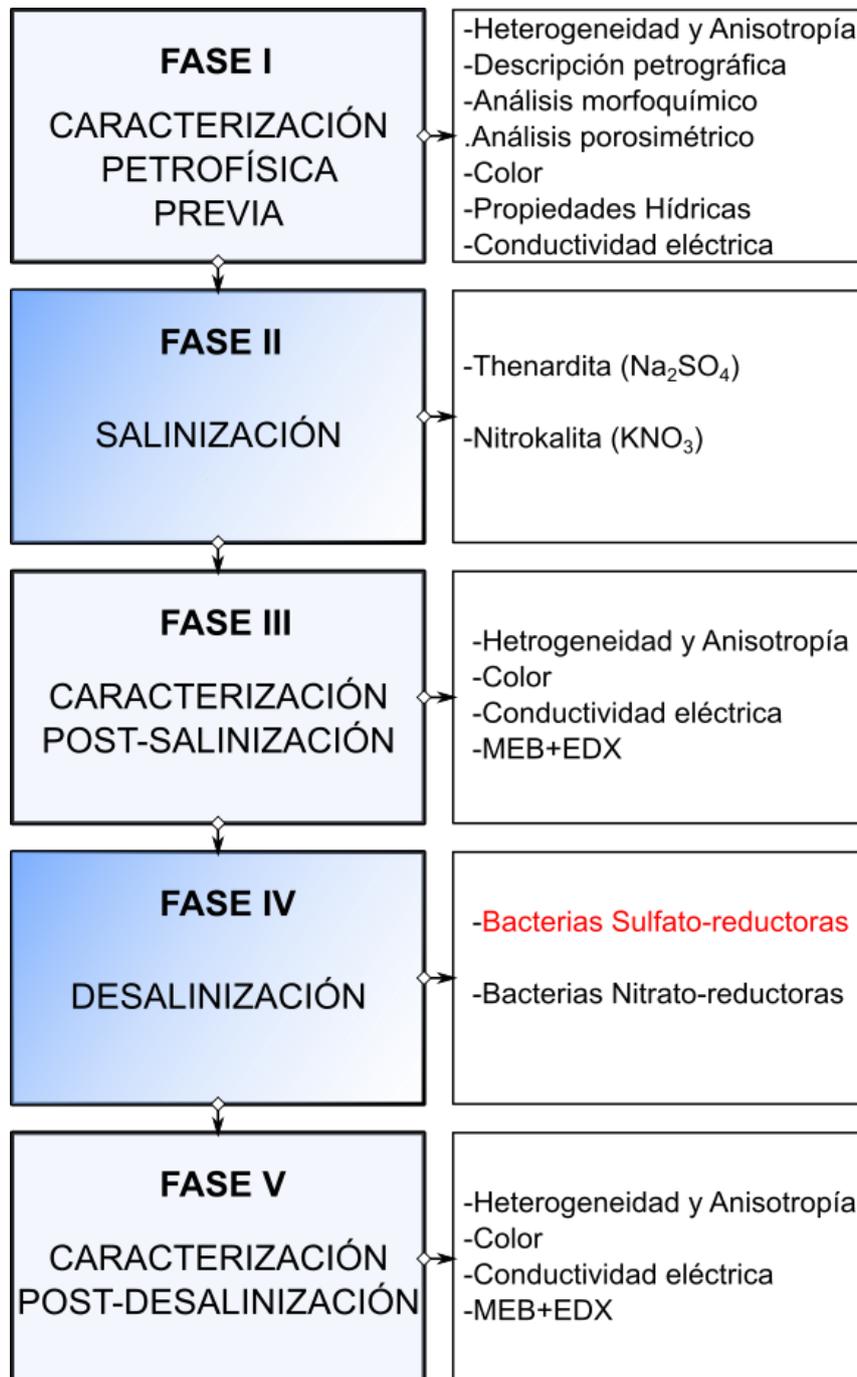


Figura 6. Esquema de flujo donde se indican las fases de estudio seguidas y los diferentes tipos de estudios realizados en cada una de ellas (en la Fase IV aparece marcado en rojo el apartado de bacterias Sulfato-reductoras ya que *no se pudo completar el estudio debido al estado de alarma decretado por el Estado por la COVID-19*).

3.1. Fase I. Caracterización petrofísica previa.

El objetivo de esta fase es caracterizar la roca desde un punto de vista petrofísico, con un doble objetivo: i) Conocer el comportamiento petrofísico de la roca de cara a definir la forma de actuar en posteriores fases (Ej.: duración de los tiempos de salinización o desalinización de las probetas en función de sus propiedades hídricas o de sus parámetros porosimétricos); ii) Conocer los valores iniciales de algunos parámetros físicos, químicos, dinámicos y/o eléctricos de la arenisca, que posteriormente puedan ser utilizados como línea de base para monitorizar la evolución del contenido en sales solubles del sistema poroso de la roca durante las posteriores etapas de salinización y desalinización bacteriológica.

Para la realización de esta caracterización petrofísica previa, tal y como se indica en la figura 6, se han realizado los siguientes estudios, algunos de los cuales se han repetido posteriormente.

3.1.1. Heterogeneidad⁶ y anisotropía⁷: velocidad de propagación de ondas P.

Son dos de las características petrográficas de mayor interés en el estudio de las propiedades físicas de cualquier material pétreo. Su correcta caracterización, independientemente de la escala de observación, tiene una marcada influencia en los estudios petrofísicos a desarrollar posteriormente, al ejercer un importante control sobre las diferentes etapas involucradas en los mismos (Ej.: muestreo, tipos de ensayos, interpretación de los datos, escala de modelización).

La determinación de ambas características petrográficas ha de ser obligatoriamente previa a cualquier otro tipo de estudio petrofísico, dado que el grado de anisotropía y heterogeneidad medido en el material pétreo deben marcar las estrategias de muestreo y posterior despiece, en lo que a número, tamaño, localización y orientación de las muestras se refiere (Mateos, 2011).

Igualmente, su determinación debe ser llevada a cabo de manera que se preserven las características originales del material pétreo en estudio (Ej.: composición, textura, estructura), para que otros ensayos puedan ser realizados sobre las mismas muestras, por lo que ha de recurrirse a la utilización de técnicas no destructivas (NDT), concretamente a la velocidad de propagación de ondas mediante el método de transmisión directa de ondas P, por ser estas las que mejor reflejan el papel de los distintos componentes petrográficos, mostrando especial repercusión la porosidad, microfisuración, densidad y grado de alteración de la misma (Montoto, 1996; Mateos, 2011).

⁶ La heterogeneidad se deduce del resultado de diferentes valores en distintas zonas de la roca tanto macroscópica como microscópicamente (Ej.: zona con micro-fisuras) (Mateos, 2011).

⁷ La anisotropía se deduce del resultado de diferentes valores con respecto a un mismo parámetro a lo largo de diferentes direcciones de medida (Ej.: respecto a la velocidad de propagación de ondas) (Mateos, 2011).

Siguiendo la norma ASTM – D 2845-00.(2000), se han determinado los tiempos de tránsito o “tiempos de vuelo” de las ondas P (t_p en μs) en tres direcciones del espacio (Fig. 7), según los ejes ortogonales X-X'; Y-Y'; Z-Z'. En las caras X e Y se han realizado medidas a intervalos de 2 cm, mientras que en Z (eje vertical) únicamente se realizó una medida en el centro de la misma.

Posteriormente, ha sido calculada la velocidad de propagación (V_p en m/s) según estas tres direcciones del espacio. Se asume una propagación lineal de las ondas ultrasónicas, ya que el error en los tiempos de vuelo es inferior al 1 %. Se han utilizado transductores de 1 Mhz de frecuencia de la casa comercial Panametrics, utilizando miel a modo de acoplante, a fin de garantizar un correcto contacto entre la piedra y la superficie de los transductores.



Figura 7. Determinación de la velocidad de propagación de ondas P por transmisión directa en las probetas de arenisca de Postaer. A la izquierda se pueden ver las marcas correspondientes a los puntos donde se hicieron las medidas. A la derecha, realización del ensayo.

3.1.2. Descripción petrográfica.

Con el fin de conocer sus características petrográficas se ha estudiado tanto el aspecto macroscópico como el microscópico de esta roca y también su composición mineralógica. Para ello se han utilizado diferentes técnicas:

- *Estudio del aspecto macroscópico con lupa* (OLYMPUS Sex16), equipada con una lente OLYMPUS DP72 que permite tomar fotografías de lo observado con la lupa.
- *Difracción de rayos X*, esta técnica permite el análisis cuantitativo y cualitativo de distintas fases cristalinas, tanto en materiales naturales, como en los creados sintéticamente. Se hace incidir un haz de rayos X sobre la superficie de la muestra, este rayo se difractará en una dirección particular y bajo unas determinadas condiciones, ambas vienen dadas por la ley de Bragg. Los

parámetros que definen si dicha difracción tiene lugar serán la longitud de onda de los rayos X, el espacio interplanar dentro del cristal y su ángulo de incidencia sobre la muestra.

- *Microscopía óptica de polarización* (MOP) (OLYMPUS Bx51), está equipado con la misma lente que la lupa mencionada anteriormente. Con él se obtiene una caracterización petrográfica a partir de láminas delgadas.

3.1.3. Análisis morfo-químico.

Se ha utilizado en diferentes fases del estudio, tanto para la caracterización petrofísica previa como para la caracterización post-salinización, observando de forma directa y analizando las sales cristalizadas en el sistema poroso de la roca, Finalmente se utilizó para ver la evolución posterior a la aplicación de las bacterias (Fig. 8) (las muestras utilizadas para este estudio son las especificadas en la figura 15).

Estos análisis han sido llevados a cabo mediante *Microscopía electrónica de barrido MEB* (TM3000 –Tabletop Microscope–HITACHI), esta técnica proporciona una gran profundidad de foco, lo que permite observar rasgos muy pequeños e irregulares, los cuales no se podrían ver mediante microscopía óptica (Benavente, 2002). Este modelo de microscopio tiene 40-30.000 aumentos, con 5 kV para observación de superficies y 15 kV para observación y composición; con opción de autofocus, autobalance de brillo y contraste y sombreado direccional de la topografía. Está asociado a un microanalizador EDX modelo Nano XFlash (Baker), esto permite identificar elementos automáticamente y realizar análisis cuantitativos de elementos ligeros desde el Boro en adelante (B, C, N, O, F...), se gestiona mediante el uso de un software llamado Bruker Quantax 70, que realiza el análisis sobre la imagen de SEM. Además de obtener un análisis de perfil línea y un mapeado ilimitado de elementos químicos. Toda esta información puede ser extraída y utilizada posteriormente en un pc y mediante el mismo software.



Figura 8. Detalle del microscopio electrónico de barrido (MEB) con microanalizador incorporado (EDX) utilizado en el presente trabajo.

3.1.4. Análisis porosimétrico.

Desde un punto de vista petrofísico, la correcta interpretación de la funcionalidad hidráulica del espacio poroso de una roca requiere del conocimiento previo de volumen, geometría y distribución de los espacios vacíos presentes, es decir, la *configuración de su sistema poroso*, para lo cual se ha recurrido a la porosimetría de inyección de mercurio (equipo Micromeritics- AutoPore IV).

Se trata de un ensayo sencillo y rápido, basado en la premisa de que un líquido no mojable (ángulo de contacto superior a 90°) solamente penetra en los capilares bajo presión (Abell et al, 1999). Por lo tanto, tras someter la cámara que contiene la muestra a vacío, y al aplicar una presión cada vez mayor sobre el mercurio, este va rellenando el espacio poroso abierto de la roca (Cook y Hover, 1999); como resultado, el mercurio invade primero los poros más grandes y sucesivamente, los más pequeños hasta que el sistema poroso está saturado o es incapaz de aceptar más mercurio debido a que el espacio poroso residual está pobremente conectado para permitir la penetración (Winslow y Diamond, 1970; Beaudoin, 1979). La relación entre la presión aplicada y el diámetro capilar equivalente de poros es descrita por Washburn (1921) como:

$$P = - 4\gamma \cos \theta / d$$

Donde; P = presión, γ = tensión superficial del líquido, θ = ángulo de contacto del líquido, y d = diámetro del capilar.

Las curvas de inyección de mercurio obtenidas en este ensayo proporcionan información de la porosidad conectada de la roca, obtenida a partir del volumen total de mercurio intruido en el seno de la misma, a la vez que, la distribución de los radios de acceso de poro se determina a partir del volumen intruido en cada incremento de presión. Sin embargo, no ofrecen directamente información acerca del tamaño o tipo de poros invadido ya que la cantidad de mercurio atrapado en un determinado intervalo de presión puede ser debido al relleno de muchos poros de varios tamaños o al de unos pocos poros de gran tamaño.

3.1.5. Color.

Las “*propiedades físicas elementales*” son las encargadas de caracterizar el aspecto y constitución física de las rocas (Esbert et al., 1997).

Dentro de este grupo se encuentra el color, controlado tanto por las características petrográficas de la roca como por los minerales o pigmentos que pueden tener en su composición. También influiría en esta característica el tamaño de grano, tendiendo a presentar colores más homogéneos la que tiene un tamaño de grano más fino.

Determinar el color es algo complejo ya que depende de muchos factores como el observador, la iluminación o las características del objeto. Se podrá expresar de tres formas diferentes (Esbert et al., 1997).

- Mediante observación visual (*cualitativa*): por ejemplo, verde, gris o amarillo. Esto será una observación subjetiva.

- Mediante claves alfanuméricas establecidas por comparación con patrones (*Semicuantitativa*): En este caso se utilizarán las denominadas “cartas de colores”. Las más utilizadas se basan en el sistema de Munsell, el cual, descompone el color en tres partes que se pueden representar en el espacio en una esfera.

- *Tono* o *Matiz* (tonalidad del color), la *Claridad*, *Luminosidad* o *Valor* (claridad del color) y el *Croma* o *Saturación* (intensidad del color).

- Mediante parámetros numéricos a partir del uso de técnicas instrumentales como colorímetros o espectrofotómetros (*cuantitativa*), que ha sido utilizada en el presente trabajo (colorímetro tri-estímulo (CHROMA METER CR- 400/410. KONICA MINOLTA).

Esta herramienta expresa el color a partir de las cantidades que contiene de tres estímulos primarios (rojo, verde y azul) y la luminosidad (de blanco a negro) igual que en el caso de las tablas de Munsell.

Los resultados se expresan mediante parámetros que se representan en un diagrama, siendo el más utilizado el $L^*a^*b^*$. En este diagrama el cromatismo es uniforme y se utiliza un código numérico para expresar los parámetros colorimétricos.

L^* mide la claridad (valores entre -100 para el negro y +100 para el blanco), a^* es el componente rojo si es positiva y el verde si es negativa y, por último, b^* será el componente amarillo si es positiva y el azul si es negativa; se relacionan ambas con el tono y el croma, son los dos ejes principales del color y son ortogonales entre sí.

En algunas representaciones también se incluyen los parámetros C^* y h . C^* representa el Croma, es decir la cantidad, pureza o saturación del color. h es el tono, que se define como el ángulo en la rueda de colores. C^* y h son las coordenadas cilíndricas polares que equivaldrían a las coordenadas cartesianas a^* y b^* (Fig. 9).

En este estudio se ha medido el color de 8 probetas de 10x10x20 cm, realizando 35 medidas repartidas por toda la superficie de la probeta. Para conocer el número de medidas, se calcula en primer lugar la acumulada de la luminosidad (L^*), obteniendo como resultado una gráfica, el punto donde la curva se convierte en asíntota marcará el número de medidas a realizar (Fig. 10).

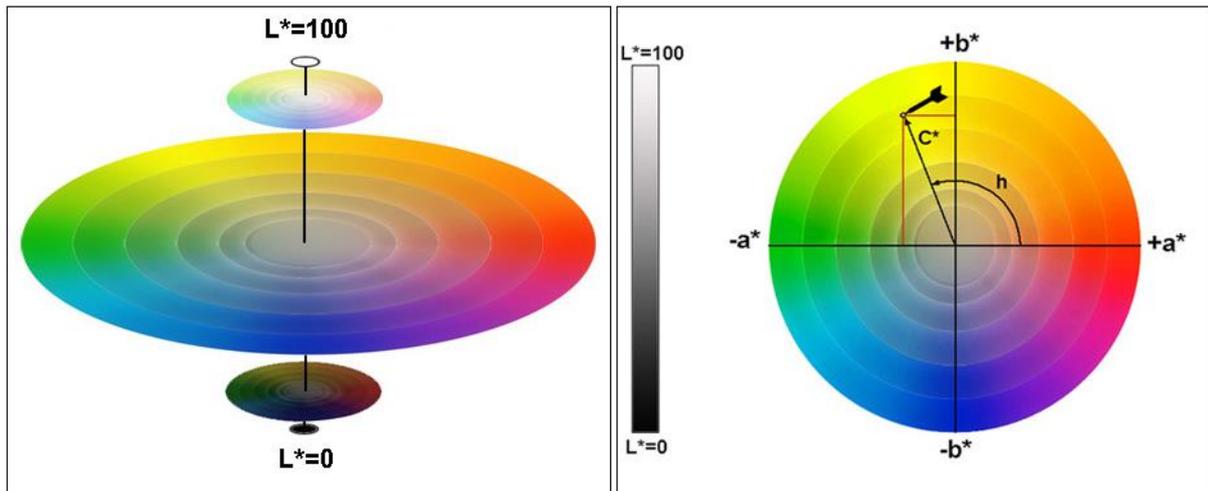


Figura 9. Sistema $L^*a^*b^*$ de color. A la izquierda, representación en perspectiva del espacio tridimensional $L^*a^*b^*$. A la derecha, su proyección sobre el plano ecuatorial.

Una vez se han realizado los diferentes ensayos se ha vuelto a medir el color de las muestras. Con estos datos se han calculado las diferencias de color, las cuales para los espacios L^* , a^* , b^* y C^* se expresan de la siguiente forma:

$$\Delta L^* = L^*_1 - L^*_0; \Delta a^* = a^*_1 - a^*_0; \Delta b^* = b^*_1 - b^*_0; \Delta C^* = C^*_1 - C^*_0$$

Donde L^*_1 , a^*_1 , b^*_1 , C^*_1 corresponden a los valores post-ensayo y L^*_0 , a^*_0 , b^*_0 , C^*_0 a los valores pre-ensayo.



Figura 10. Detalle del colorímetro tri-estímulo modelo CR-400/410 (KONICA). A la izquierda, equipo para utilizar de forma portátil. A la derecha, el mismo colorímetro utilizado de forma que los datos se transmitan directamente al ordenador mediante un software especializado.

Por otro lado, también se puede calcular el grado total del cambio de color sin determinar la dirección ni el sentido (ΔE^*), con el uso de la siguiente fórmula:

$$\Delta E^* = ((\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2)^{1/2}$$

Los resultados de estos cálculos se pueden comparar con el uso de una escala de grises normalizada (norma: UNE-EN ISO 105-A05 : 1998). La norma corrige el

ΔE_{ab} a un ΔE_F , asociando las diferencias de color apreciadas por el ojo humano a un número (GSc) situado en la escala de grises (Tabla III).

Tabla III. Valores en rango de grises para los cambios de color (norma: ISO 105-A05: 1998).

Rango de ΔE_F	GSc	Cambios al ojo humano
$< 0,4$	5	No visible
$0,4 \leq \Delta E_F < 1,25$	4,5	Límite
$1,25 \leq \Delta E_F < 2,10$	4	Muy ligero
$2,10 \leq \Delta E_F < 2,95$	3,5	Ligero
$2,95 \leq \Delta E_F < 4,10$	3	Evidente
$4,10 \leq \Delta E_F < 5,80$	2,5	Muy evidente
$5,80 \leq \Delta E_F < 8,20$	2	Acusado
$8,20 \leq \Delta E_F < 11,60$	1,5	Muy acusado
$\geq 11,6$	1	Extremo

3.1.6. Propiedades hídricas.

Las propiedades hídricas ayudan a caracterizar el comportamiento de la roca frente al agua. Al igual que el caso de los ultrasonidos, la respuesta de los materiales al agua se relaciona de forma directa con su composición petrográfica. Principalmente se debe a que los cambios en la textura y la composición de la roca inducen cambios en su sistema poroso haciendo que su comportamiento frente al agua varíe (Molina et al., 2011; Alonso et al., 2012).

La valoración de este comportamiento se hace, generalmente, mediante el estudio de diferentes propiedades hídricas simultáneamente (Esbert et al., 1997), cuyo análisis detallado permite obtener información de aspectos tales como los procesos de alteración, la durabilidad de los materiales, o en el caso que nos ocupa, la mayor o menor facilidad del medio de cultivo que transporta las bacterias desalinizadoras para circular a través del sistema poroso de la roca, lo que condicionará el grado de penetración de las bacterias en el seno de la roca, y con ello, su grado de eficacia.

Las propiedades hídricas se determinan siguiendo una serie de ensayos normalizados (RILEM; NORMAL; ISRM; UNE-EN) obteniéndose en todos los casos una serie de parámetros relacionados con el comportamiento de las rocas frente al agua (líquida o vapor). En la mayoría de estos ensayos se trata de medir el contenido en agua de las muestras y los resultados obtenidos se representarán en función del tiempo, obteniéndose de esta manera información de la cinética de absorción y pérdida de agua. Cabe destacar que en todos los casos se han utilizado probetas mucho mayores que las recomendadas en las normas, usando el mismo tamaño de probeta que se utilizará en las muestras a salinizar y posteriormente desalinizar, ya que el mayor interés de estos ensayos reside en determinar cómo se

moverá el medio de cultivo que transporta las bacterias por el seno de una roca de estas dimensiones, y no tanto, el valor de los datos obtenidos de dichos ensayos.

Las propiedades hídricas llevadas a cabo en este trabajo han sido las siguientes (Figs. 11 a 14):

- *Absorción libre* (UNE-EN 13755 : 2008).
- *Absorción forzada* (UNE-EN 1936 : 2007).
- *Evaporación* (UNE-EN 16322 : 2013).
- *Absorción por capilaridad* (UNE-EN 1925 : 1999).

La *absorción libre* de agua se hace mediante la inmersión total de las muestras durante un total de tiempo de una semana (Fig. 11).

La cantidad de agua absorbida por la roca y la rapidez con la que lo hace, en condiciones ambientales de presión y temperatura, dependerá de sus características petrográficas, destacando las características de su sistema de poros (cantidad, tamaño, forma o conectividad entre ellos) (Valdeón, 1989; Karaca, 2010). A partir de este ensayo se puede calcular el contenido en agua en función del tiempo (W_t) y una vez hemos obtenido el dato del contenido en agua en saturación (W_s) también podemos conocer el grado de saturación en función del tiempo (S_t),

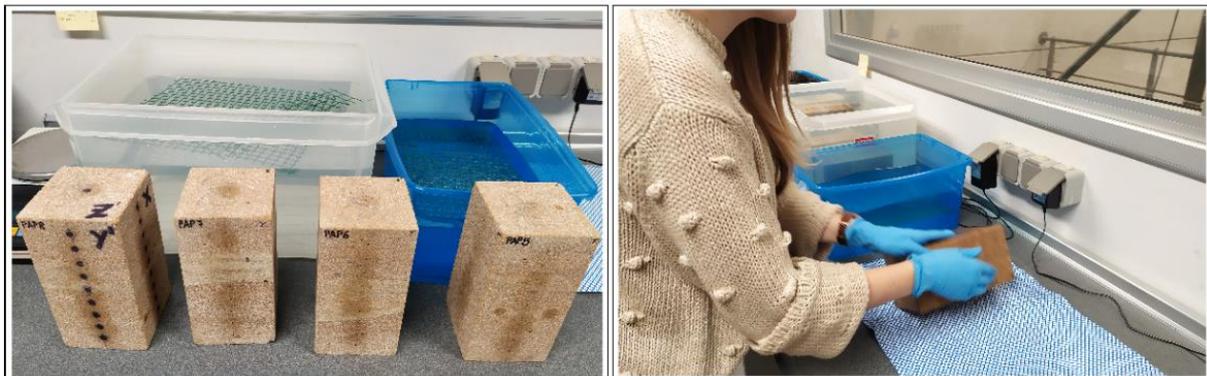


Figura 11. Ensayo de absorción libre. A la izquierda, las muestras secas antes de ser introducidas en el agua. A la derecha, durante el ensayo, secando las muestras antes de ser pesadas.

Se pueden comparar W_t y W_s (dato previo), y la diferencia entre ellos está directamente relacionada con la tortuosidad del sistema poroso de la muestra. A medida que aumenta la comunicación entre los poros disminuye la diferencia que hay entre estos dos valores, por lo tanto, su comparación puede ser útil para conocer el grado de comunicación entre los poros. Cuanto menores sean estos coeficientes (W_t y W_s) menor será la influencia negativa del agua en la roca (Esbert et al., 1997).

La *absorción forzada* de agua se hace mediante vacío. Se introduce la muestra en una campana de vacío transparente y de alta hermeticidad dado que es sometida

a elevados vacíos (10^{-4} milibares) y dotada de una llave doble que permite por un lado hacer el vacío cuando el sistema es conectado a una bomba de paletas, y por otro lado, sin romper el vacío generado en el interior de la cámara, inyectar por succión el líquido elegido que, dada la ausencia de aire en el interior de los poros de la muestra, penetrará completamente en su seno (Fig. 12).

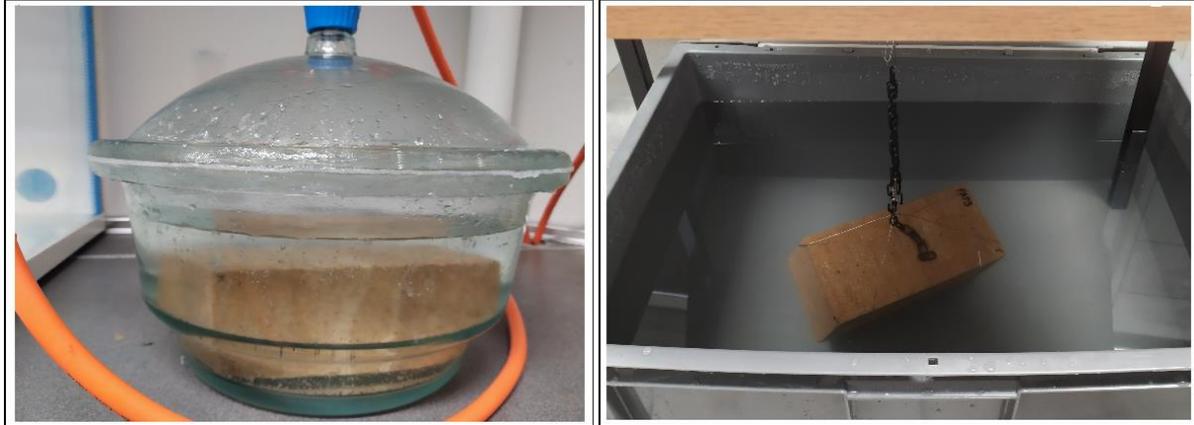


Figura 12. Ensayo de absorción forzada mediante vacío. A la izquierda, la campana donde se hacen los vacíos. A la derecha, la pesada hidrostática posterior.

Al someter a vacío rocas que se encuentran sumergidas en agua se conseguirá, teóricamente, saturar al máximo sus espacios vacíos. Esto permite, por lo tanto, conocer su capacidad máxima de imbibición de agua (Valdeón, 1989). A partir de este ensayo se puede calcular el contenido de agua en saturación (W_s), la porosidad abierta (accesible al agua) (n_o) y la densidad de la roca seca (densidad aparente) (ρ_d).

Una vez las muestras se han sometido a la absorción forzada de agua mediante vacío, se estudia la *evaporación* del agua que contienen (Fig. 13).

Es importante conocer la capacidad de evaporación de agua de la roca, de cara a conocer la configuración de su sistema poroso, ya que esto influye en la rapidez con la que se producirá la evaporación. Sistemas porosos mal conectados o de elevada tortuosidad darán lugar a que parte del agua que entra en la roca durante la saturación quede atrapada largos periodos de tiempo en las zonas de más difícil acceso, en lo que se ha dado a conocer como porosidad abierta atrapada (Valdeón, 1989).

A partir de este ensayo se puede calcular el contenido de agua en evaporación (W_e) y analizar la cinética del proceso, viendo como disminuye el contenido en agua de la muestra en función del tiempo (W_t) y también su grado de saturación (S_t), los cuales se han calculado de la misma forma que se ha hecho en el caso de la absorción libre de agua.



Figura 13. Ensayo de evaporación. A la izquierda, muestras de PAP5 a PAP8 al comienzo del ensayo. A la derecha, muestras de PAP1 a PAP4 pasados siete días.

Finalmente, y en relación con la *capilaridad*, cabe citar que, un material poroso en contacto con una superficie de agua succionará la misma a una presión inversamente proporcional al tamaño de sus capilares (Esbert et al., 1997). La altura alcanzada por el agua en las muestras también dependerá del tamaño de los poros, por lo tanto, en las muestras que tengan un mayor porcentaje de microporosidad alcanzará una altura mayor y viceversa (Fig. 14).

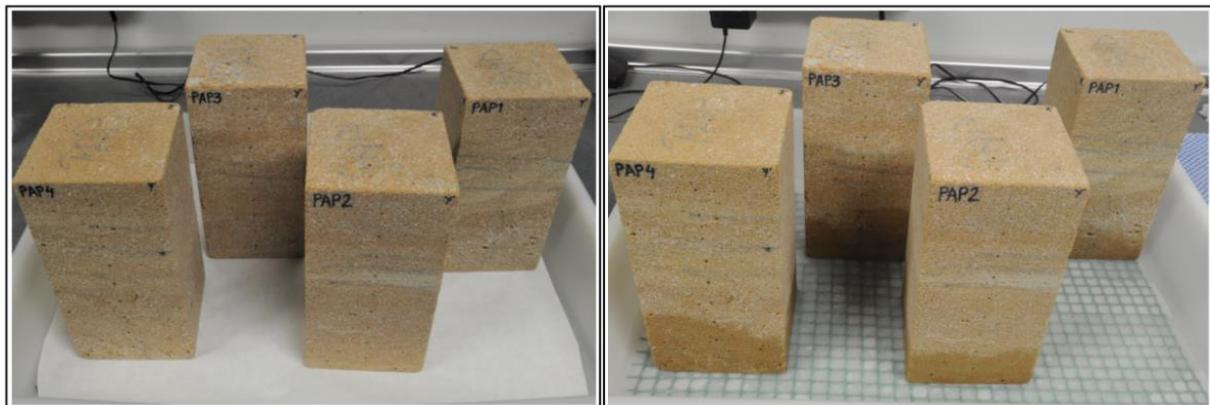


Figura 14. Ensayo de absorción por capilaridad. A la izquierda, las muestras PAP1 a PAP4 antes de comenzar el ensayo. A la derecha, las mismas muestras una vez ha finalizado el ensayo, se puede ver la altura que ha alcanzado el agua.

Al entrar en contacto el agua con el material, esta ascenderá a una velocidad que dependerá, de nuevo, del sistema poroso de la piedra. Dentro de este campo presenta mayor importancia el volumen de poros que su tamaño, por lo tanto, a mayor porosidad, mayor será la absorción de agua, habiendo una relación lineal entre ambos aspectos. (Mamillan, 1981; Esbert y Ordaz, 1985; Valdeón, 1989).

También puede influir, en cierta medida, la presencia de materiales hidrófilos y su capacidad mayor o menor de absorción (Ordaz et al., 1984; Esbert y Ordaz, 1985). A

partir de este ensayo se calcula el coeficiente de capilaridad (C) que es la cantidad de agua absorbida por unidad de superficie en relación con el tiempo. Además, se puede calcular la penetración capilar (A) que cuantifica la altura que ha alcanzado el agua absorbida.

3.1.7. Conductividad eléctrica.

Como parte integral de la caracterización petrofísica de las probetas antes y después de su salinización, y tras la desalinización bacteriológica, las probetas objeto de estudio en cada una de las fases han sido sometidas a un análisis tridimensional de conductividad eléctrica. Para ello, en cada una de las probetas objeto de estudio se han obtenido un total de nueve testigos cilíndricos de 20 cm de longitud y 19 mm de diámetro, perfectamente localizadas mediante la generación de un sistema de cuadrantes clasificados mediante letras y números. Posteriormente, cada uno de estos testigos ha sido subdividido en 20 discos de aproximadamente 1 cm de longitud y 19 mm de diámetro (Fig. 15).

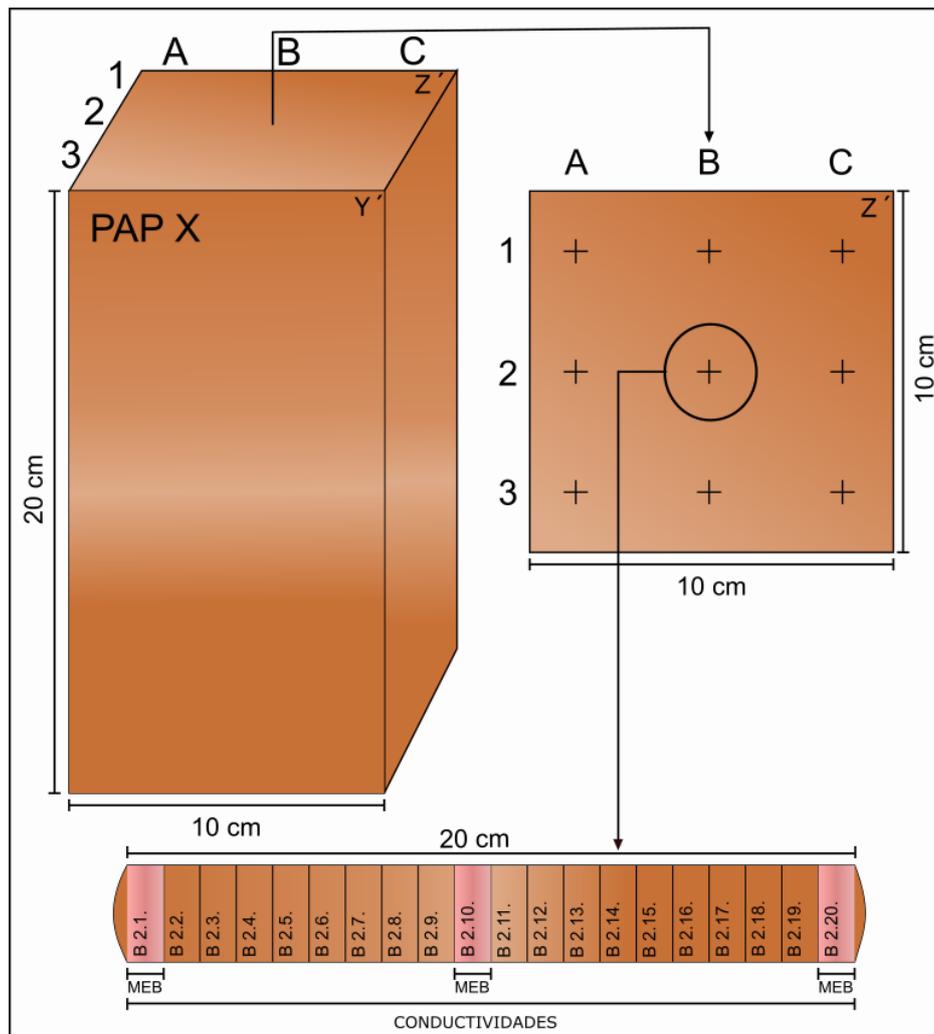


Figura 15. Esquema ilustrativo del proceso de muestreo seguido para la ejecución del ensayo de conductividad eléctrica. Clasificación numérica y división de cada testigo realizado. Diferenciación del uso que se hace con cada una de las lajas obtenidas.

La perforación de los testigos se ha realizado mediante un taladro HILTI DD130 con una broca de 19 mm de diámetro interior, mientras que la obtención de los discos se ha llevado a cabo con sierra de disco diamantado (NUOVA-BATTIPAV). En todos los casos se ha trabajado sin agua a fin de no disolver las sales solubles presentes. Sobre los 180 discos obtenidos de cada una de las probetas, se ha procedido a la medida de la conductividad eléctrica, con el fin de poder realizar una modelización tridimensional de la distribución de sales solubles en el interior de la probeta mediante el software Voxler 3.

Para la medida de la conductividad eléctrica, y mediante la utilización de un mortero de ágata a fin de evitar posibles contaminaciones, se ha molturado y pulverizado cada uno de los discos, hasta obtener muestras en polvo por debajo de $1\ \mu\text{m}$. A continuación, y previo cuarteo de la muestra, se han mezclado dos gramos de muestra en polvo con veinte mililitros de agua destilada, removiendo enérgicamente la mezcla durante un minuto. Transcurridas 24 horas, se procede al filtrado de las muestras a fin de obtener una solución acuosa con sales disueltas libre de cualquier tipo de residuo insoluble. El valor de la conductividad eléctrica ha sido medida mediante un conductímetro (HANNA- Instruments. HI 9033-Multi-range y sensor HI 76302W) (Fig. 16).

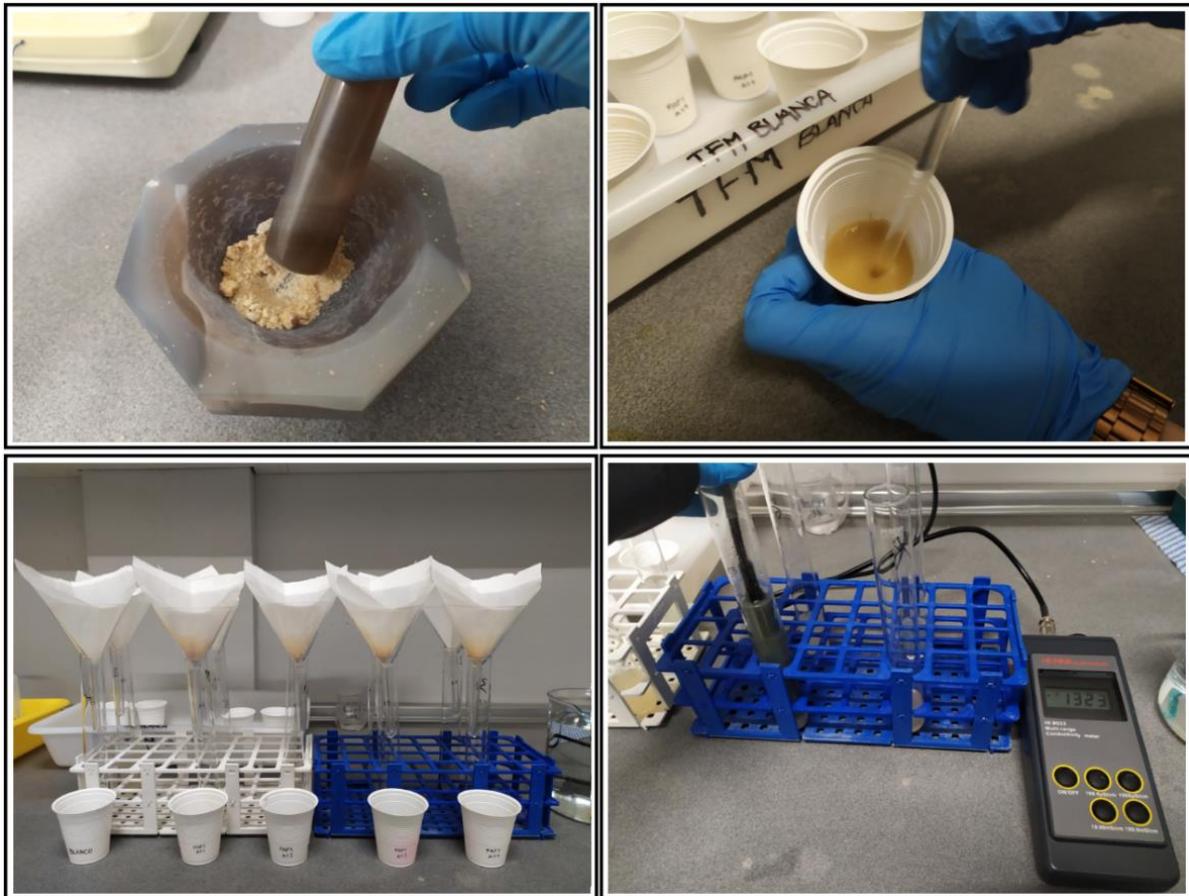


Figura 16. Proceso de realización de las medidas de conductividad. Con conductímetro HANNA-Instruments. HI 9033-Multi-range y sensor HI 76302W.

3.2. Fase II. Salinización.

El objetivo de la segunda fase del estudio ha sido introducir en el seno de los materiales pétreos los dos tipos de sales solubles objeto de estudio (sulfato y nitrato), como paso previo a su posterior desalinización bacteriológica (Fase IV). Para ello, se ha optado por una salinización inducida bajo vacío previo a fin de garantizar que la salmuera alcanzaba el interior de las probetas, y no se producía una salinización meramente superficial.

A fin de evaluar la actividad sulfato y nitrato-reductora de las bacterias, se ha optado por la utilización de Thenardita (Na_2SO_4) y Nitrokalita (KNO_3) respectivamente, por ser estas, dos de las sales solubles más habituales en los bienes que conforman el patrimonio histórico y arqueológico. A este fin, y para cada tipo de sal, se han preparado salmueras al 14 % de concentración salina diluidas en agua destilada, similares, por lo tanto, a las concentraciones que se proponen en el ensayo de resistencia a la cristalización de sales (UNE-EN 12370 : 1999). Se prepararon unos 20 litros de cada salmuera para poder salinizar las ocho probetas involucradas en esta fase de estudio (PAP1 a PAP4 con Na_2SO_4 y PAP5 PAP8 con KNO_3). La preparación de las salmueras ha sido en ambos casos gradual, mezclando poco a poco el agua destilada caliente con las respectivas sales a fin de favorecer la disolución de las mismas (Fig. 17).



Figura 17. Proceso de preparación de la salmuera, en este caso con la sal KNO_3 a una concentración del 14 %.

Preparadas las salmueras, la salinización inducida de las probetas ha seguido el mismo procedimiento que se ha empleado para hacer el ensayo de absorción forzada de agua. Es decir, una vez secas las probetas hasta alcanzar peso constante, estas son sometidas a vacío dentro de una campana de vidrio durante 24 horas. Transcurrido este tiempo, se interrumpe el vacío, y a través de una llave doble se permite la entrada de la salmuera al interior de la campana, que se inunda lentamente hasta que transcurridos unos 15 minutos la muestra queda

completamente sumergida. Se activa nuevamente el vacío, manteniéndolo durante 24 horas, transcurridas las cuales se interrumpe nuevamente el vacío, y sin que se permita la entrada de aire, la probeta sumergida en salmuera queda en reposo durante 48 horas más. El último paso consiste en romper el vacío, permitiendo la entrada de aire en el interior, procediendo a la apertura de la campana y a la extracción de la muestra de su interior (Fig. 18).



Figura 18. A la izquierda, proceso de salinización mediante vacío de las muestras PAP7 (izq) y PAP8 (drch). A la derecha, la probeta PAP 4 salinizada con NaSO_4 tras 9 días en la estufa y la probeta PAP6 salinizada con KNO_3 tras 3 días en la estufa.

A continuación, con el fin de que se produzca la precipitación de las sales en el sistema poroso de la roca, se procede al secado de las probetas a 60°C , en estufa de ventilación forzada, hasta alcanzar peso constante. Este proceso se ha repetido para las cuatro muestras salinizadas por Thenardita y las cuatro salinizadas por Nitrokalita de manera individualizada.

3.3. Fase III. Caracterización post-salinización.

El objetivo de esta tercera fase del estudio es conocer el grado de salinización que han alcanzado las probetas y la distribución de las sales solubles en el seno de la roca, prestando especial atención tanto a las variaciones de porosidad como a la forma en que las sales ocupan el sistema poroso. Para ello, en esta fase se repetirán sobre las mismas probetas, mediante NDT, algunos de los ensayos llevados a cabo en la Fase I.

Una vez que las probetas están secas y alcanzan un peso constante, previamente a la realización de cualquier ensayo se ha limpiado la superficie de las muestras con un cepillo de púas metálicas suaves (Fig. 19). De esta forma se elimina de la superficie la sal que ha podido cristalizar durante el secado, y que debido a que pueden interferir en los resultados son eliminadas previamente. Posteriormente a esta limpieza superficial, las muestras han sido nuevamente pesadas a fin de comprobar realmente la ganancia en peso de las probetas durante

la fase de salinización, aspecto a medir nuevamente tras la desalinización bacteriológica.



Figura 19. Detalle de la limpieza de las probetas posterior al secado de las mismas tras su salinización. A la izquierda, probeta PAP1 salinizada con Na_2SO_4 . A la derecha, probeta PAP 6 salinizada con KNO_3 .

Por lo tanto, los ensayos ejecutados nuevamente en esta fase, cuya metodología ya ha sido previamente descrita en el capítulo “3.1.”, aparecen sintetizados en el esquema de la figura 6 (pág. 19).

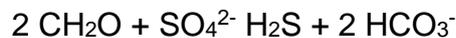
Una de las 4 muestras salinizadas con Na_2SO_4 (PAP1) y otra del grupo de las salinizadas con KNO_3 (PAP5) han sido utilizadas para validar la profundidad de penetración de las sales solubles. Para ello, se ha utilizado una combinación de técnicas no destructivas (NDT), como color y ultrasonidos y en último lugar, técnicas destructivas (DT), como conductividad eléctrica y MEB.

3.4. Fase IV. Desalinización bacteriológica.

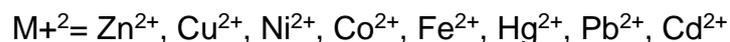
Partiendo de las cepas y medios de cultivo preseleccionadas en los proyectos BACTEROSAL y BIOCLEANING (GEA Asesoría Geológica), y siguiendo los protocolos de aplicación y control establecidos en los mismos, en esta fase se procederá a intentar eliminar las sales solubles introducidas artificialmente en el seno de la roca, mediante el uso de las bacterias sulfato-reductoras (SRB) y nitrato-reductoras (NRB).

En relación a las dos *cepas bacterianas* utilizadas en este proyecto (Fig. 20), en el presente Trabajo Fin de Master (TFM), no se puede citar la familia, especie y género a la cual pertenecen, por estar en tramitación su protección industrial. Igualmente, los medios de cultivo han sido específicamente diseñados para estas bacterias, por lo que la información disponible es muy restringida. No obstante, cabe citar la siguiente información:

Bacterias sulfato-reductoras (SRB): las bacterias utilizadas son anaerobias obligadas que utilizan sulfato u otros compuestos oxidados de azufre para la producción de H₂S. Este tipo de bacterias se encuentran fundamentalmente en ambientes anóxicos ricos en sulfatos como suelos, lodos, etc. Las reacciones que se llevan a cabo para la reducción de sulfatos dando lugar a la formación de sulfuros metálicos de baja solubilidad son las siguientes:



Siendo: CH₂O= fuente de carbono



Bacterias nitrato-reductoras (NRB): La desnitrificación es el proceso de reducción de nitrato hasta nitrógeno gas, que habitualmente es llevado a cabo por determinadas bacterias en ausencia de oxígeno. Este proceso ocurre en etapas sucesivas catalizadas por diferentes sistemas enzimáticos, generándose varios productos intermedios: nitritos, óxido nítrico y óxido nitroso. La desnitrificación requiere un sustrato orgánico como fuente de energía y de carbono, como metanol, etanol, ácido acético, glucosa, etc.



Figura 20. Detalle de las bacterias utilizadas en el TFM, almacenadas en tubos falcon y conservadas en un congelador a -20°C. Cada tubo falcon contiene millones de bacterias que pueden ser utilizadas para inocular nuevos medios de cultivo y obtener millones de bacterias a utilizar nuevamente.

Antes de proceder a la desalinización bacteriológica de las probetas objeto de estudio, se ha preparado los dos medios de cultivo específicos necesarios para la inoculación con cada tipo de bacterias SRB y NRB. Estos medios de cultivo fundamentalmente están compuestos por agua destilada (98 %) con una serie de aditivos orgánicos e inorgánicos necesarios para el proceso metabólico de las bacterias (Fig. 21).

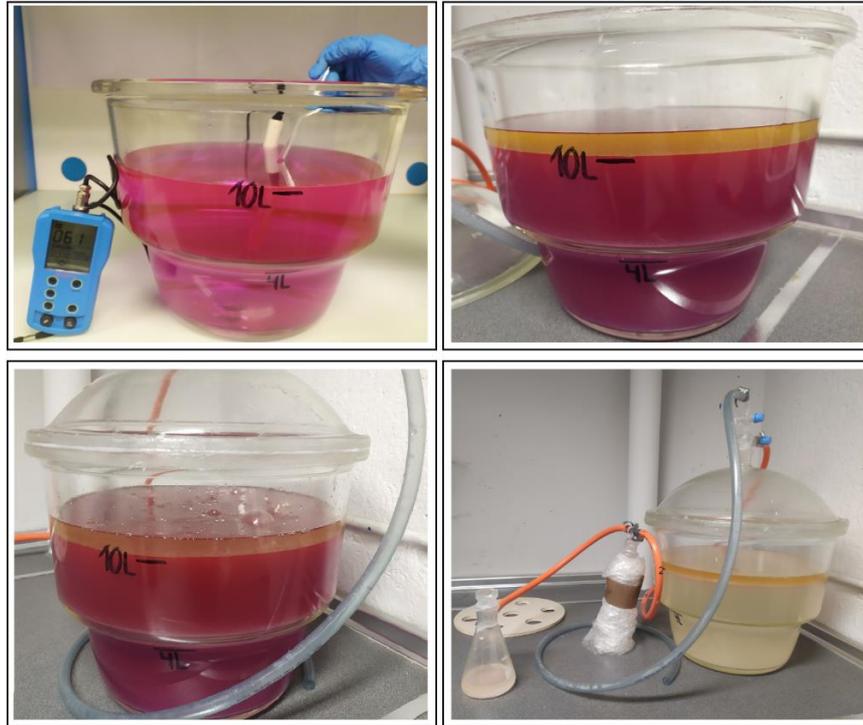


Figura 21. Preparación del medio para el cultivo de bacterias sulfato-reductoras. Arriba a la izquierda, momento de ajuste del pH tras la mezcla de las soluciones que componen este medio. Arriba a la derecha, aspecto final tras ajustar el pH, se puede ver el color del medio cuando aún contiene oxígeno. Abajo a la izquierda, imagen durante la aplicación del vacío a la campana. Abajo a la derecha, aspecto de ambos recipientes tras veinticuatro horas de vacío, se puede observar el cambio total de color del medio cuando se ha eliminado por completo el oxígeno del mismo.

Para ello, de forma previa, se desinfectaron todos los utensilios que se fueran a utilizar para minimizar la presencia de microorganismos no deseados. Se han lavado con agua y jabón, se dejaron secar al aire y finalmente se introdujeron durante un mínimo de veinticuatro horas en una cámara de rayos ultravioleta (UV) para su desinfección (Fig. 22).



Figura 22. Desinfección del material mediante aplicación de luz ultravioleta (UV).

Una vez que los medios de cultivo específicos de cada tipo de bacterias (SRB y NRB) están listos, es el momento de agregar la bacteria, la cual se encuentra en el congelador ya preparada para ser inoculada directamente. Para un mejor crecimiento primero se ha incubado un volumen más pequeño de la misma en el matraz de buchner. Se pesó la cantidad necesaria de esta bacteria en relación al volumen de medio utilizado y se ha introducido con la ayuda de una jeringuilla con aguja, a través del aceite. Una vez hecho esto, se han tapado los accesos del matraz con algodón y se ha introducido en una estufa de ventilación forzada a 30°C durante un periodo de incubación de una semana (Fig. 23).



Figura 23. Proceso de incubación de las bacterias SRB. Tras la preparación y desoxigenación del medio adecuado para su crecimiento.

Finalizada la incubación en los matraces, el cultivo desarrollado sirve para inocular a su vez volúmenes mayores de medio sin cultivar, esta vez en botellas de 1 litro, obteniendo así las cantidades necesarias para los ensayos a desarrollar posteriormente. Así, a las botellas de medio sin cultivar, se les ha añadido los mililitros necesarios del cultivo previamente crecido en los matraces y se ha incubado nuevamente en las mismas condiciones durante una semana más (Fig. 24).



Figura 24. Preparación del medio para las bacterias nitrato-reductoras. Izquierda, incubación previa. Derecha, resultado. Ambos en estufa de ventilación forzada a 30°C.

La desalinización de las probetas se ha realizado de tres formas diferentes a fin de comprobar cuál de ellas es la más válida en cada caso. A continuación, se explica el procedimiento seguido en cada caso:

– *Desalinización bajo vacío con agua destilada:* El objetivo fundamental de esta primera forma de desalinización es conocer el grado de eliminación de sales solubles en el seno de la roca que se produce simplemente por disolución de las sales. De esta manera, teniendo en cuenta que los medios de cultivo están constituidos por un 98 % de agua destilada, podremos saber qué parte de la disolución bacteriológica puede ser debida a este efecto y no a la acción de las propias bacterias reductoras.

En este caso se seleccionaron dos probetas, una de cada tipo de sal (PAP2: Na_2SO_4 y PAP6: KNO_3) sometiendo cada una de ellas a un vacío de 24 horas, tras la cuales se introduce lentamente el agua destilada hasta sumergir completamente las probetas, y se aplica nuevamente vacío durante 24 horas. Finalizado el mismo, se rompe el vacío y se deja la muestra sumergida en agua destilada durante una semana, secando posteriormente las muestras en estufa de ventilación forzada a 60°C hasta alcanzar peso constante (Fig. 25).

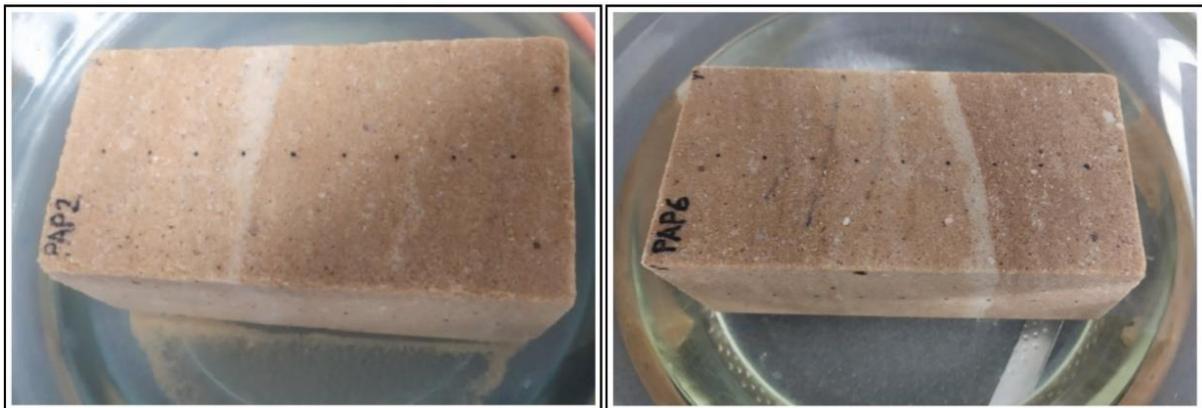


Figura 25. Aspecto de las probetas PAP2 y PAP6 sumergidas tras su desalinización bajo vacío y con agua destilada.

– *Desalinización bajo vacío con bacterias reductoras:* Se llevó a cabo sobre la probeta PAP7 (KNO_3), siguiendo un procedimiento muy similar al anteriormente descrito. Es decir, la muestra fue sometida a vacío durante 24 horas. Transcurrido este tiempo, el recipiente es inundado con el medio de cultivo inoculado con la bacteria correspondiente, en este caso la NRB. La subpresión existente en el seno de la roca por el efecto del vacío, facilita la penetración del mismo hacia el interior del material pétreo. Transcurridos 7 días de inmersión, durante el cual las bacterias han estado actuando, se ha sacado la muestra y se ha secado en estufa de ventilación forzada a 60°C hasta alcanzar peso constante (Fig. 26).



Figura 26. Desalinización de la probeta PAP7 mediante vacío y bacterias nitrato reductoras (NRB). A la izquierda, durante la aplicación del vacío tras introducir el medio de cultivo en la campana (duración de 24 horas). A la derecha, la muestra sumergida durante el periodo de reposo de siete días.

A modo de control se ha medido diariamente la conductividad (conductivímetro HANNA- Instruments. HI 9033-Multi-range y sensor modelo HI 76302W) y el pH (con medidor multiparámetro de HANNA- Instruments, modelo HI 9811-5 y sensor modelo HI 1285-5) de la solución bacteriológica en el interior de la campana para comparar estos datos con el valor de los mismos previos a la desalinización.

Debido al estado de alarma decretado por el Estado por la COVID-19, no se ha podido realizar este ensayo con las bacterias sulfato-reductoras (SRB).

– *Desalinización mediante papetas y bacterias reductoras:* Para este proceso se ha utilizado la probeta PAP8 (KNO_3). Las paredes de la muestra se han recubierto con una pasta de celulosa que se ha mezclado con el propio medio de cultivo inoculado con bacterias y se han envuelto con un film de plástico a fin de evitar la evaporación de los fluidos, facilitando así, la infiltración en el seno de las muestras por capilaridad y percolación (Fig. 27).

La inoculación con bacterias de la piedra y el posterior suministro de medio de cultivo se ha realizado por goteo en la superficie de la probeta, la cual, se ha dejado sin cubrir con plástico para este fin (Fig. 27, abajo-derecha).

Una vez han pasado los siete días de ensayo, se ha retirado la cubierta de celulosa de las muestras y se han introducido en la estufa a 60°C hasta alcanzar un peso constante.

Debido al estado de alarma decretado por el Estado por la COVID-19, no se ha podido realizar este ensayo con las bacterias sulfato-reductoras (SRB).

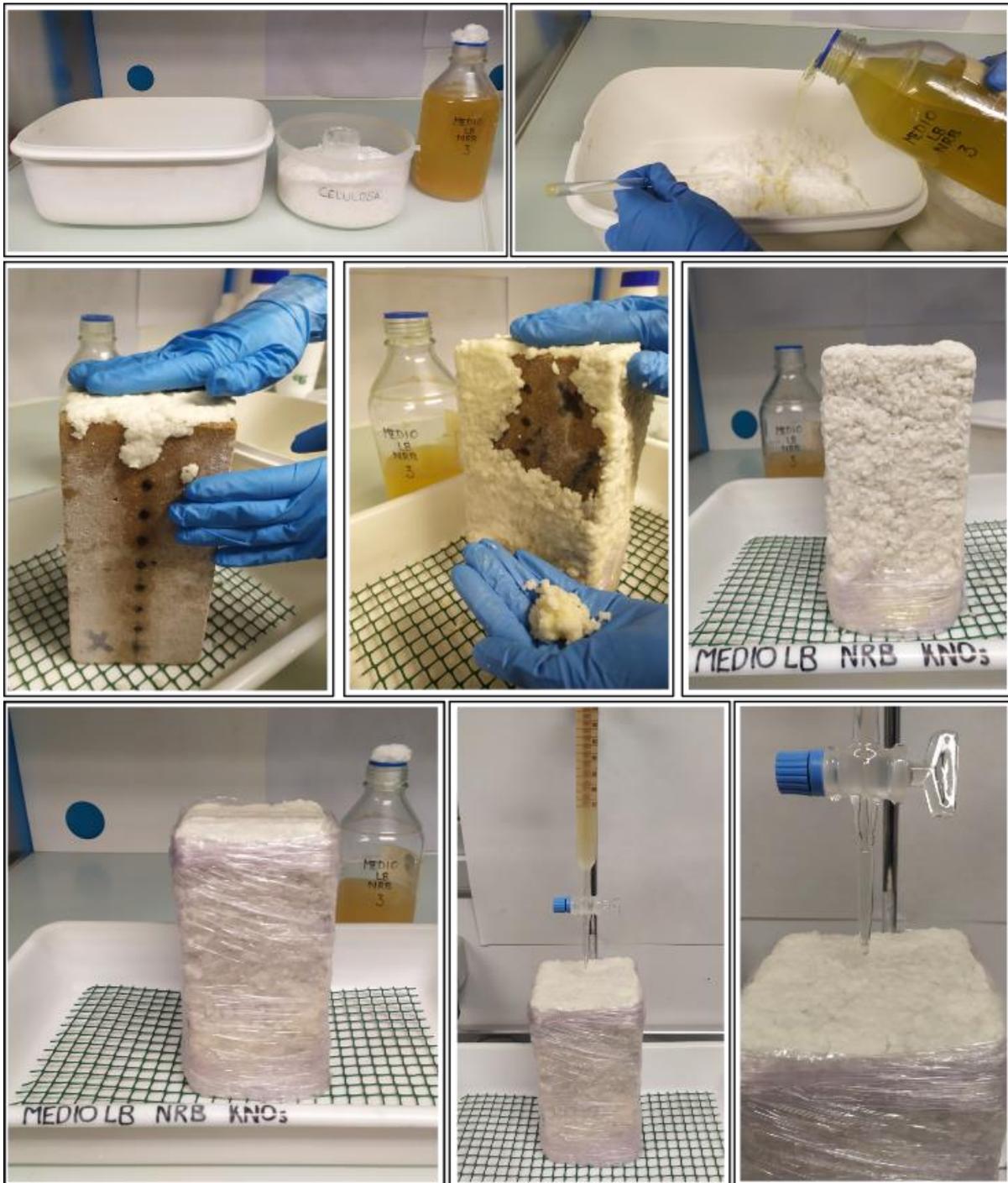


Figura 27. Desalinización de la probeta PAP8 mediante aplicación de papetas de celulosa impregnadas del medio de cultivo nitrato-reductor (NRB). En la primera fila, mezcla de la celulosa con el cultivo de bacterias NRB. En la segunda fila, colocación sobre toda la muestra y cobertura con film transparente. En la última fila, resultado de la aplicación de la celulosa e inoculación mediante goteo.

3.5. Fase V. Caracterización post-desalinización.

Desalinizadas y secadas las muestras en estufa de ventilación forzada a 60°C hasta alcanzar peso constante, se han realizado nuevamente los mismos ensayos no destructivos seguidos en la fase III, para su caracterización.

En primer lugar, se han repetido los ensayos de ultrasonidos y color, posteriormente se cortaron todas las muestras de la misma forma que se ha explicado en el apartado “3.1.7” y se midieron las conductividades eléctricas (siguiendo el procedimiento explicado en este mismo apartado) en todos los discos obtenidos para cada probeta.

Finalmente, se observaron en el microscopio electrónico de barrido (MEB) y se realizaron microanálisis EDX a las muestras para comprobar el nivel de desalinización obtenido con cada procedimiento aplicado a las mismas, prestando especial atención nuevamente al grado de ocupación de las sales en el sistema poroso, y en este caso a la presencia de bacterias.

3.6. Resumen de la metodología.

En este apartado se expondrá una tabla resumen de la metodología que se ha llevado a cabo durante todo el trabajo, a fin de poder saber de forma rápida que ensayo se ha hecho con cada probeta y también el orden de realización de dichos ensayos (Tabla IV).

Tabla IV. Resumen de la metodología seguida durante el proyecto. Los ensayos están colocados en orden de realización de izquierda a derecha. En la caracterización petrográfica se ha estudiado en el microscopio óptico de luz polarizada (MOP), en el microscopio electrónico de barrido (MEB), estudio por difracción de rayos X (DRX) y porosimetría de mercurio. Dentro de las propiedades hídricas se ha realizado la Absorción libre, Absorción forzada, Evaporación y Absorción por capilaridad. Para caracterizar la roca tanto salinizada como desalinizada se han repetido ensayos de ultrasonidos y color, conductividad eléctrica y observación con MEB. Las casillas marcadas en rojo indican los ensayos que no se han podido realizar.

ENSAYOS												
Muestras	FASE I					FASE II		FASE III	FASE IV			FASE V
	Caracterización petrográfica (MOP, MEB+EDX, DRX, Porosimetría)	Propiedades hídricas (Abs. Libre, Abs. Forzada, Capilaridad, Evaporación)	Ultrasonidos	Color	Conductividad eléctrica	Salinización		Caracterización roca salinizada (Color, Ultrasonidos, Conductividad, MEB)	Desalinización			Caracterización roca desalinizada (Color, Ultrasonidos, Conductividad, MEB)
						Na ₂ SO ₄	KNO ₃		Vacío + Agua destilada	Vacío + Bacterias	Papetas + Bacterias	
PAP0	X				X							
PAP1		X	X	X		X		X				
PAP2		X	X	X		X			X			X
PAP3		X	X	X		X				X		X
PAP4		X	X	X		X					X	X
PAP5		X	X	X			X	X				
PAP6		X	X	X			X		X			X
PAP7		X	X	X			X			X		X
PAP8		X	X	X			X				X	X

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Para la evaluación de los resultados de los distintos ensayos se ha atendido a diferentes aspectos, tales como el cambio de color, la variación de la velocidad de propagación de ondas a través del material, la conductividad eléctrica o la pérdida o ganancia de peso.

En el caso de las probetas que se han salinizado con Thenardita (PAP1 a PAP4) los resultados obtenidos para los ensayos de color, ultrasonidos y conductividad eléctrica no aparecen recogidos directamente en este apartado de resultados ya que no ha sido posible completar este proceso al completo debido al confinamiento en relación con el estado de alarma, y por lo tanto, no se ha podido finalizar íntegramente los trabajos. A fin de mostrar el trabajo que ha sido posible completar hasta ese momento, éste se ha incluido en el Anexo VIII.

4.1. Caracterización petrofísica de la roca.

La petrografía, la mineralogía, la porosimetría de mercurio y las propiedades hídricas de la roca nos permiten obtener una visión previa y clara del comportamiento petrofísico de esta arenisca de origen alemán.

Desde un punto de vista *petrográfico* la Piedra Postaer “Alte Poste” es una roca sedimentaria, con colores superficiales pardos, amarillentos y blanquecinos, cuando su superficie es observada en acabado con corte de sierra (L*: 62,51; a*: 4,82; b*: 17,93; C*: 18.59 y h*: 75,15).

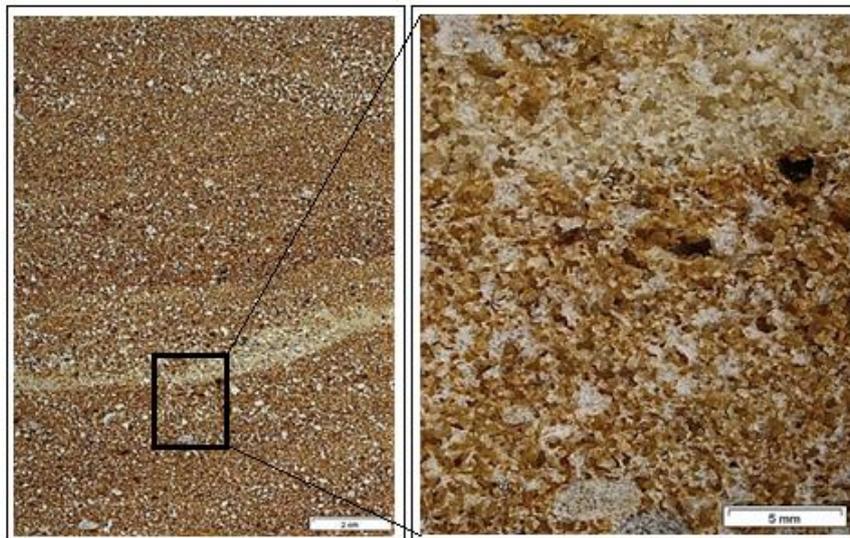


Figura 28. Aspecto general y de detalle de la piedra Postaer “Alte Poste”. Izquierda, en superficie de corte de sierra. Tiene una tonalidad parda oscura general destacando el bandeado centimétrico de diferentes tonalidades.

Macroscópicamente, se trata de una roca heterogénea, compacta y moderadamente coherente, de aspecto granudo y tamaño de grano medio a muy grueso, donde destaca la presencia de un bandeado composicional y textural

centimétrico, con bandas de diferentes tonos, desde pardos oscuros hasta blanquecinos. A la misma escala de observación se pueden ver claramente algunos granos de mayor tamaño de cuarzo grisáceo (Fig. 28).

De los resultados del análisis de rayos X se deduce una composición mineralógica donde predomina el cuarzo, detectándose algún pico de caolinita (Fig. 29).

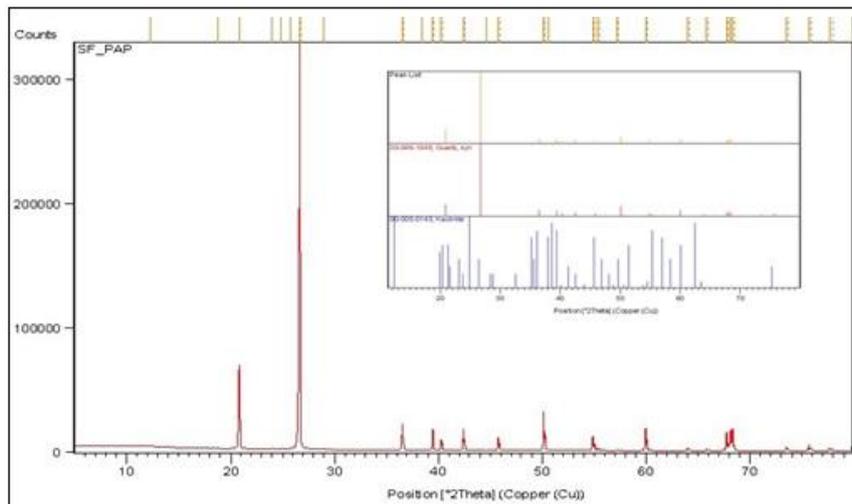


Figura 29. Diagrama de difracción de rayos X correspondiente a la piedra Postae "Alte Poste". Se han identificado dos fases minerales: cuarzo (qz) y caolinita (kao).

Microscópicamente, cuando la roca es estudiada bajo microscopía óptica de polarización (MOP), se observa una textura detrítica granosoportada, formada por una agrupación de granos detríticos, principalmente siliciclásticos (70-80 %). La fase de unión (10-15 %) es de dos tipos, tanto matriz como cemento. Además, también se pueden observar abundantes espacios vacíos de tipo poro (10-15 %).

Los granos minerales son principalmente cuarzo (69-79 %), que aparecen, generalmente, como monocristales, siendo escasos los granos policristalinos de tipo metamórfico. Presenta morfologías redondeadas a subredondeadas, con contacto entre granos planar y tangencial, haciendo que el grado de empaquetamiento sea moderado. Puede aparecer algún contacto de tipo cóncavo-convexo. Hay presencia de algún feldespato (1 %), y escasos minerales accesorios (<1 %), opacos y óxidos de hierro de tipo hematites.

La fase de unión es una matriz arcillosa y con material opaco (5-10 %). Está ocupando los huecos intersticiales entre granos y en algunos casos puede aparecer parcialmente teñida debido al lixiviado de los óxidos de hierro presentes. Por otro lado, también se detecta la presencia de cemento ferruginoso de hematites (5 %) formando una fina capa alrededor de los granos minerales u ocupando intersticios entre ellos. Esto hace que la roca tenga una buena cementación a pesar de su moderado empaquetamiento (Fig. 30, en el Anexo I puede verse una ampliación de las imágenes realizadas con el microscopio óptico de polarización).

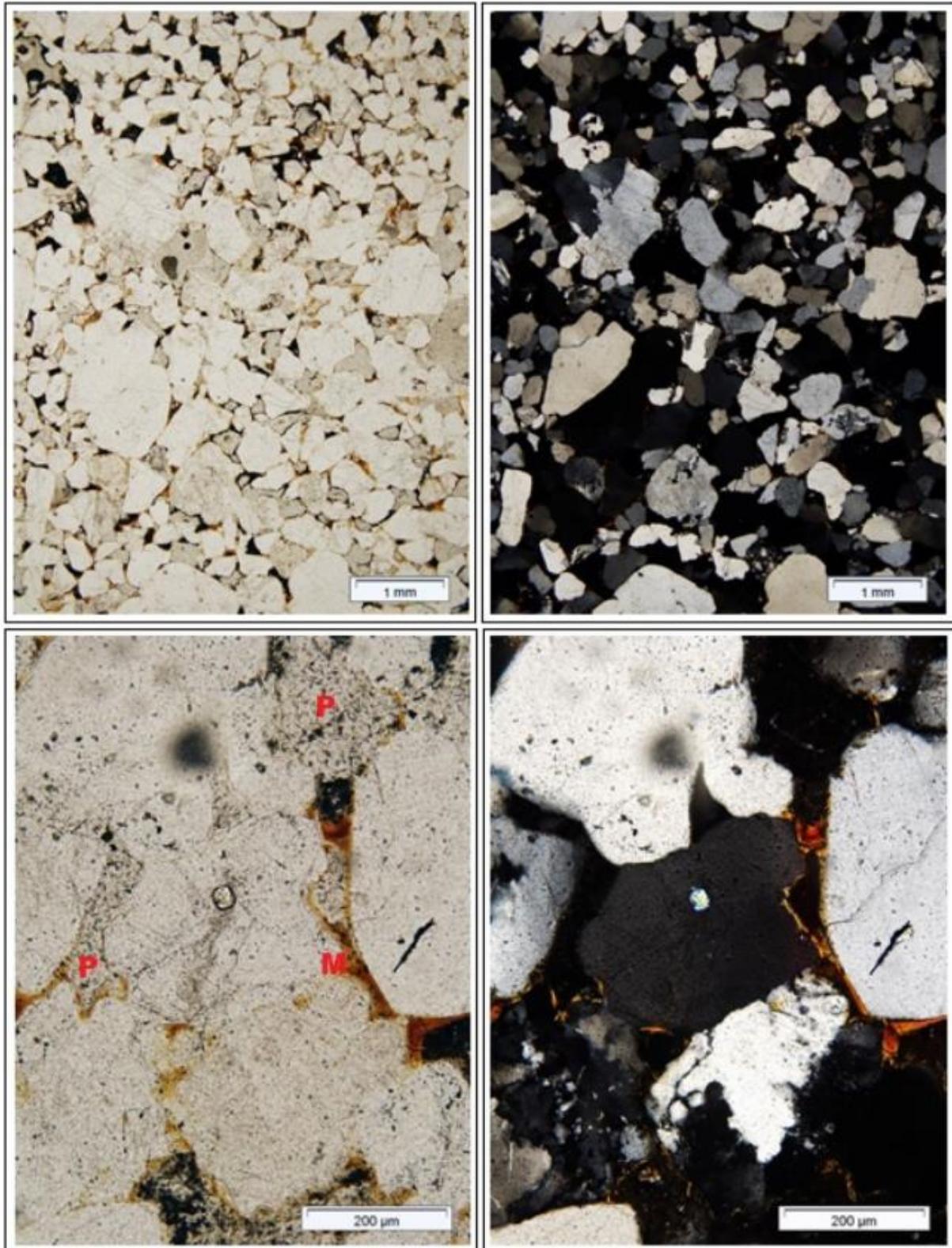


Figura 30. Piedra Postaer "Alte Poste" observada bajo microscópio óptico de polarización (MOP). Observaciones a 25 aumentos (arriba) y 200 aumentos (abajo), con nicoles paralelos y cruzados, a izquierda y derecha, respectivamente. Arriba, aspecto general de la textura granosoportada, característica de esta arenisca, representada fundamentalmente por granos de cuarzo englobados por material arcilloso y opaco, de color negro bajo nicoles paralelos, y por una película de color pardo-rojiza de cemento ferruginoso. Abajo, pueden verse en detalle los granos de cuarzo unidos por una matriz arcillosa teñida por óxidos de hierro (M), además de espacios vacíos de tipo poro (P).

Atendiendo tanto a su composición como a su tamaño de grano esta roca detrítica se puede clasificar como una arenisca. Desde un punto de vista mineralógico se trata de una cuarzoarenita (Pettijohn et al., 1987).

Las observaciones y microanálisis obtenidos mediante microscopía electrónica de barrido confirman la composición principalmente silíceo, correspondiente a los granos de cuarzo presentes en la roca (Fig. 31), así como, el moderado empaquetamiento de la arenisca y la abundancia de poros.

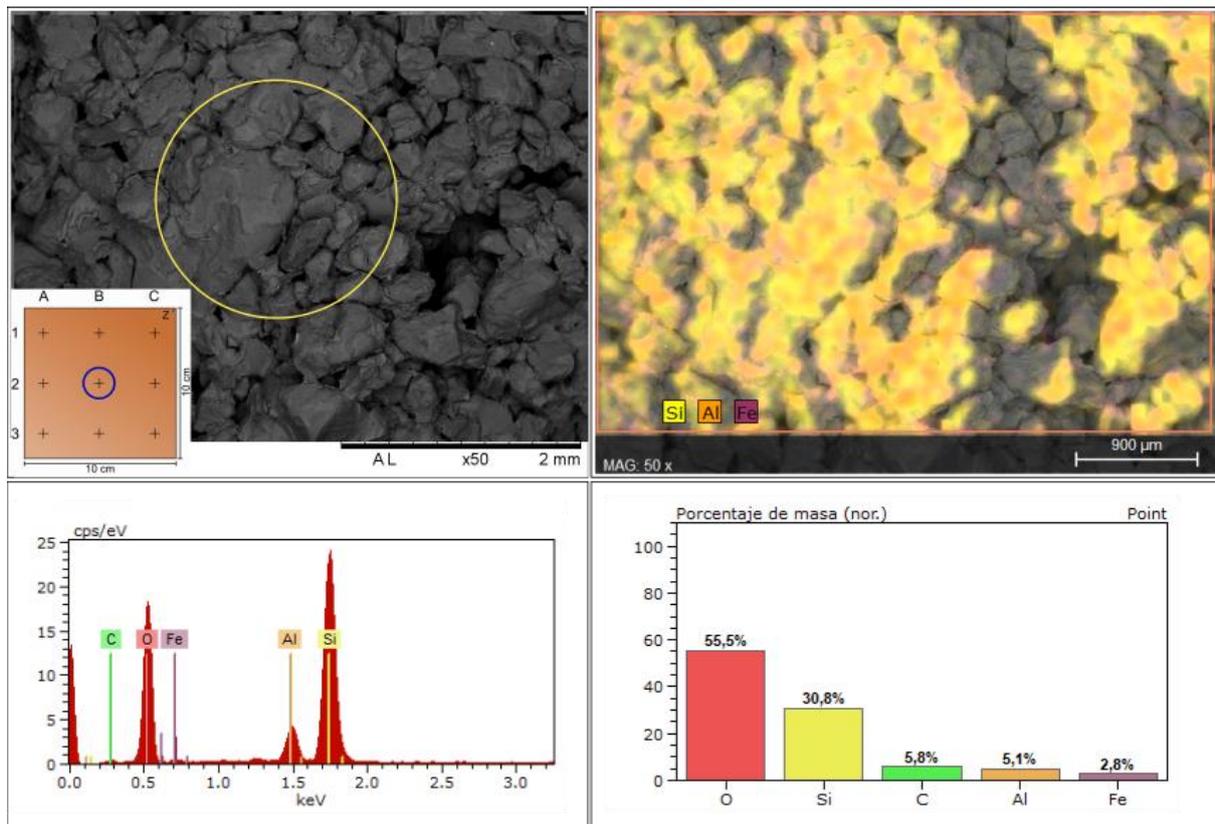


Figura 31. Vista al MEB de la probeta PAP0. Micrografía de detalle y análisis EDX (arriba a la izquierda). Arriba a la derecha, mapeo químico elemental del silicio (Si), el aluminio (Al) y el hierro (Fe) (en color amarillo, naranja y granate, respectivamente). Espectro de elementos químicos e histograma de porcentajes atómicos (abajo a izquierda y derecha respectivamente) (Las zonas no coloreadas en el mapeo corresponden a partes de la muestra donde se generan sombras y por lo tanto la resolución no es la adecuada para poder realizar el mapeo químico elemental).

El material intergranular, que corresponde a una matriz arcillosa, está compuesto por aluminosilicatos (arcillas) y poros poco redondeados de entre 100 y 200 μm , además en algunas zonas también se observan óxidos de hierro con su característica morfología botroidal (Fig. 32).

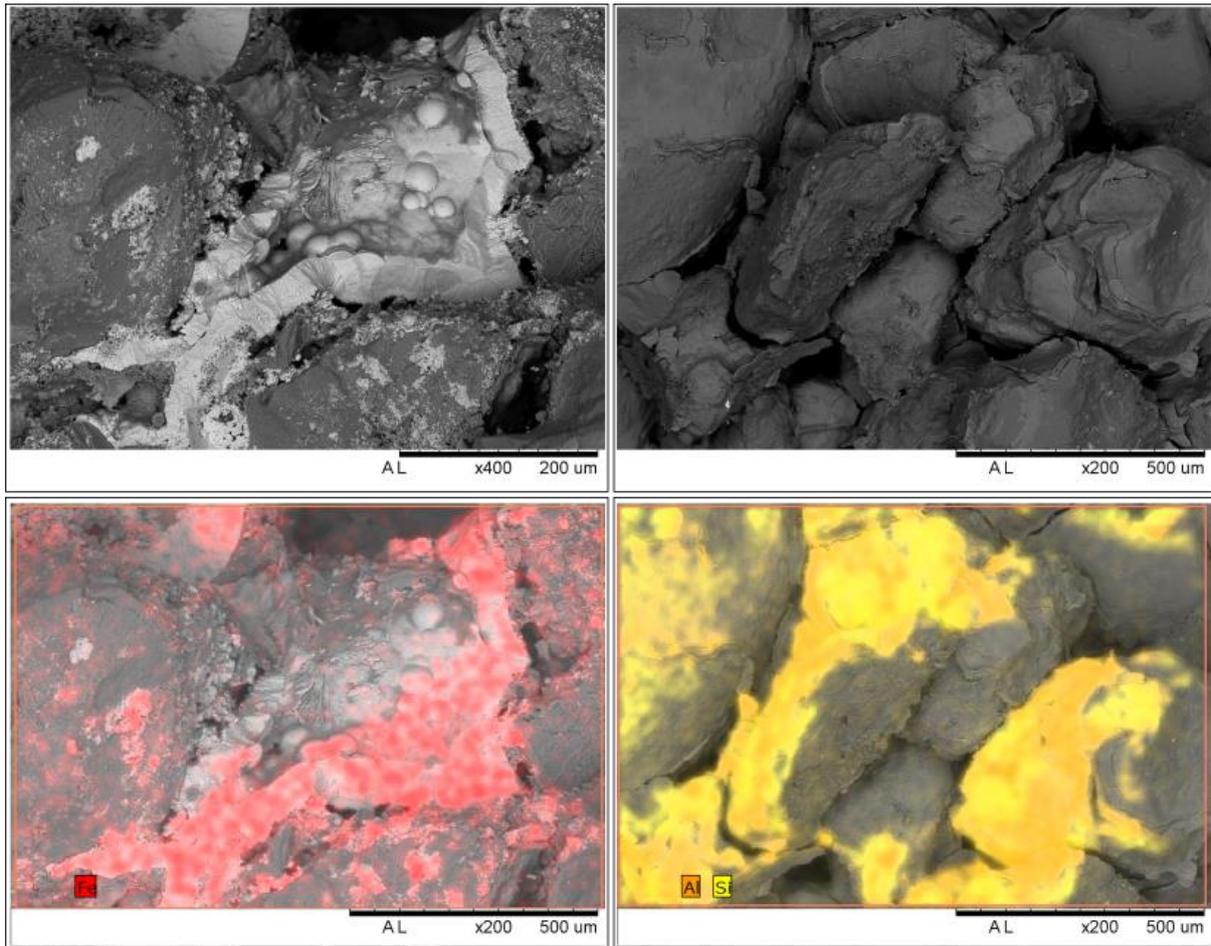


Figura 32. Vista al SEM de la probeta PAP0. Micrografía de detalle de los óxidos de hierro y la estructura interna de la roca con más detalle (arriba a izquierda y derecha, respectivamente). Abajo a la izquierda, mapeo químico elemental del hierro (Fe) (en color rojo). Abajo a la derecha, mapeo químico elemental del aluminio (Al) y el silicio (Si) (en color naranja y amarillo, respectivamente).

La piedra presenta abundantes espacios vacíos de tipo poro, llegando a ocupar la porosidad abierta un 18,5 % del volumen total de la misma. El diámetro máximo de dichos poros se sitúa próximo a 400 μm , alcanzando el tamaño medio valores entre 50 y 100 μm . Las morfologías de los poros son, en su mayoría, irregulares y están comunicados por accesos cuyo radio medio se sitúa en torno a 0,6 μm , mientras que su mediana se sitúa alrededor de 19,8 μm .

Se han determinado los parámetros porosimétricos de la piedra Postaer “Alte Poste”, mediante porosimetría de inyección de mercurio. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla V.

Tabla V. Principales valores porosimétricos obtenidos en los ensayos de inyección de mercurio.

Densidad (Kg/m^3)		Porosidad abierta (%)	Radio de acceso de poro (μm)		Superficie específica (m^2/g)
De la roca	De los granos minerales		Media	Mediana	
2569	2619	18,40	0,5995	19,8151	0,287

Desde un punto de vista porosimétrico, se trata de una roca con un histograma de distribución de radios de acceso de poro unimodal. Esta distribución abarca el espectro comprendido entre las 0,003 y las 200 μm . El pico máximo de esta distribución de tamaños de radio está alrededor de 20 μm (Fig. 33), correspondiendo claramente con una roca macroporosa.

Se trata de una roca con un valor de superficie específica baja, marcada por un bajo porcentaje del volumen poroso (5-10 %) al cual se accede a través de radios de acceso de pequeño tamaño ($<1 \mu\text{m}$).

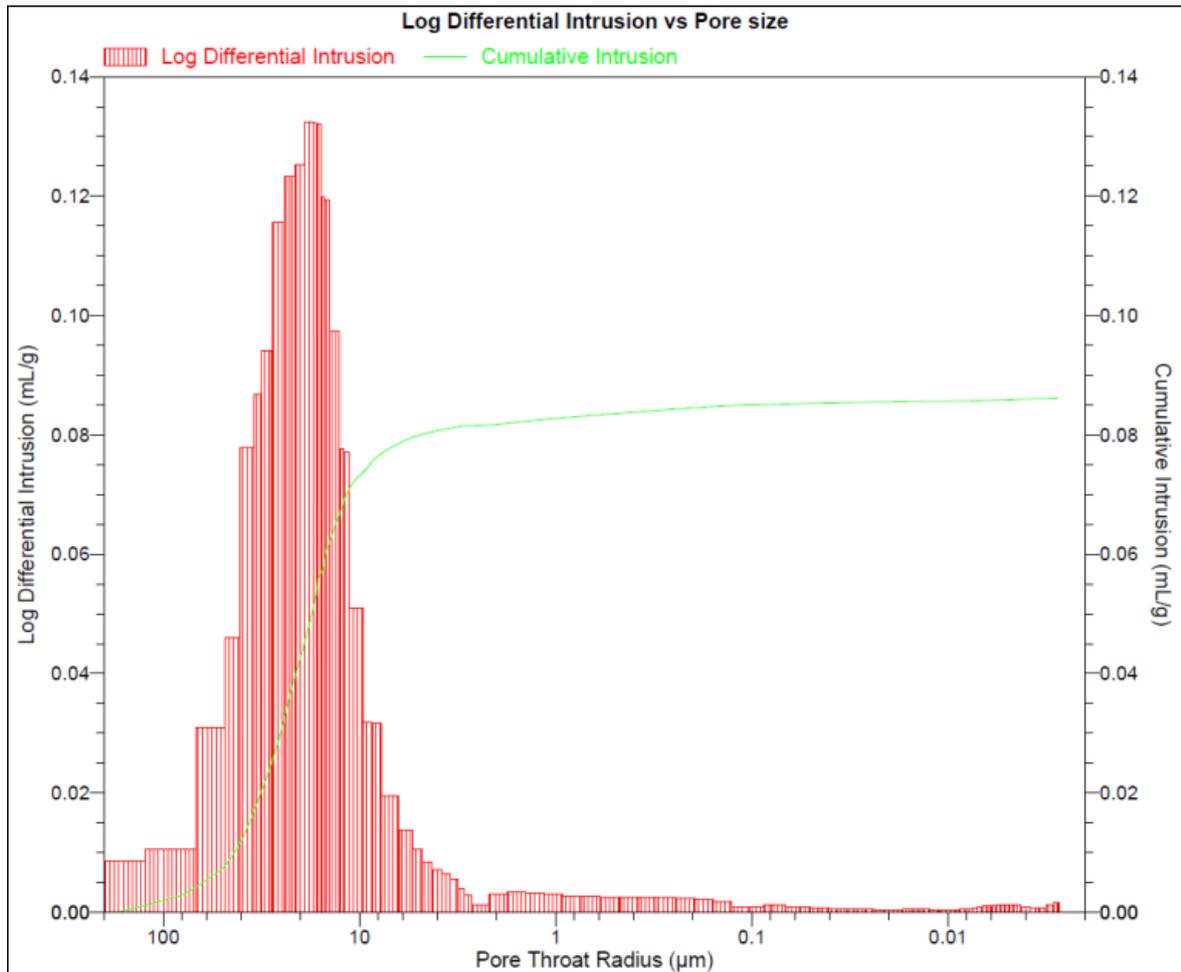


Figura 33. Curva de intrusión de mercurio e histograma de radios de acceso de poros. Se observa un histograma de carácter unimodal, con dos máximos próximos entre sí.

En relación a las *propiedades hídricas* de la arenisca, los resultados obtenidos a partir de la realización de ensayos hídricos mediante el procedimiento explicado en el apartado "3.1.6.", son los siguientes (las tablas con la relación de todos los datos numéricos obtenidos se han recogido en el Anexo II):

- *Absorción libre y forzada de agua:*

Como se puede ver en la figura 34, en la que se ha representado el contenido en agua y el grado de saturación en función del tiempo durante su semana de duración, el tramo inicial de la curva de absorción libre muestra una elevada pendiente, lo que

implica una cinética de absorción muy rápida, de tal forma, que en la primera medida realizada un minuto después del comienzo del ensayo, de media las rocas ya han absorbido un 72,43 % en términos relativos del total de agua que han absorbido al finalizar el ensayo, lo que pone de manifiesto la presencia de poros de gran tamaño. Transcurridos los primeros 25 minutos de ensayo la curva de absorción pasa a tener una pendiente muy baja, que refleja una lenta absorción en relación probablemente a que debido al tamaño de las probetas y a la rápida absorción de agua a través de los poros de gran tamaño, parte del aire queda retenido en el interior de la muestra lo que impide su ocupación por el agua.

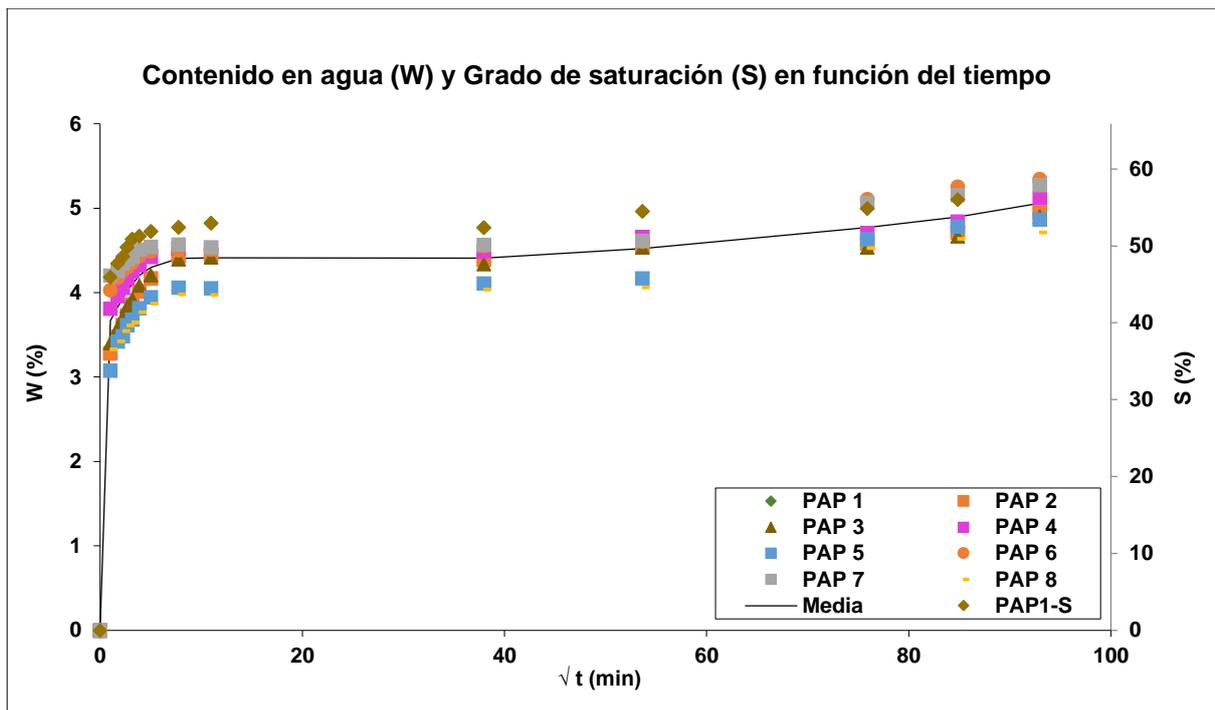


Figura 34. Evolución del contenido en agua y el grado de saturación frente al tiempo durante tiempo largo (siete días de ensayo).

En el momento de finalización del ensayo el contenido de agua medio (W_{7d}) para todas las probetas es de $5,06 \pm 0,23$ %, lo que implica uniformidad entre las ocho probetas ensayadas (Anexo II, Tabla I).

En cuanto al grado de saturación, a los siete días de ensayo (S_{7d}) se ha alcanzado un 55,5 %, indicando un grado de saturación medio, debido a la razón anteriormente expuesta. (Anexo II, Tabla I).

Una vez se han sometido todas las probetas al vacío para su saturación, se ha alcanzado un contenido en agua por saturación (W_s) muy superior al alcanzado mediante inmersión libre, con un valor medio de $9,11 \pm 0,16$ %, valor más normal para las características porométricas de la arenisca (Anexo II, Tabla I).

Por otro lado, se ha obtenido un valor medio de porosidad abierta (n_0) alto, un 19,43 %, ligeramente superior al obtenido mediante la porosimetría de mercurio que se sitúa en un 18,41 %.

- *Evaporación:*

Como se puede observar en la representación gráfica del contenido en agua (W) y el grado de saturación (S) frente al tiempo, la arenisca estudiada se caracteriza por mostrar un elevado contenido en agua transcurridos los 7 días de ensayo, sin que en ningún momento la pendiente de la curva muestre un tramo de baja pendiente que indique que se está alcanzando un tramo de estabilización (Fig. 35).

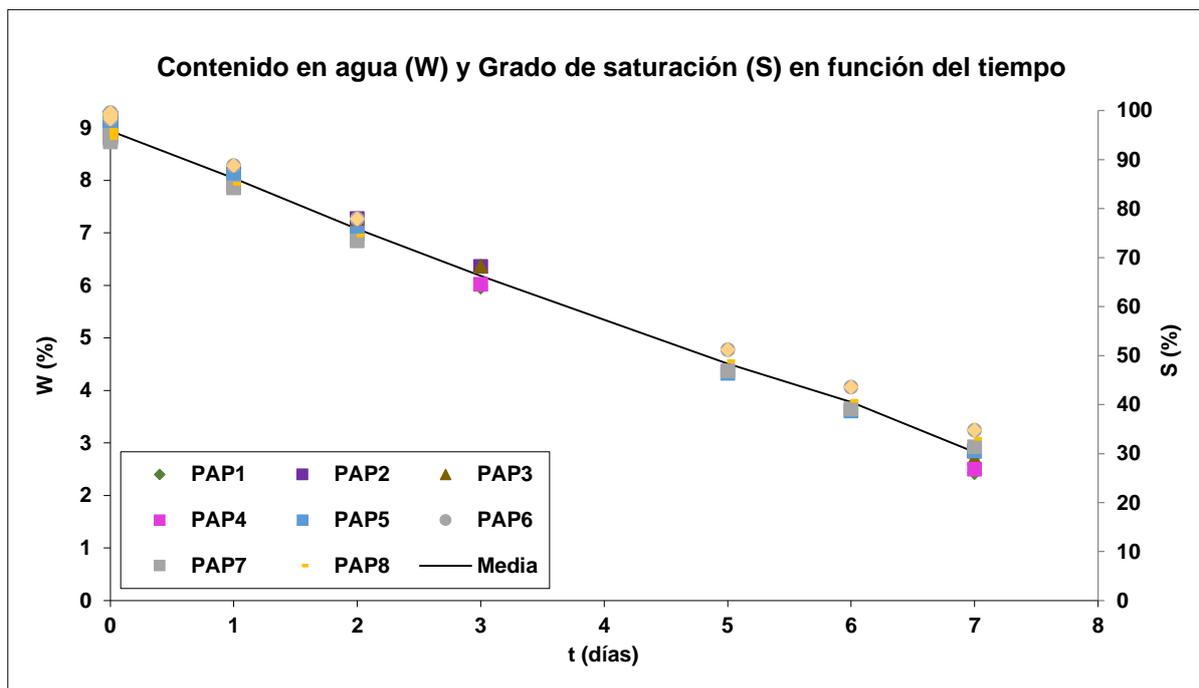


Figura 35. Evolución del contenido en agua y el grado de saturación frente al tiempo durante tiempo largo (siete días de ensayo).

En el momento de finalización del ensayo el contenido en agua medio aún es de un 3,2 %, con un grado de saturación medio próximo al 35,2 %, lo que supone un elevado valor (Anexo II, Tabla II).

Como en el caso anterior, estos valores no parecen estar relacionados con la configuración propiamente dicha del sistema poroso, sino con el elevado tamaño de las probetas y los elevados contenidos de agua en saturación obtenidos. Es, por lo tanto, de esperar que esta roca, con este tamaño de muestra (no sigue la norma), necesite unos días más de ensayo para alcanzar un tramo de evaporación más lento. No obstante, estos datos obtenidos son de gran interés de cara a la desalinización bacteriológica, ya que, reflejan unos periodos de latencia muy elevados de las bacterias una vez que se saquen del medio de cultivo o se dejen de humectar las probetas de celulosa con el medio de cultivo.

- *Absorción por capilaridad:*

A partir de la representación gráfica de los datos obtenidos se ha calculado la pendiente de la recta y con este dato los coeficientes de absorción y de penetración capilar (A y C, respectivamente) (Figs. 36 y 37).

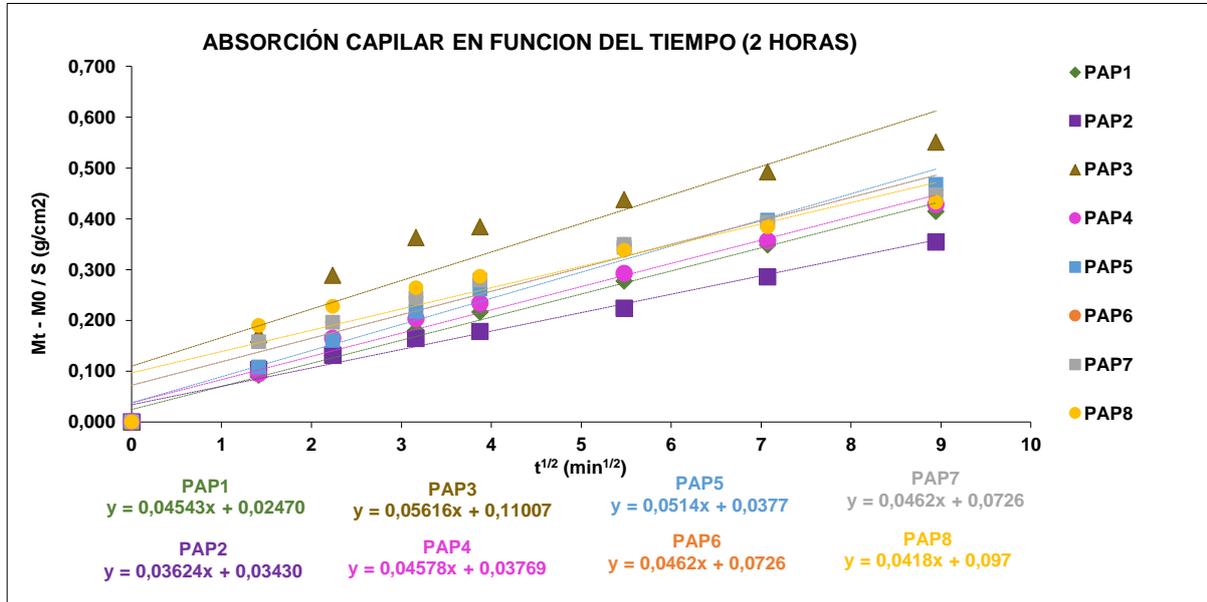


Figura 36. Evolución lineal del ensayo de absorción por capilaridad. Representando el incremento de masa de agua en relación a la superficie de las muestras ($M_t - M_0 / S$) frente a la raíz del tiempo ($t^{1/2}$).

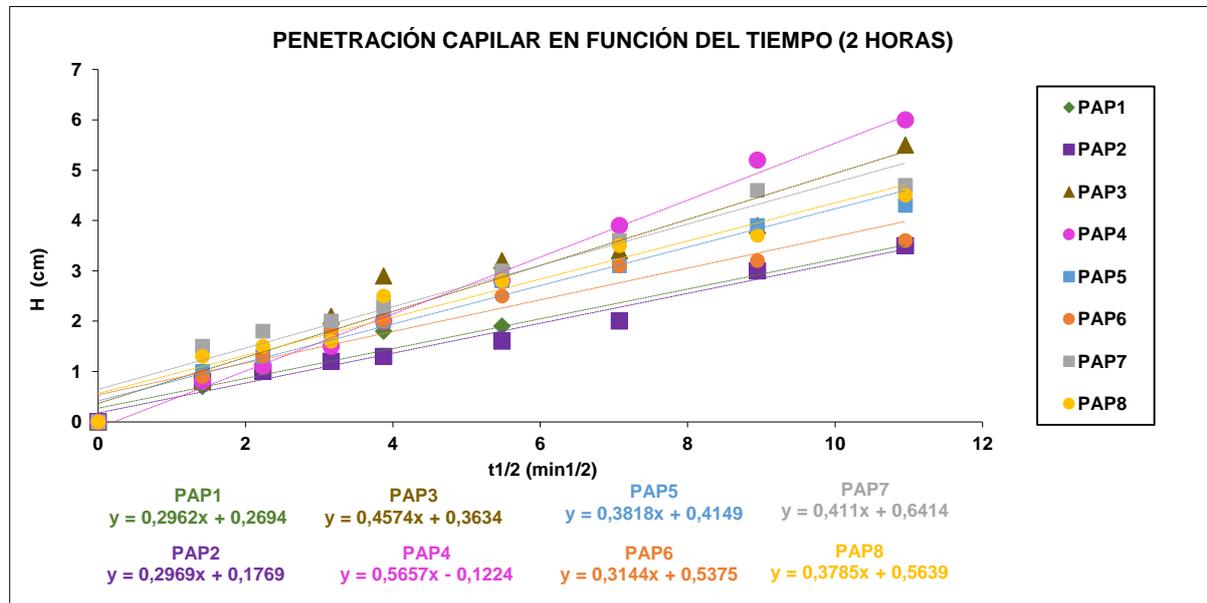


Figura 37. Evolución lineal del ensayo de absorción por capilaridad. Representando la penetración de agua (H , en cm) frente a la raíz del tiempo ($t^{1/2}$).

El coeficiente de absorción capilar medio tras la finalización del ensayo es de $3,556 \text{ kg/m}^2\text{h}^{1/2}$, tratándose de un valor muy bajo, al igual que el coeficiente de penetración capilar, en relación, al elevado tamaño de los conductos que conforman esta arenisca (Anexo II, Tablas III).

4.2. Variación de peso.

La variación de peso experimentada por las probetas a lo largo del estudio ha permitido monitorizar el grado de salinización que alcanzan las muestras tras ser sumergidas en las salmueras bajo vacío y la posterior variación de peso tras la desalinización bacteriológica (Tabla VI).

Tabla VI. Variaciones de peso experimentadas por las probetas antes y después de los ensayos realizados a lo largo de todo el TFM. (En rojo, aumento de peso de las probetas tras su salinización (M_S) con respecto al peso de partida (M_0). En verde, disminución de peso de las probetas tras su desalinización (M_{DS}) con respecto al peso tras ser salinizadas (M_S). En naranja, aumento de peso de las probetas tras su desalinización (M_{DS}) con respecto al peso inicial (M_0). En rosa, ensayos que no han podido realizarse).

		Muestra	Na ₂ SO ₄				KNO ₃			
			PAP1	PAP2	PAP3	PAP4	PAP5	PAP6	PAP7	PAP8
MASA EN SECO (g)	PRE-SAL	Pre-Ensayos (M_0)	4288,05	4278,21	4274,20	4276,14	4283,67	4269,01	4300,62	4303,72
		Pre-Salinización (Post- Hídricas)	4285,49	4275,25	4271,33	4273,39	4280,83	4266,51	4297,3	4300,73
	SALINIZACIÓN	Post-Salinización	4395,69	4312,40	4311,28	4311,93	4342,26	4327,75	4358,79	4361,29
		Post-Limpieza de superficie (M_S)	4392,12	4311,25	4309,85	4311,09	4326,27	4324,15	4354,06	4358,87
		Aumento de peso (M_S-M_0)	104,07	33,04	35,65	34,95	42,60	55,14	53,44	55,15
	DESALINIZACIÓN	Vacío+H ₂ O (M_{DSH_2O})	-	4281,08	-	-	-	4270,28	-	-
		Vacío+Bacterias (M_{DSV+B})	-	-	-	-	-	-	4305,44	-
		Papetas+Bacterias (M_{DSP+B})	-	-	-	-	-	-	-	4320,36
		Disminución de peso (M_S-M_{DS})	-	30,17	-	-	-	53,87	48,62	38,51
		Aumento de peso (M_0-M_{DS})	-	2,87	-	-	-	1,27	4,82	16,64

Los datos obtenidos ponen de manifiesto qué, tras la salinización inducida, secado y limpieza de las probetas, tal y como cabe esperar, se produce un aumento en el peso de las mismas. Las muestras salinizadas con Thenardita experimentan un aumento previo de 34 g. Cabe citar que en este caso se observa un aumento brusco de peso en la probeta PAP 1 (104,07 g), debido a qué, tras introducir la muestra en la solución salina, se produjo una cristalización acelerada de las mismas debido a un descenso brusco de la temperatura al estropearse el climatizador del laboratorio (Fig. 38), y descender rápidamente la solubilidad de la salmuera. En cuanto a las probetas salinizadas con Nitrokalita se puede ver un mayor aumento de peso (con respecto a su peso inicial “pre-ensayos”), de 51 g.

Tras la desalinización de las probetas, todas experimentan un descenso de peso con respecto al que tenían tras su salinización. El mayor descenso de peso lo experimenta la probeta PAP6, que se ha sido desalinizada bajo vacío y con agua destilada, perdiendo 53,87 g. Cabe citar que, en este caso, la probeta experimenta

un proceso de arenización importante durante el ensayo de desalinización, por lo que estos valores de pérdida de peso han de tomarse con precaución a la hora de interpretar los resultados.

Respecto al peso inicial de las muestras antes de su salinización, en ningún caso se produce una recuperación de los pesos obtenidos tras la desalinización. Los pesos observados muestran valores que oscilan entre 1,27 y 16,64 g, este último correspondiente a la probeta PAP8, desalinizada mediante papetas y bacterias. La que muestra una diferencia menor es la PAP6, cuya casuística ha sido explicada en el párrafo anterior

Estos cambios en el peso no pueden atribuirse únicamente a la eliminación de la sal ya que durante los ensayos las probetas van perdiendo peso debido a pérdida de material.

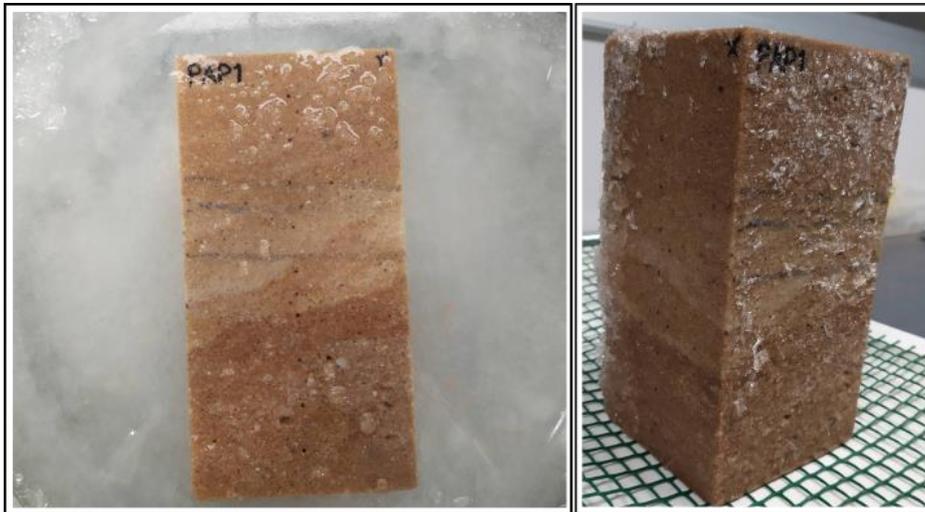


Figura 38. Aspecto de la probeta PAP1 tras su salinización, mostrando cristales de Thenardita adheridos a su superficie.

Paralelamente a la toma de datos en cuanto a la variación de peso se ha hecho una recopilación fotográfica a fin de observar la variación en la apariencia general de las probetas tras la salinización y posterior desalinización (Anexo III, Figs. 4 a 7).

4.3. Heterogeneidad y anisotropía: velocidad de propagación de ondas P.

Desde un punto de vista de los parámetros dinámicos de la roca, los estudios de la velocidad de propagación de ondas P ponen de manifiesto que se trata de una roca generalmente bastante homogénea, aunque en algunas de las probetas estudiadas se detectan variaciones importantes en la velocidad de propagación de ondas P, en relación con una diferente distribución de los poros, ligada a un bandeo composicional marcado por una variación en el tamaño de grano del material a lo largo del eje axial de las muestras. Estos niveles sedimentarios marcados por unos tonos más blanquecinos muestran, una disminución significativa en la velocidad del orden de entre 100-300 m/s. Esto implica una disminución de la

densidad de la roca y por lo tanto un aumento de los espacios vacíos (poros y/o fisuras), siendo claramente observable en la probeta PAP7 (Fig. 39).

Desde el punto de vista de la anisotropía, la roca puede considerarse prácticamente isotrópica en lo que a velocidad de propagación de ondas P se refiere. Si bien se puede apreciar una pequeña variación en los perfiles de velocidad obtenidos en los ejes X e Y, en cualquier caso, los coeficientes de anisotropía obtenida de sitúan próximos al 1,08 lo que indica que prácticamente han de considerarse despreciables.

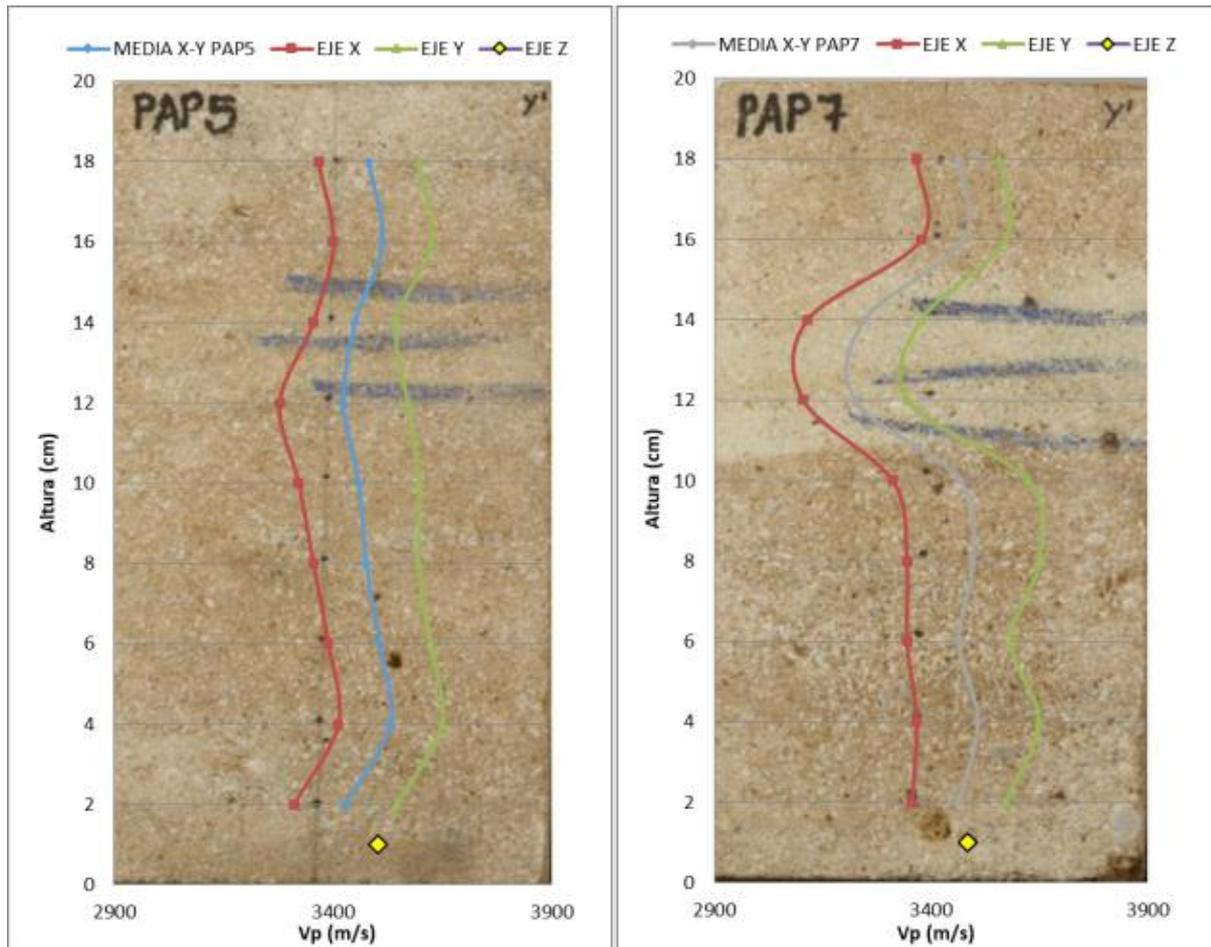


Figura 39. Perfiles de velocidad de propagación de ondas P según las tres direcciones del espacio obtenidos para las muestras PAP5 (izquierda) y PAP7 (derecha), proyectados sobre la imagen de una de las caras de las probetas. Los gráficos muestran los valores obtenidos para los ejes X-X' e Y-Y', y la media de ambos. Mediante un punto amarillo aparece representado el valor medio de las mediciones según el eje vertical (Z-Z'). La imagen de la derecha muestra claramente la presencia de niveles de baja velocidad, más blanquecinos, que se pueden interpretar como niveles de alta porosidad.

Los resultados ultrasónicos también han permitido monitorizar cómo evoluciona el contenido en sal dentro del sistema poroso de la roca, antes y después de la salinización inducida de las probetas y tras su desalinización (Fig. 40).

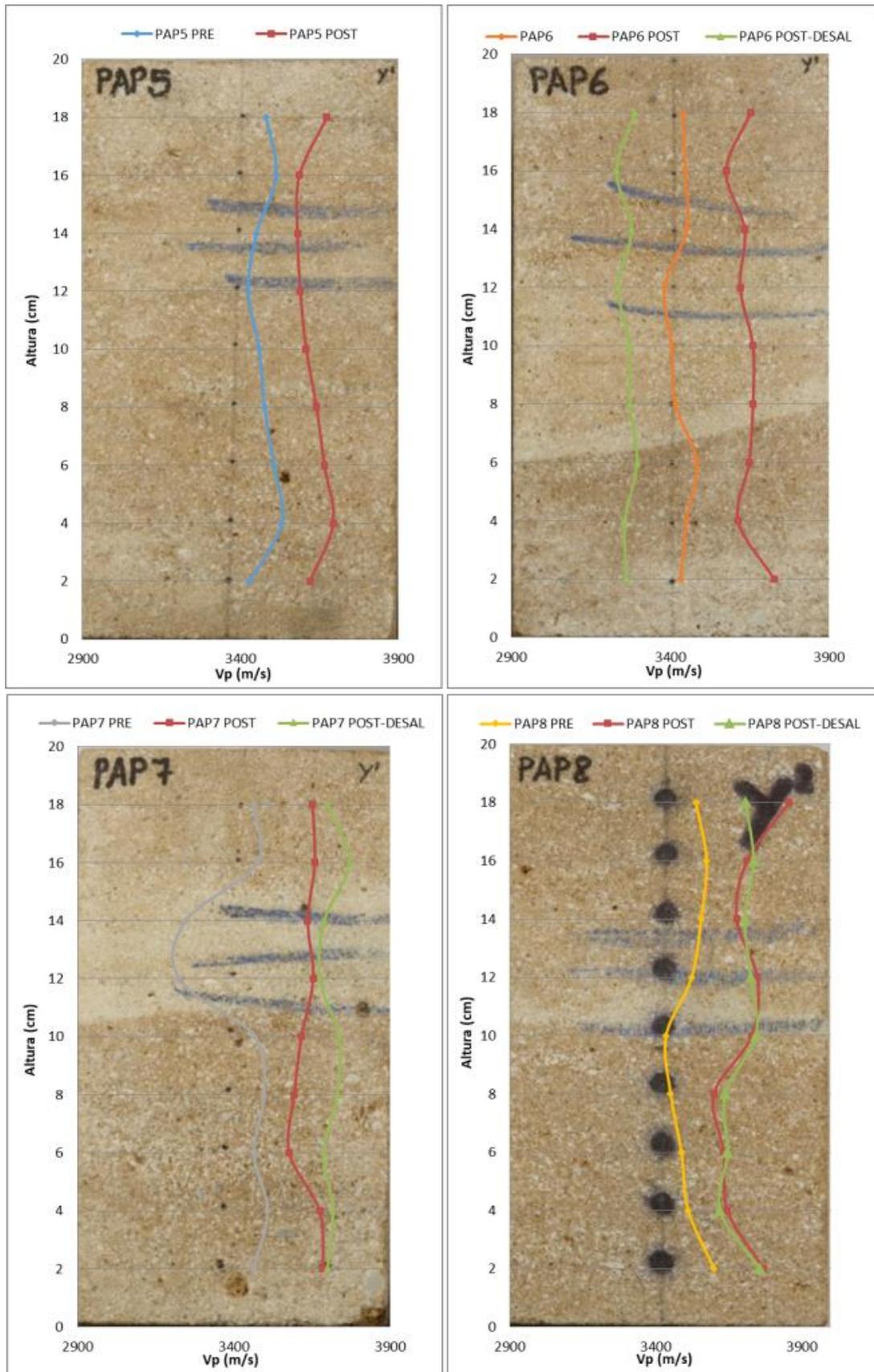


Figura 40. Perfiles de velocidad de propagación de ondas P medio obtenido a partir de dos direcciones de medición (X-X', Y-Y'), obtenidos para la muestra PAP5 (antes y después de su salinización) y PAP 6, PAP7 y PAP8 antes y después de su salinizadas con KNO_3 , y después de su desalinización.

– *Tras su salinización* la velocidad de propagación de ondas aumenta debido a que la mayor parte los poros se rellenan total o parcialmente de las sales, tal y como se pone de manifiesto en las posteriores observaciones al MEB (análisis morfoquímico). Cabe destacar que incluso en las zonas donde presentaban mayores heterogeneidades tras la salinización las probetas tienen una homogeneidad mayor debido al relleno que se produce en el sistema poroso (Fig. 40, representado en rojo en los cuatro gráficos).

– *Tras la desalinización* los resultados obtenidos de la medición de la velocidad de propagación de las ondas P a través de las probetas, se han comparado con los resultados obtenidos en la primera medición realizada. Se espera que, debido a la eliminación de la sal del interior de los poros, la velocidad de propagación de las ondas disminuya, ya que los poros y/o fisuras perderían relleno.

En este caso, esto únicamente se produce en la probeta PAP8, la cual se ha desalinizado con la aplicación de papetas empapadas en el medio de cultivo inoculado con las bacterias, los resultados ultrasónicos coinciden casi de forma exacta con los realizados en un primer momento, antes de salinizar la piedra (Fig. 40, abajo-derecha). En el caso de la probeta PAP6 la disminución de la velocidad es tan elevada que llega a superar la medición realizada a la muestra en blanco (sin sal). Esto se debe al material que ha perdido la muestra durante su desalinización (Fig. 40, arriba-derecha, representado en color verde).

Respecto a la probeta PAP7, se observa como la velocidad de propagación aumenta con respecto a la muestra salinizada, lo cual quiere decir que los espacios vacíos en su estructura interna están más rellenos tras la desalinización (Fig. 40, abajo-izquierda). En este caso el medio con bacterias se ha introducido en la muestra mediante vacío, haciendo que penetre hasta el interior de la misma. Durante la desalinización las bacterias van generando desechos como resultado de su metabolismo, y estos se depositan en los huecos disponibles, haciendo que la velocidad de propagación aumente con respecto a la misma muestra salinizada (Fig. 41).

Los resultados obtenidos a partir de este ensayo para las probetas restantes que no se muestran en este apartado están recogidos en el Anexo IV.

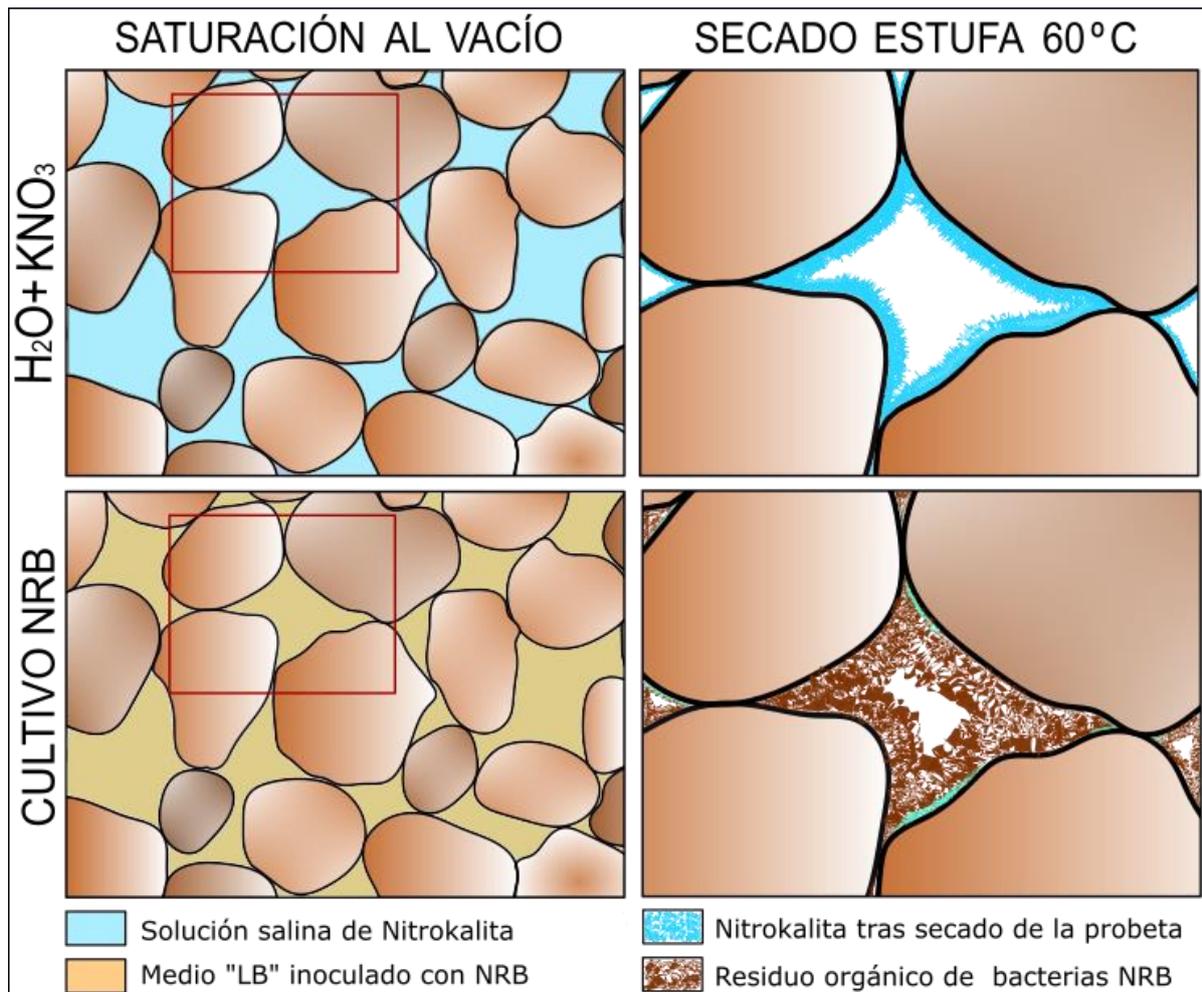


Figura 41. Reconstrucción del estado del sistema poroso tras la salinización (arriba) y tras la desalinización bajo vacío (abajo).

4.4. Color.

Como se ha explicado en el apartado “3.1.5.”, en primer lugar, se ha realizado una medida del color de todas las probetas que se han utilizado en el proyecto.

Se ha calculado la curva acumulada de L^* para conocer el número mínimo de medidas que es necesario realizar en cada probeta a fin de obtener un resultado representativo. Para ello se realiza un promedio de las medidas realizadas y se representa este valor en un gráfico, el punto en el que la curva acumulada para el valor de L^* es asíntota marca el número de medidas necesario (Fig. 42).

Como se puede observar en la figura 42 la curva es asíntota a partir, aproximadamente de las 30 medidas. Finalmente se ha decidido hacer 35 medidas en cada caso para asegurar un resultado fiable.

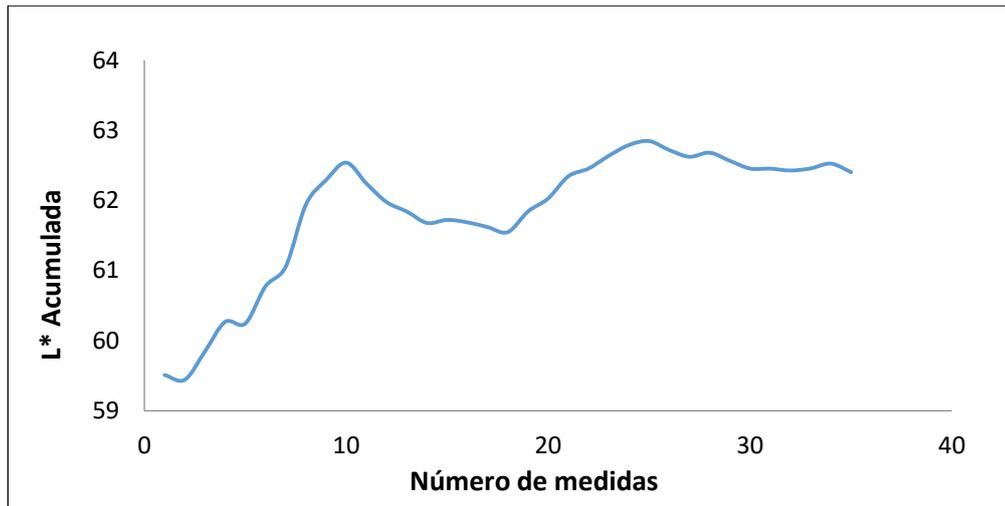


Figura 42. Curva de la L* acumulada para conocer el número de medidas a realizar en cada muestra.

Una vez se conoce la L* acumulada se ha medido el color de cada probeta y se han obtenido los parámetros a*, b* y C* en cada caso.

Se ha calculado el valor medio de estos datos y también su desviación con el fin de ser comparados con los valores obtenidos tras la salinización de la piedra y también tras su desalinización (Anexo V). Así se podrá comprobar en qué medida afecta la presencia de sales dentro de las muestras y también el grado de recuperación del color de la misma posteriormente a su limpieza.

Con los valores medios obtenidos se ha creado una representación gráfica del valor L* (luminosidad) y C* (croma), en el que posteriormente se añadirán los valores obtenidos tras la salinización. De este modo se observan de una forma más visual los cambios que generen los diferentes ensayos (Figs. 43 y 44).

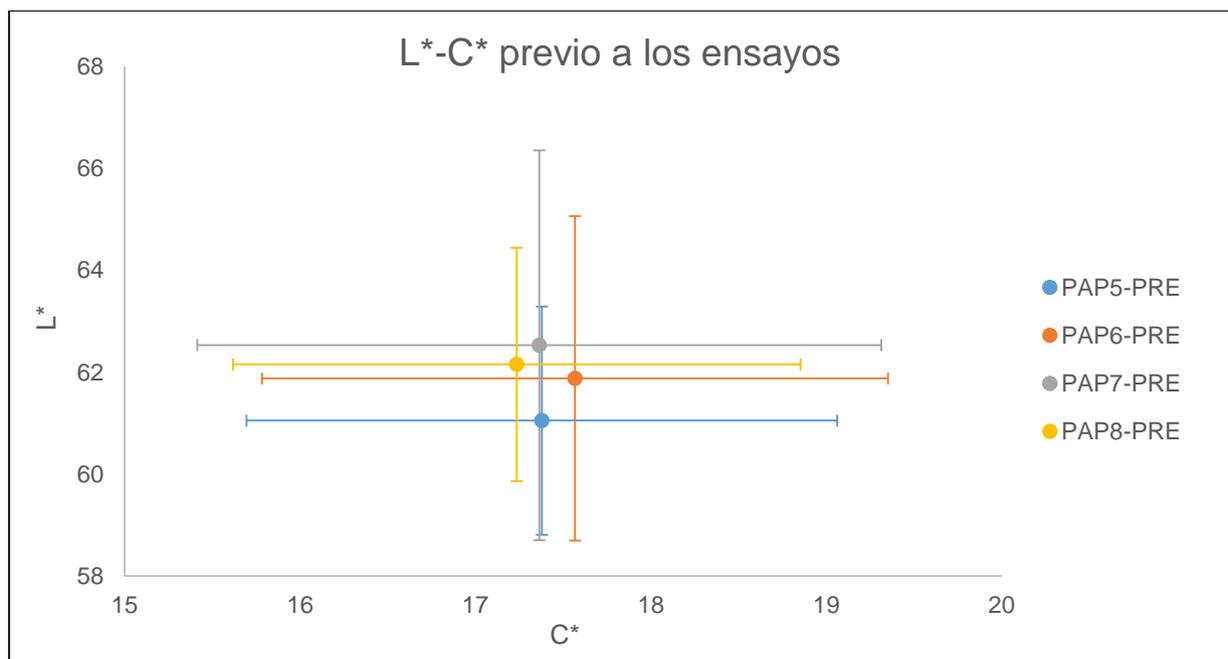


Figura 43. Representación donde se recogen los valores medios de L* frente a C* para las cuatro muestras antes de su salinización.

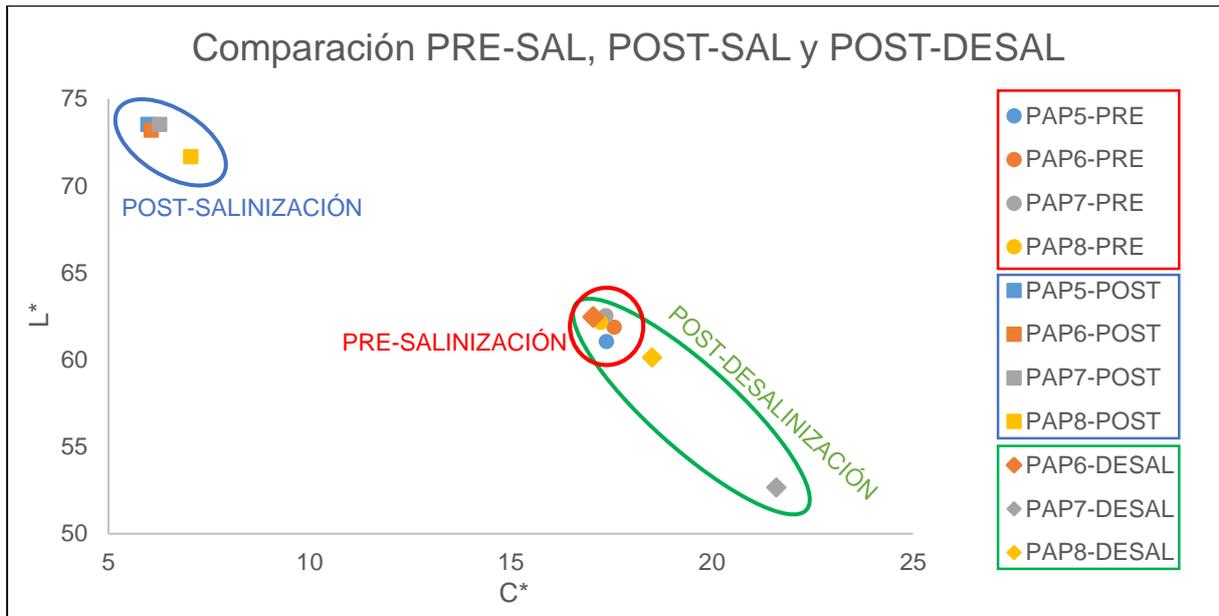


Figura 44. Representación donde se recogen los valores medios de L^* frente a C^* para las cuatro muestras antes (“PRE”, en rojo) y después (“POST”, en azul) de su salinización y tras su desalinización (“DESAL” en verde).

En los gráficos de la figura 46 se representan los valores de luminosidad (L^*) frente a las coordenadas cromáticas a^* y b^* y la saturación C^* , para una de las probetas en las que se ha caracterizado la salinización (PAP5). Dado que todas las muestras tienen un comportamiento muy similar los gráficos correspondientes a las probetas restantes se encuentran en el Anexo V (Figs. 9, 10 y 11)

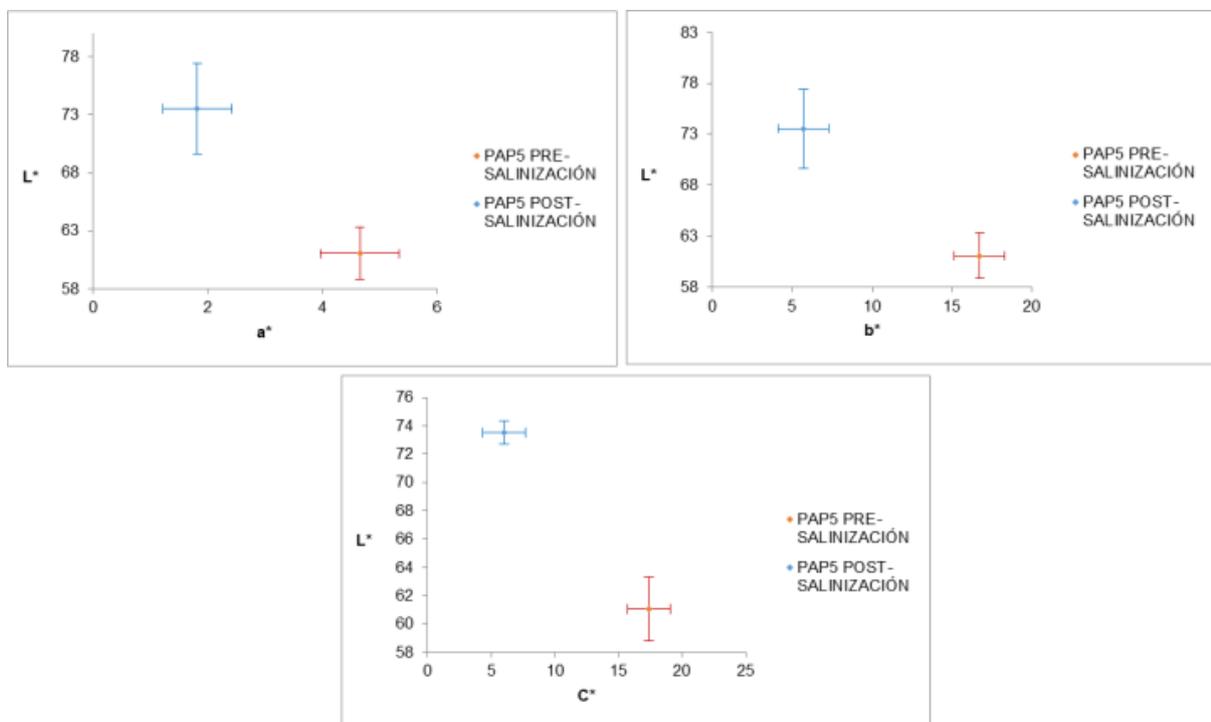


Figura 45. Variación de L^* frente a a^* , b^* y C^* para la probeta PAP5 pre y post salinización (KNO_3).

Los valores para los parámetros a^* , b^* , C^* , tras la salinización de las probetas disminuyen, mientras que el parámetro L^* aumenta (Figs. 44 y 45). Esto ya se podía

ver a simple vista en las fotografías realizadas a las probetas tras su secado y limpieza (Anexo III, Fig. 5).

La disminución de la coordenada a^* implica un cambio de color hacia tonos más verdosos, la de b^* hacia tonos más azulados y la de C^* hacia tonos menos saturados. El aumento en el parámetro L^* (luminosidad o claridad) y la disminución en el C^* (croma) se pueden asociar a la cristalización en superficie de los compuestos salinos que contiene la piedra, que implican un blanqueado.

En cuanto a la comparación respecto a una escala de grises (UNE-EN ISO 105-A05 : 1998), los cambios al ojo humano se clasificarían como extremos ya que, se supera el rango máximo de ΔE_F de $\geq 11,6$. En el grupo de probetas PAP5 a PAP8 este rango es superado por un valor medio para las cuatro muestras del orden de 111,50.

Tabla VII. Valores del ΔE para las probetas PAP5, PAP6, PAP7 y PAP8 asociado a las diferencias de color apreciadas por el ojo humano, tras su salinización.

	ΔE^*	GSc	Cambios al ojo humano
PAP5	142,92	1	Extremo
PAP6	130,45	1	Extremo
PAP7	121,96	2	Extremo
PAP8	97,28	2	Extremo

Respecto a los cambios tras la desalinización de las muestras se observa como a simple vista las muestras pasan a tener un color más amarillento que el que presentaban previamente a la realización de todos los ensayos (Anexo III, Figs. 6 y 7), probablemente en relación con la lixiviación de los óxidos de hierro presentes en la arenisca.

Con respecto a los parámetros L^* , a^* , b^* y C^* en todos los casos se producen pequeñas variaciones de disminución o aumento de su valor. Se ha hecho una representación para verlo de forma más gráfica colocando los valores de L^* frente a a^* , b^* y C^* (Figs. 46, 47 y 48).

La mayor diferencia se produce en la probeta PAP7 en la que hay una disminución de L^* y un aumento de C^* , es decir la luminosidad del color ha disminuido y su saturación ha aumentado (Fig. 47).

Por lo tanto, el método donde se produce un cambio de color más evidente, respecto a los parámetros mencionados, sería la desalinización bajo vacío y con medio bacteriano (PAP7).

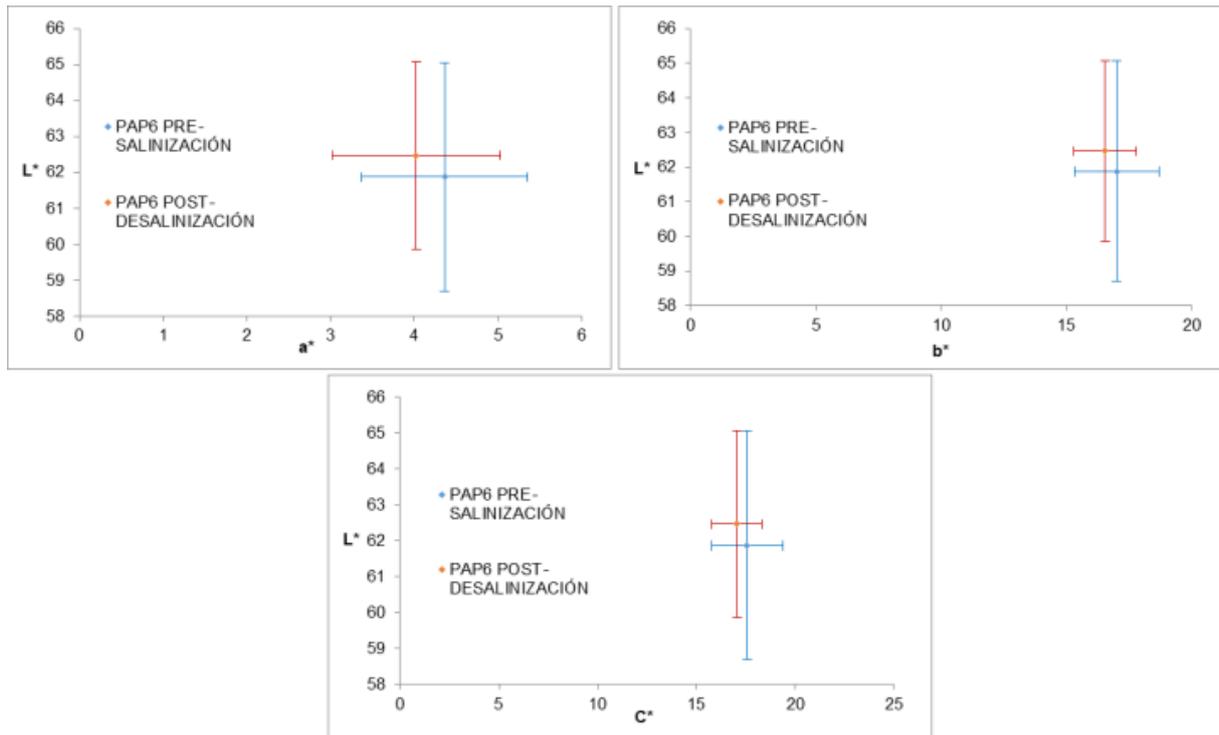


Figura 46. Variación de L^* frente a a^* , b^* y C^* para la probeta PAP6 pre-salinización y post desalinización (KNO_3). Desalinizada bajo vacío con agua destilada.

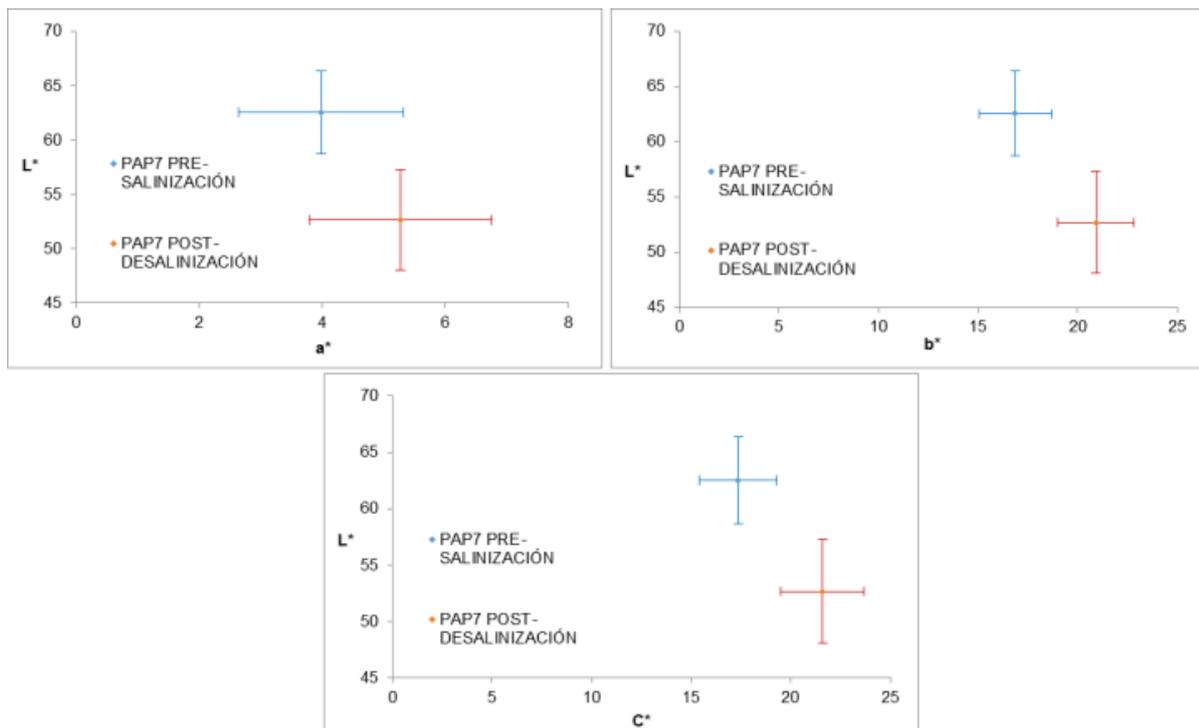


Figura 47. Variación de L^* frente a a^* , b^* y C^* para la probeta PAP7 pre-salinización y post desalinización (KNO_3). Desalinizada bajo vacío con bacterias.

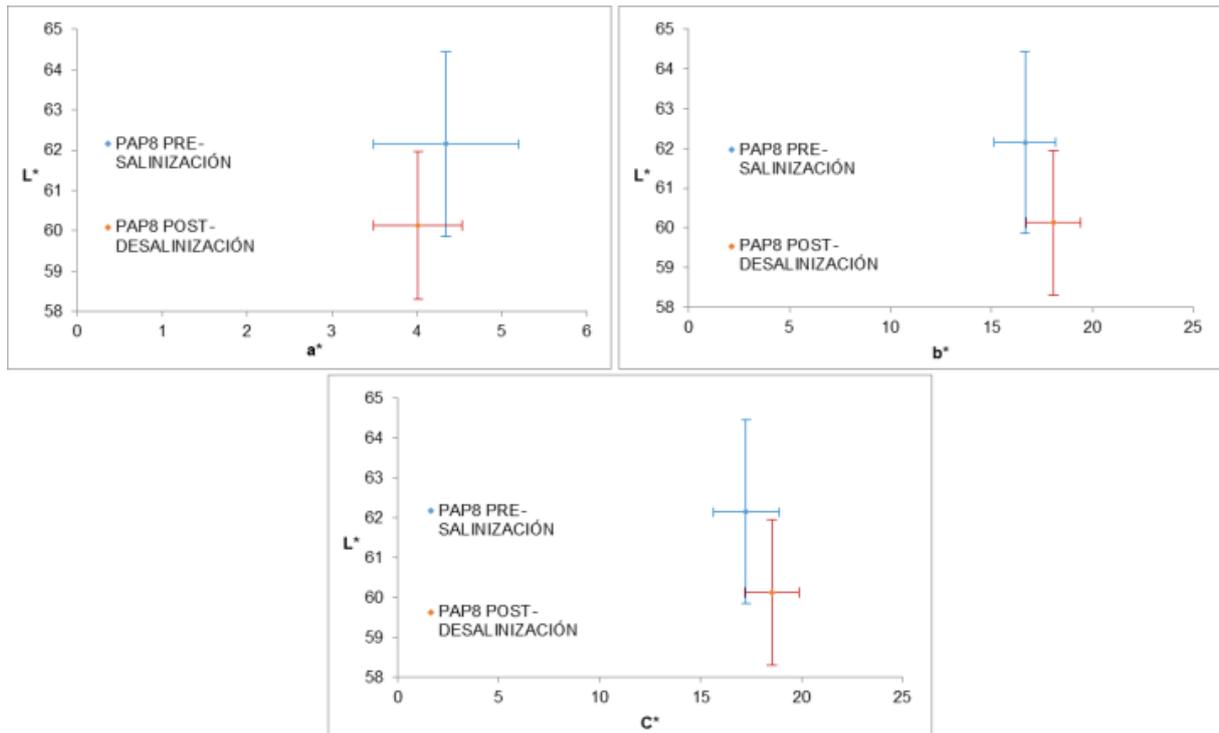


Figura 48. Variación de L* frente a a*, b* y C* para la probeta PAP8 pre-salinización y post desalinización (KNO₃). Desalinizada mediante papetas con bacterias.

En método con menos afección al color de la piedra ha sido la desalinización mediante vacío y agua destilada (PAP6).

Esto también se confirma atendiendo a la comparación respecto a una escala de grises, el cambio de color en la probeta PAP6 se clasificaría como no visible, en la probeta PAP7 sería extremo y en la probeta PAP8 pasaría a ser evidente.

Tabla VIII. Valores del ΔE para las probetas PAP6, PAP7 y PAP8 asociado a las diferencias de color apreciadas por el ojo humano, tras su desalinización.

	ΔE*	GSc	Cambios al ojo humano
PAP6	0,3	5	No visible
PAP7	57,7	1	Extremo
PAP8	3,1	3	Evidente

4.5. Conductividad eléctrica.

Mediante el método explicado en el apartado “3.1.7.” se ha medido la conductividad de la roca sin salinizar en la muestra PAP0, denominada como blanco, dando un resultado de entre 0,100 y 0,270 mS/cm (valor mínimo y máximo, respectivamente), por lo tanto, los valores por encima de este rango resultarían de la presencia de sal en la zona molturada para la medición de la conductividad (valores resultantes recogidos en el Anexo VI, Tabla V) (Fig. 49, arriba).

Los resultados de la conductividad eléctrica han reflejado muy bien cómo ha sido la evolución del contenido en sales en el interior del sistema poroso.

La probeta que se utilizó para caracterizar la roca salinizada fue la PAP5 (Nitrokalita), pone de manifiesto que la sal llega a ocupar la totalidad de las probetas, si bien, en el núcleo de las mismas la cristalización ha sido mucho menor debido a la migración de las sales hacia superficie en presencia de un gradiente de humedad con el ambiente, máxime en probetas de gran tamaño como las utilizadas (Fig. 49). El rango de valores obtenidos para esta muestra PAP5 se sitúa entre 0,321-5,460 mS/cm, en todos los casos, por encima del valor máximo de 0,270 mS/cm medido en las muestras sin salinizar, es decir, la probeta PAP5 tiene presencia de sal en toda su superficie. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla VI del Anexo VI.

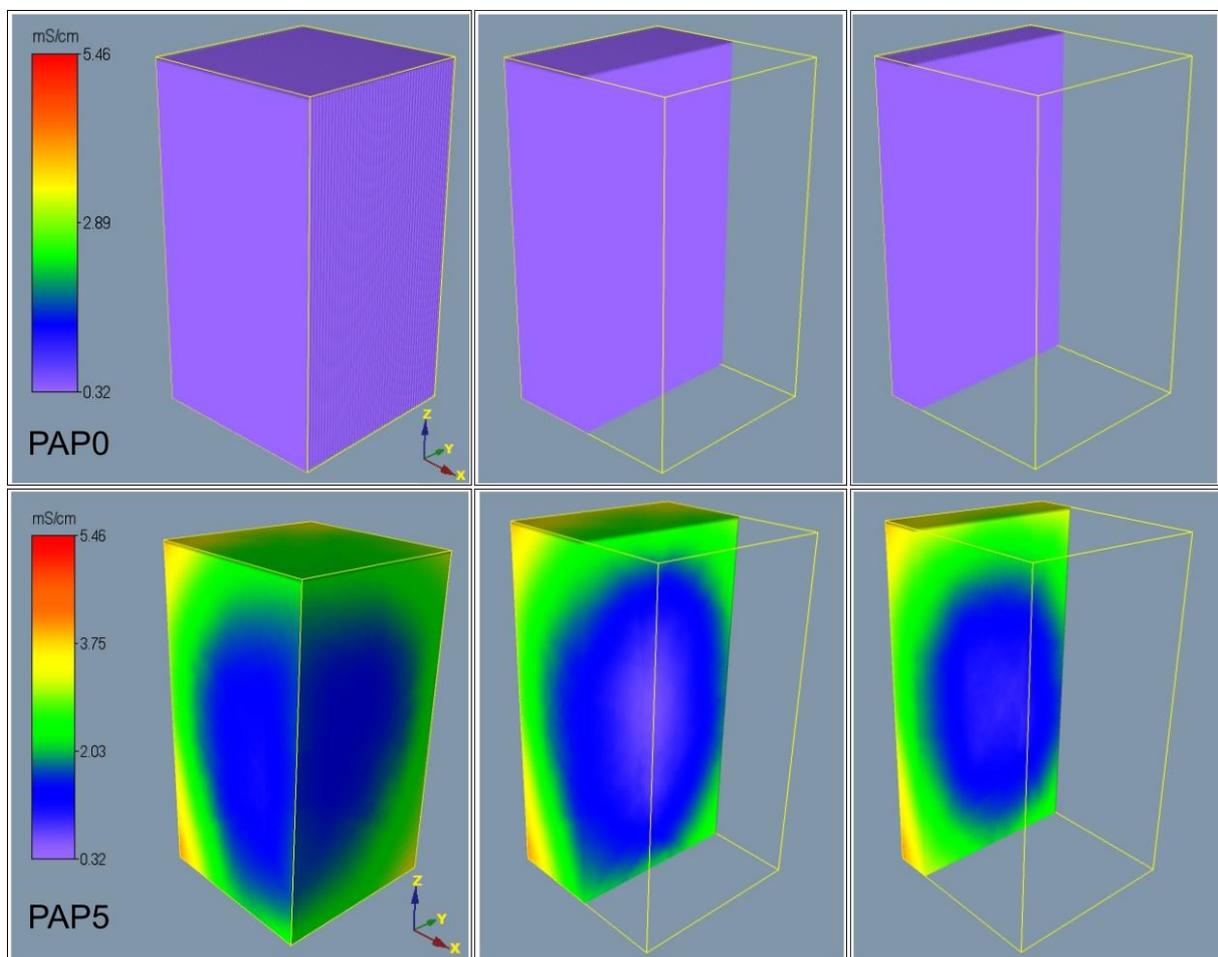


Figura 49. Tomograma 3D completo y dos cortes axiales a lo largo del eje X de conductividad eléctrica, de la probeta PAP0 (arriba) y la probeta PAP5 (abajo) tras su salinización inducida con KNO_3 .

De la misma manera, los resultados de conductividad eléctrica obtenidos tras la desalinización de las probetas mediante diferentes metodologías aparecen en las tablas VII, VIII y IX, del Anexo VI, y en la figura 50.

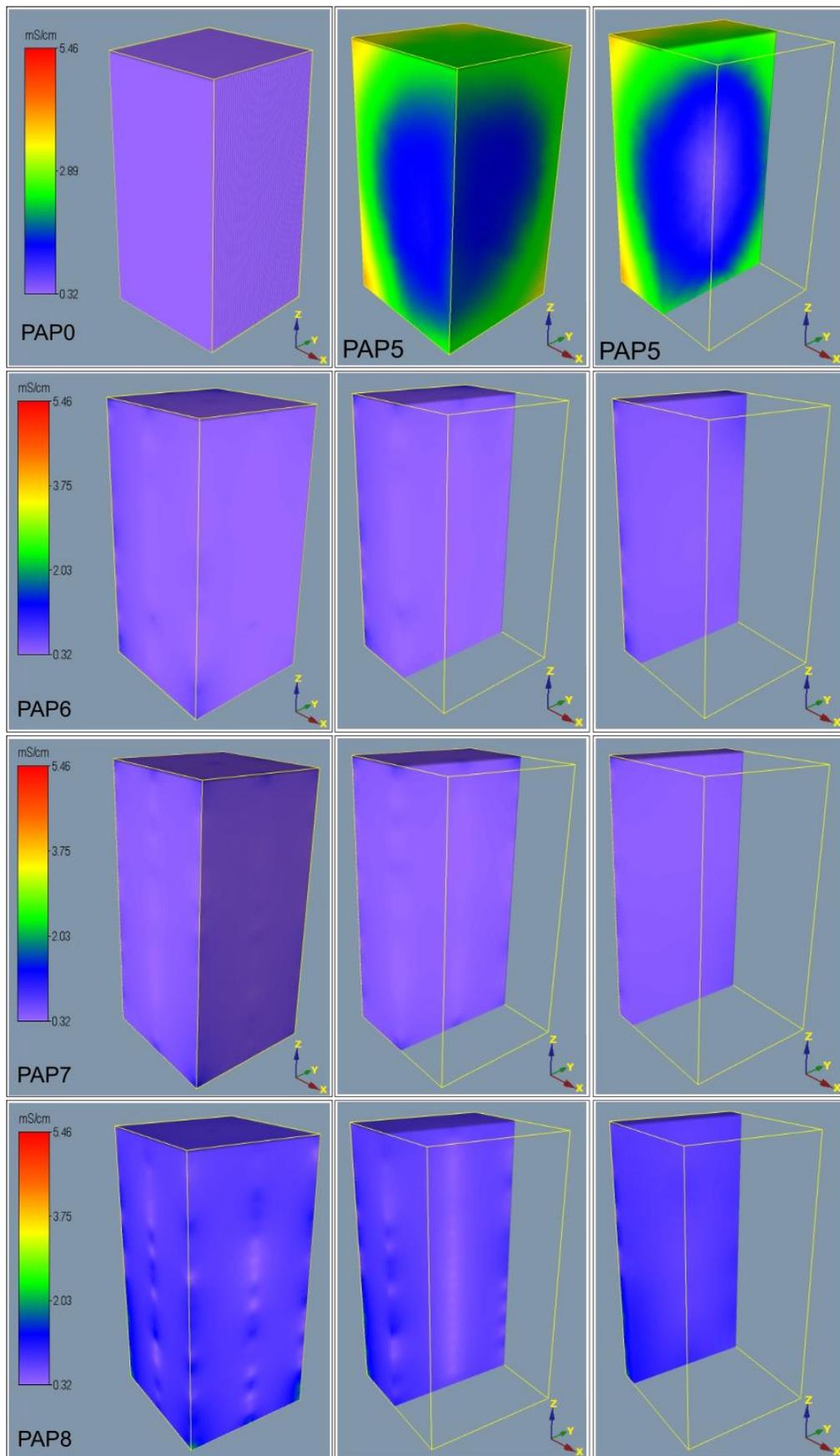


Figura 50. Tomograma 3D completo y dos cortes axiales de las probetas: PAP0 (blanco) PAP5 con KNO_3 , PAPA6 desalinizada bajo vacío con agua destilada, PAP7 desalinizada bajo vacío con bacterias NRB y PAP8 desalinizada mediante papetas y bacterias.

En los tres casos el menor valor de conductividad eléctrica (PAP6= 0,158; PAP7= 0,189; PAP8= 0,180) se encuentra en el testigo B2, variando su situación en la altura del mismo. Esto se debe a que se trata de la zona central de la probeta, donde ha cristalizado menos cantidad de sal durante la salinización, por lo tanto, el valor de la conductividad puede ser el de la muestra utilizada como blanco el cual está entre 0,100 y 0,270 mS/cm.

En cuanto al valor más elevado, en los tres casos no supera los 2,060 mS/cm (PAP6= 2,050; PAP7= 1,179; PAP8= 1,880 mS/cm) y todos ellos son muy inferiores a los medidos en las probetas salinizadas, encontrándose en la cara externa de la probeta o próximos a ella. Esto puede deberse a la removilización de las sales presentes y la cristalización en superficie durante el secado de la muestra. El valor más elevado corresponde a la probeta PAP8, donde los resultados altos se encuentran en zonas cercanas a las caras externas (muestra desalinizada mediante la aplicación de papetas de celulosa empapadas con el medio de cultivo inoculado con bacterias NRB).

Aparentemente en la figura 50 se observa que la probeta PAP6 tendría una desalinización superior a la probeta PAP8. Esto se debe a la cristalización de sales en superficie mencionada con anterioridad, ya que la probeta PAP6 estaría más lavada a causa del método de salinización.

Al igual que en la piedra caracterizada con sales se ha hecho un tomograma 3D para cada probeta, donde se observa claramente, con respecto a las probetas PAP0 y PAP5, que las tres muestras han sido desalinizadas en mayor o menor medida (Fig. 50) La modelización obtenida para cada una de las probetas desalinizadas, con la escala dentro del máximo y mínimo de sus valores, aparece incluida en el Anexo VI (Fig. 12).

Con respecto a la muestra caracterizada con sal (PAP5) que mostraba un valor máximo de 5,460 mS/cm, el contenido en sal de las probetas PAP6, PAP7 y PAP8 ha disminuido notablemente:

- PAP6: 62,46 %.
- PAP7: 78,40 %.
- PAP8: 65,57 %.

Por lo tanto, según este ensayo y atendiendo a los valores máximos y mínimos de conductividad, el método de desalinización que garantizaría una mayor eliminación de sal sería la desalinización bajo vacío con bacterias, seguido de la aplicación de papetas con bacterias y finalmente la desalinización bajo vacío y agua destilada.

4.6. Análisis morfo-químico.

Desde un punto de vista morfo-químico el MEB ha sido utilizado para observar el sistema poroso de la roca y ver su evolución tras la salinización y la desalinización.

Este estudio pone de manifiesto cómo tras la salinización inducida por Nitrokalita (KNO_3) y el secado de las probetas, las sales precipitan en el interior de los poros, haciéndolo de forma que tapizan las paredes de los mismos en forma de lascas, cubriendo de esta forma, total o parcialmente la superficie de los distintos granos que conforman la roca (Figs. 51 y 52).

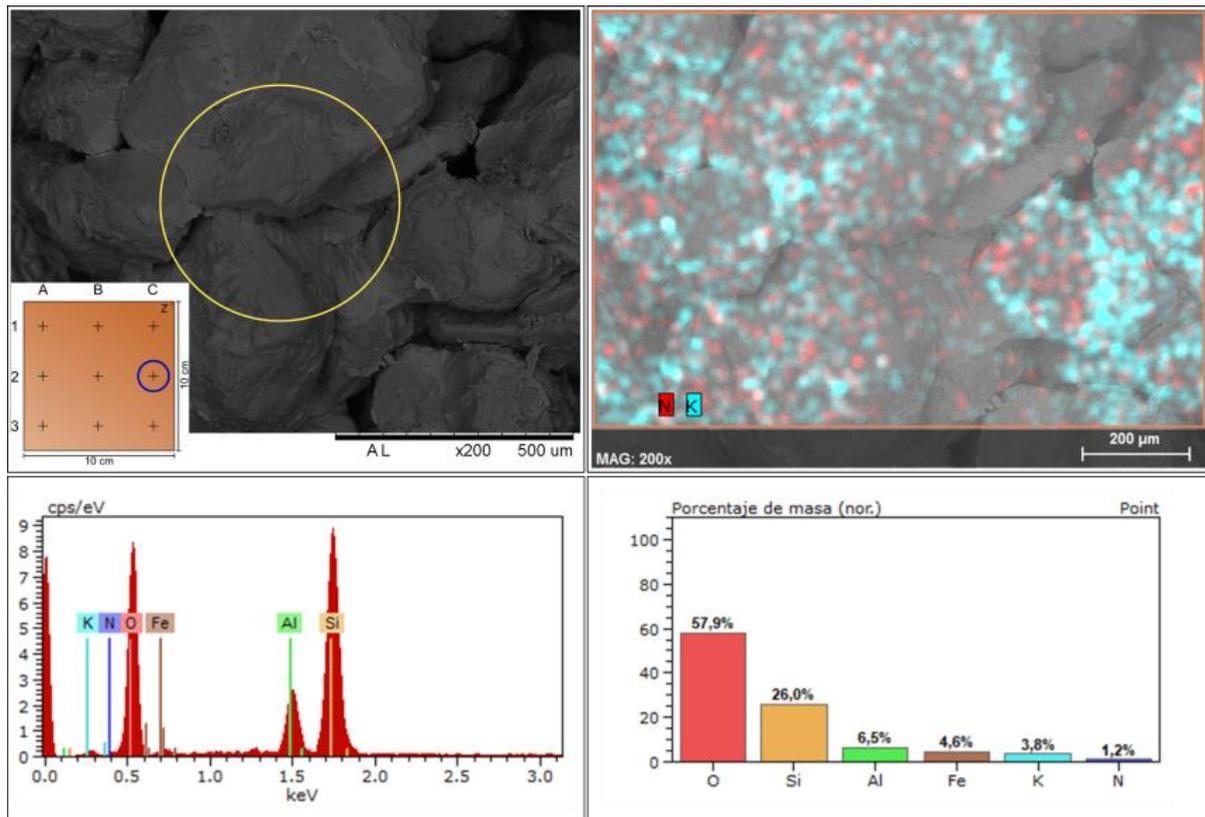


Figura 51. Vista al MEB de la probeta PAP5. Micrografía de detalle y análisis EDX (arriba-izquierda). Mapeo químico elemental del nitrógeno (N) y del potasio (K) (Nitrokalita: KNO_3) (arriba-derecha). Espectro de elementos químicos e histograma de porcentajes atómicos (abajo-izquierda y derecha respectivamente).

Mediante este tipo de observaciones y análisis se ha podido comprobar la salinización alcanzada en las diferentes zonas de las probetas estudiadas. La figura 51 corresponde al testigo C2, situado en la cara externa de la muestra, donde se ha comprobado mediante la tomografía de la figura 49, que la cantidad de sal es mayor. La figura 52 corresponde al testigo B2, testigo central de la probeta, donde según la tomografía, era la zona de menor salinización. Además, se ha escogido el disco central de los mismos (C2.10. y B2.10., respectivamente).

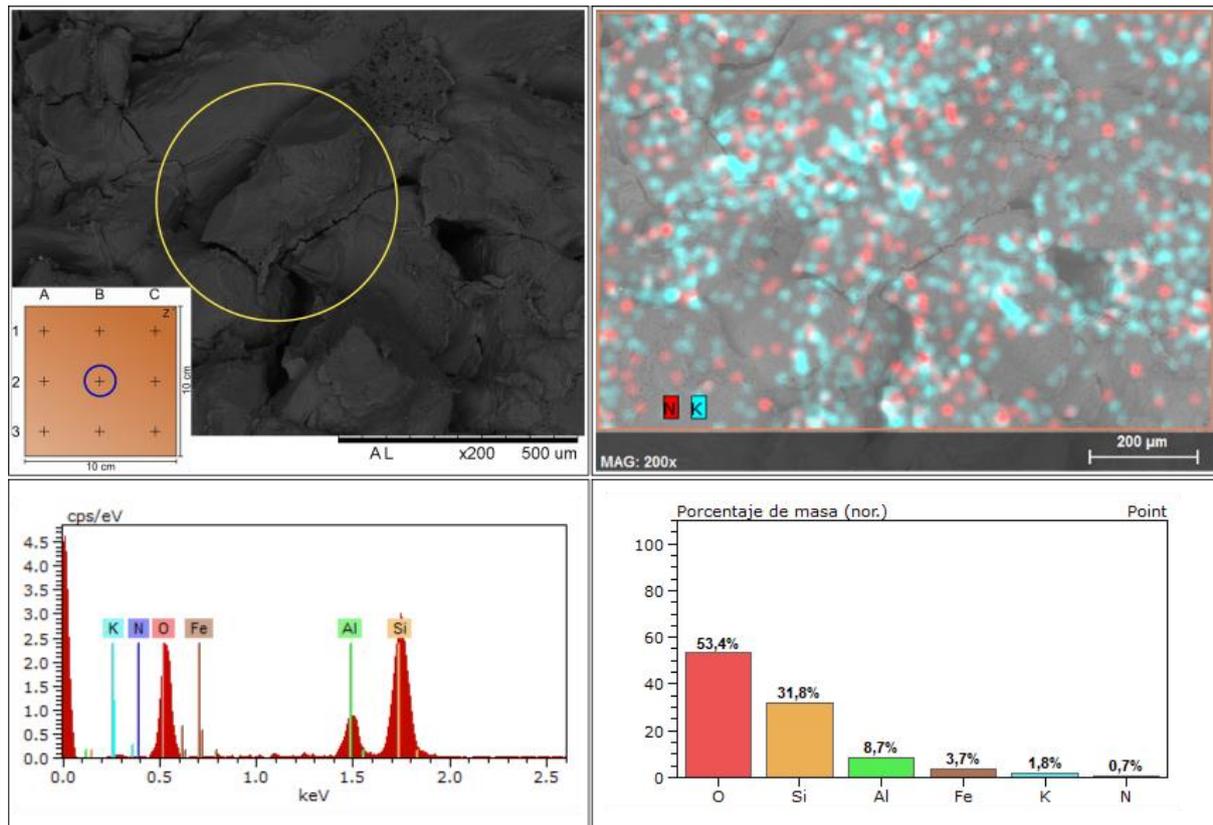


Figura 52. Vista al SEM de la probeta PAP5. Micrografía de detalle y análisis EDX (arriba-izquierda). Mapeo químico elemental del nitrógeno (N) y del potasio (K) (Nitrokalita: KNO_3) (arriba-derecha). Espectro de elementos químicos e histograma de porcentajes atómicos (abajo-izquierda y derecha respectivamente).

Por lo tanto, de esta forma también se demuestra lo explicado en el apartado “4.5.”, la parte externa muestra unos porcentajes atómicos para los componentes de la sal mayores, $K= 3,8 \%$ y $N= 1,2 \%$. Mientras que el resultado del análisis en la parte central de la misma los porcentajes son menores, $K= 1,8 \%$ y $N= 0,7 \%$.

Se han incluido más imágenes que justifican la salinización de la probeta, correspondientes a otros testigos diferentes a los aquí expuestos, en el Anexo VII.

Respecto a la caracterización tras la desalinización mediante el análisis morfoquímico, las observaciones han permitido comprobar la presencia de bacterias en las probetas desalinizadas con las mismas. Aparecen como una esfera de color grisáceo donde los residuos producidos como consecuencia de su metabolismo se encuentran, en algunos casos, de forma circundante a las mismas, además se ha hecho un mapeo del carbono (C) ya que se trata de materia orgánica (Fig. 53).

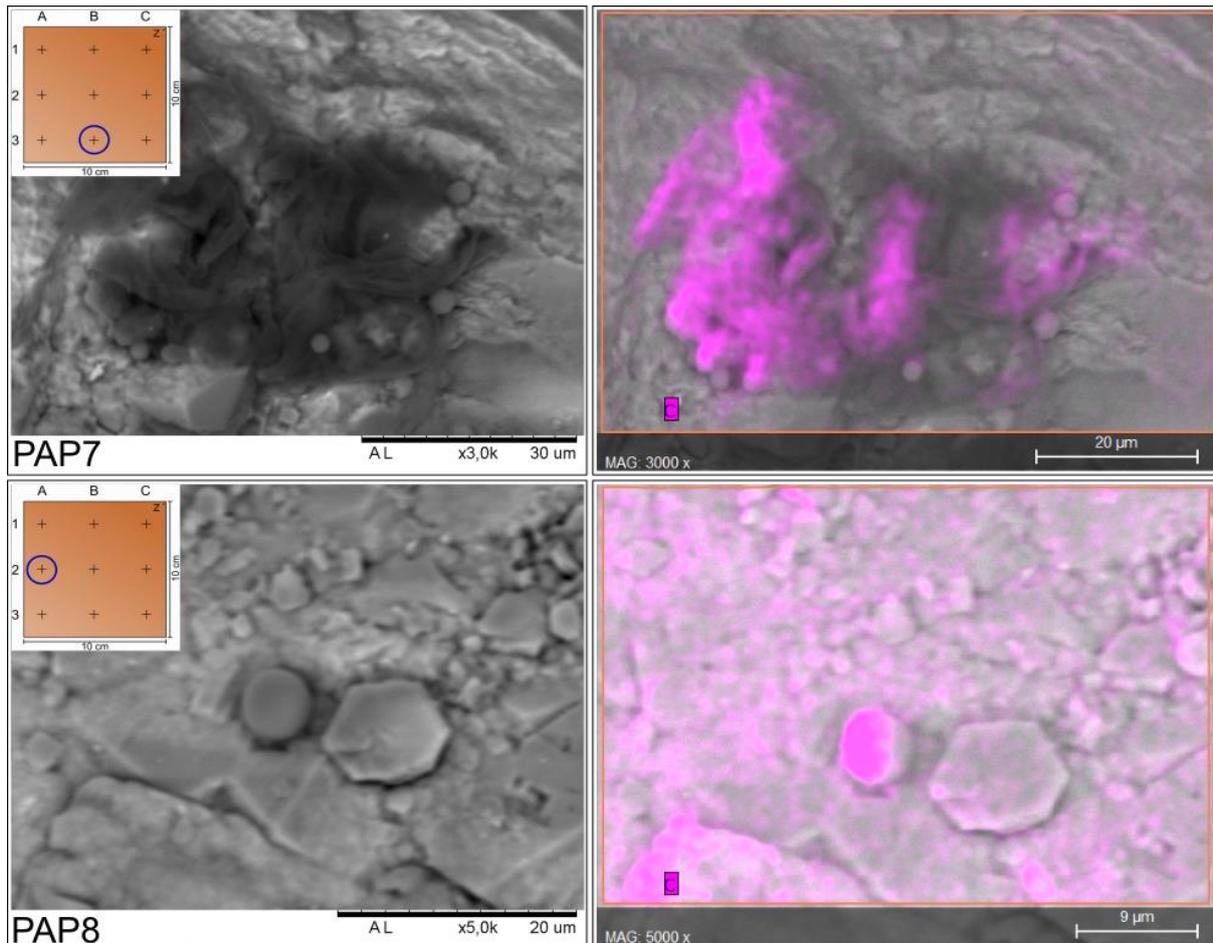


Figura 53. Vista al MEB de las bacterias nitrato-reductoras en las probetas PAP7 y PAP8. Micrografía de detalle (izquierda) y mapeo químico elemental del carbono (C) (derecha).

Siguiendo la misma metodología de observación y análisis que en las muestras salinizadas, se ha procedido a realizar múltiples observaciones al MEB y microanálisis (EDX), con el fin de comprobar paralelamente a la conductividad eléctrica y a la velocidad de propagación de ondas P, el grado de desalinización alcanzado con cada una de las tres técnicas utilizadas.

Como en el caso anterior (PAP5) estas observaciones permiten establecer una variación en el contenido en sales solubles en función de la zona de la probeta, concentrándose principalmente estas en las zonas externas.

En este sentido, la figura 54 muestra la probeta PAP6, concretamente el testigo A2 y el disco central (A2.10.). Los porcentajes atómicos de las sales presentes en la zona donde se ha realizado el análisis son menores que los obtenidos en el análisis de la probeta PAP5 (Fig. 52), K= 0.8 % y N= 0,8 %, como se había comprobado mediante la medición de la conductividad la cara externa de esta muestra tiene unos valores menores, a causa del lavado de la sal.

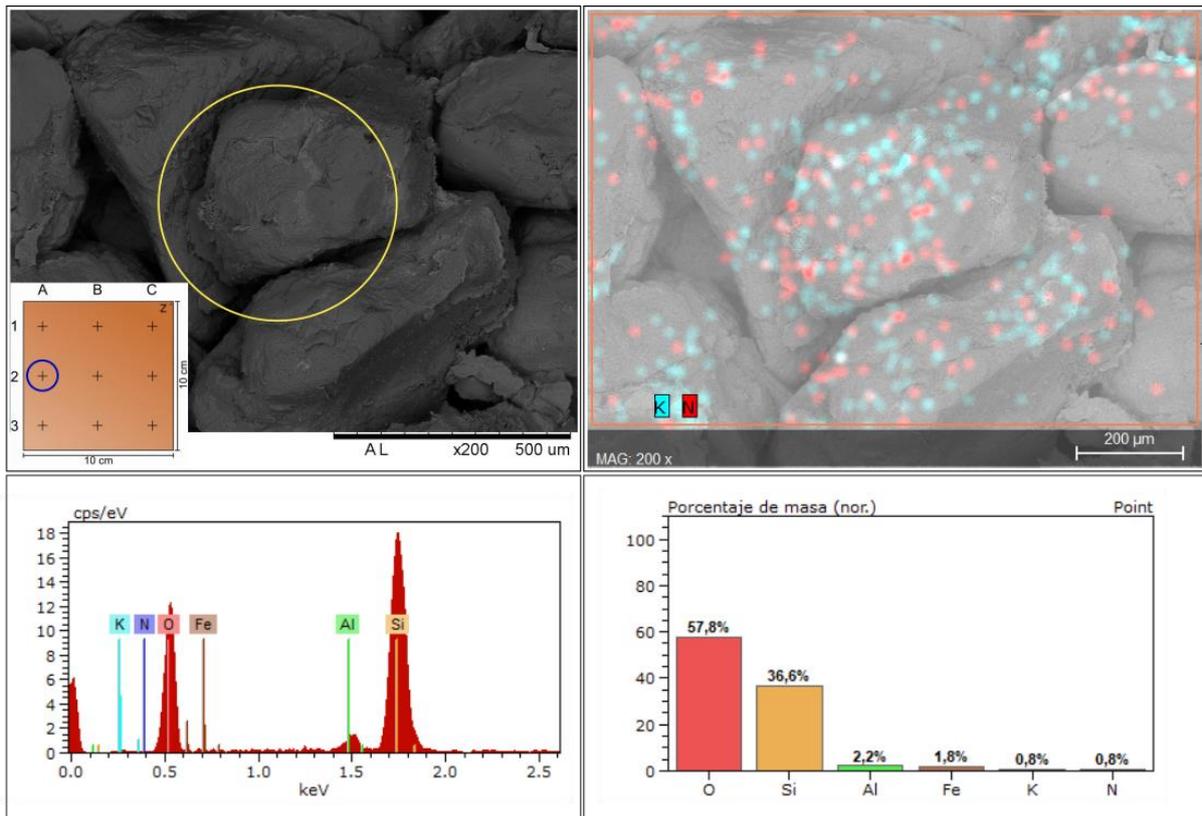


Figura 54. Vista al MEB de la probeta PAP6. Micrografía de detalle y análisis EDX (arriba-izquierda). Mapeo químico elemental del nitrógeno (N), el potasio (K) (Nitrokalita: KNO_3) y el carbono (C) (arriba-derecha). Espectro de elementos químicos e histograma de porcentajes atómicos (abajo-izquierda y derecha respectivamente). Disco: A.2.10.

En el caso de la probeta PAP7 se muestran dos análisis, el primero corresponde al testigo B1 y el disco 20 (B1.20.) (Fig. 55), se trata de una zona externa de la muestra y da como resultado un contenido de sal mayor, $k= 1,4 \%$ y $N= 2,8 \%$, esto puede deberse a la cristalización de la sal restante, tras el último secado. El segundo análisis se ha hecho en el testigo B2 y disco 10 (B2.10.) zona central de la probeta (Fig. 56). En este caso el análisis realizado muestra un porcentaje de $K= 0,1 \%$ y $N= 1,3 \%$, además los mapeos muestran mucho ruido ya que el porcentaje de los componentes es muy bajo.

Respecto a la probeta PAP8, en las figuras 57 y 58, se muestra una parte externa (testigo A2, disco 10; A2.10.). Los porcentajes atómicos para esta zona son de $K= 1,6 \%$ y $N=1,6 \%$, por lo tanto, son más elevados que los obtenidos en la probeta PAP7, debido al modo de aplicación de la desalinización aplicado a esta muestra, pero son menores que los resultantes de la probeta PAP5 y, por lo tanto, aseguran que la desalinización ha sido efectiva.

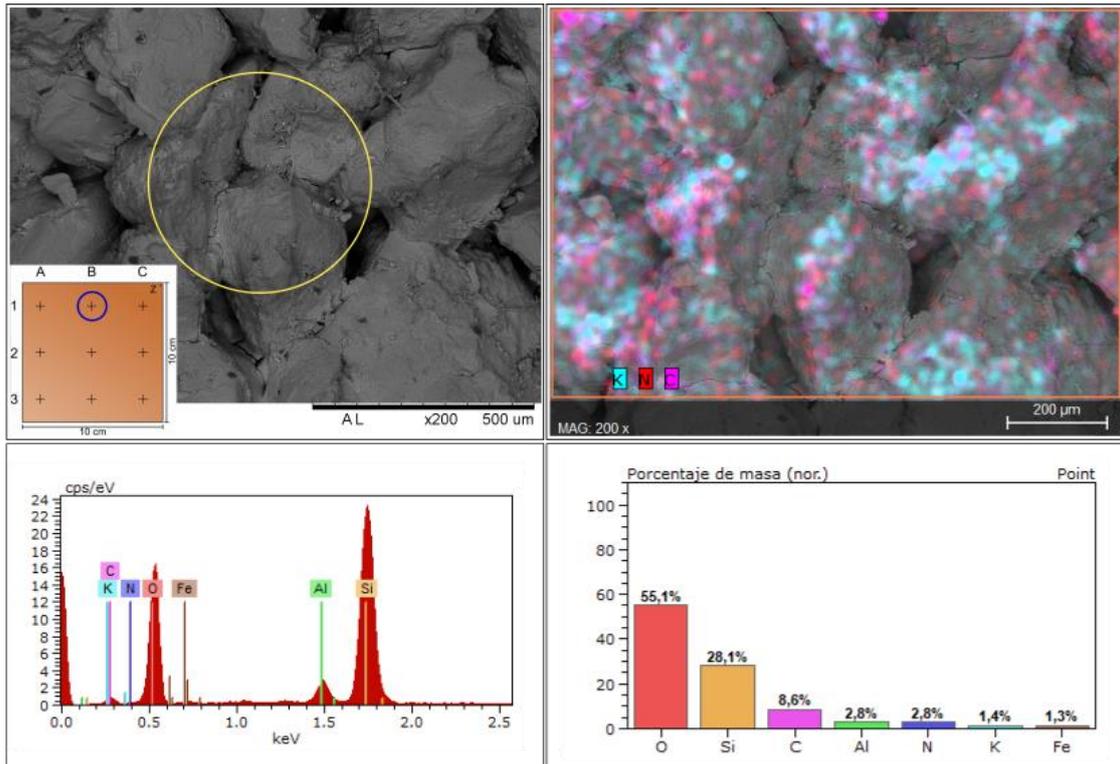


Figura 55. Vista al MEB de la probeta PAP7. Micrografía de detalle y análisis EDX (arriba-izquierda). Mapeo químico elemental del nitrógeno (N), el potasio (K) (Nitrokalita: KNO_3) y el carbono (C) (arriba-derecha). Espectro de elementos químicos e histograma de porcentajes atómicos (abajo-izquierda y derecha respectivamente). Disco: B.1.20.

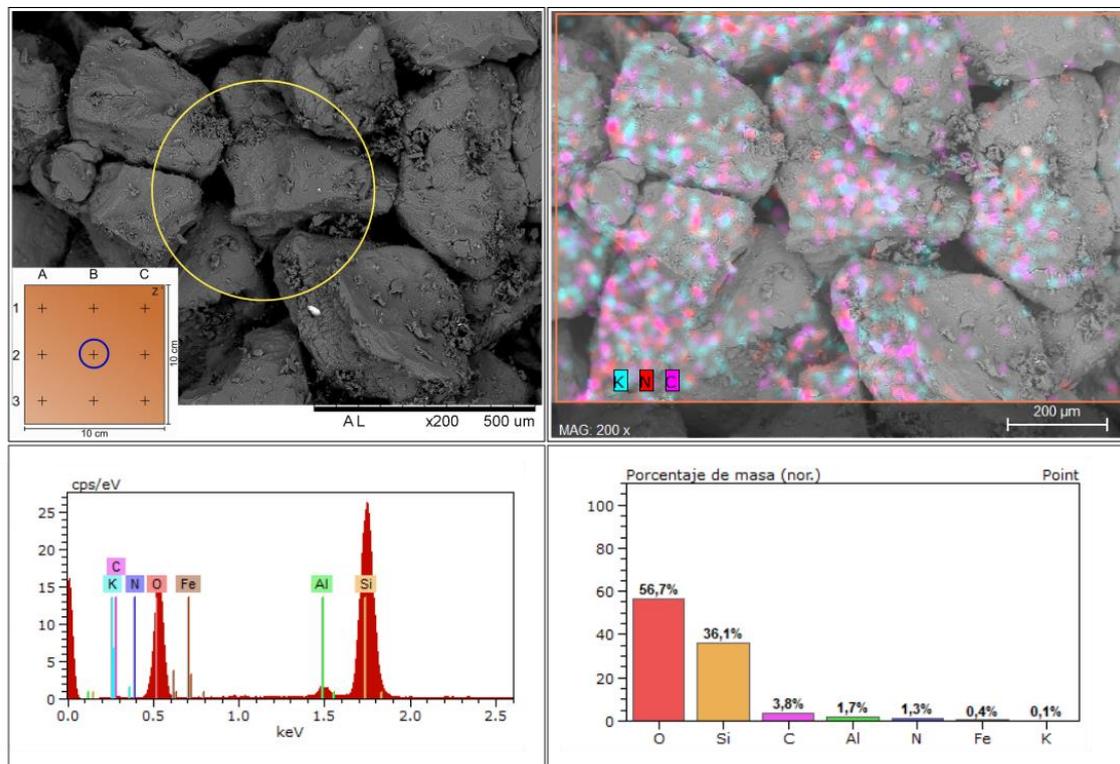


Figura 56. Vista al MEB de la probeta PAP7. Micrografía de detalle y análisis EDX (arriba-izquierda). Mapeo químico elemental del nitrógeno (N), el potasio (K) (Nitrokalita: KNO_3) y el carbono (C) (arriba-derecha). Espectro de elementos químicos e histograma de porcentajes atómicos (abajo-izquierda y derecha respectivamente). Disco: B.2.10.

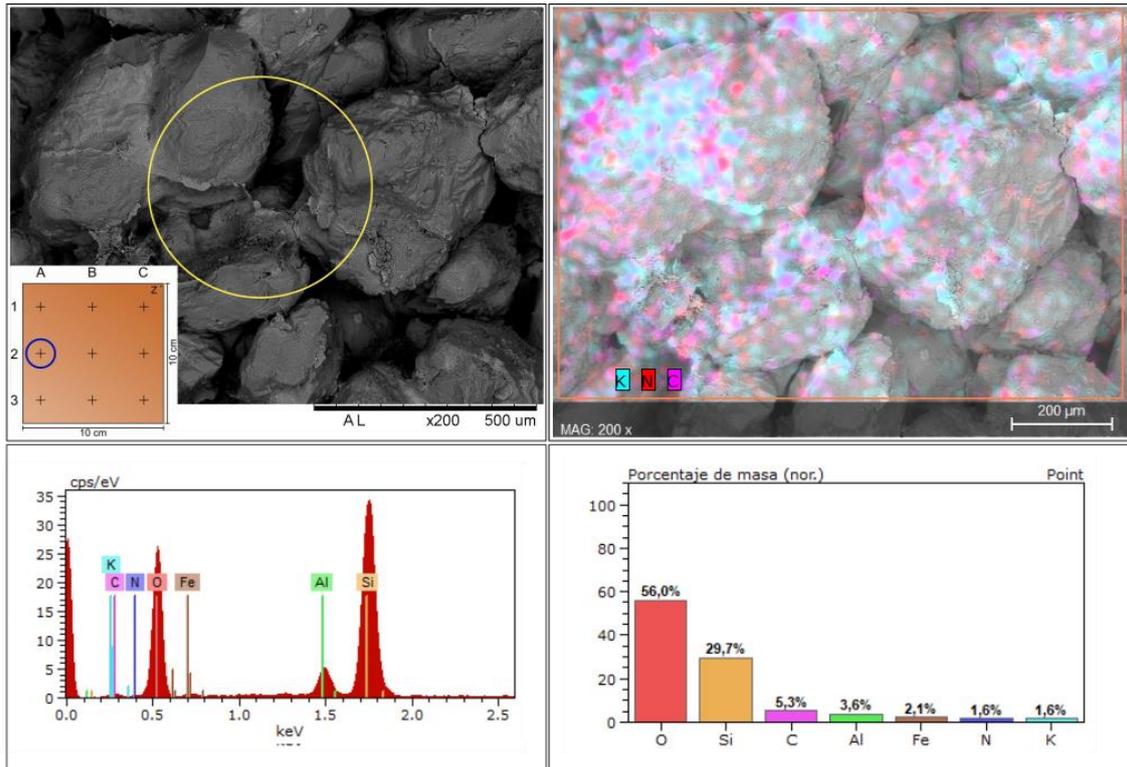


Figura 57. Vista al MEB de la probeta PAP8. Micrografía de detalle y análisis EDX (arriba-izquierda). Mapeo químico elemental del nitrógeno (N), el potasio (K) (Nitrokalita: KNO_3) y el carbono (C) (arriba-derecha). Espectro de elementos químicos e histograma de porcentajes atómicos (abajo-izquierda y derecha respectivamente). Disco: A.2.10.

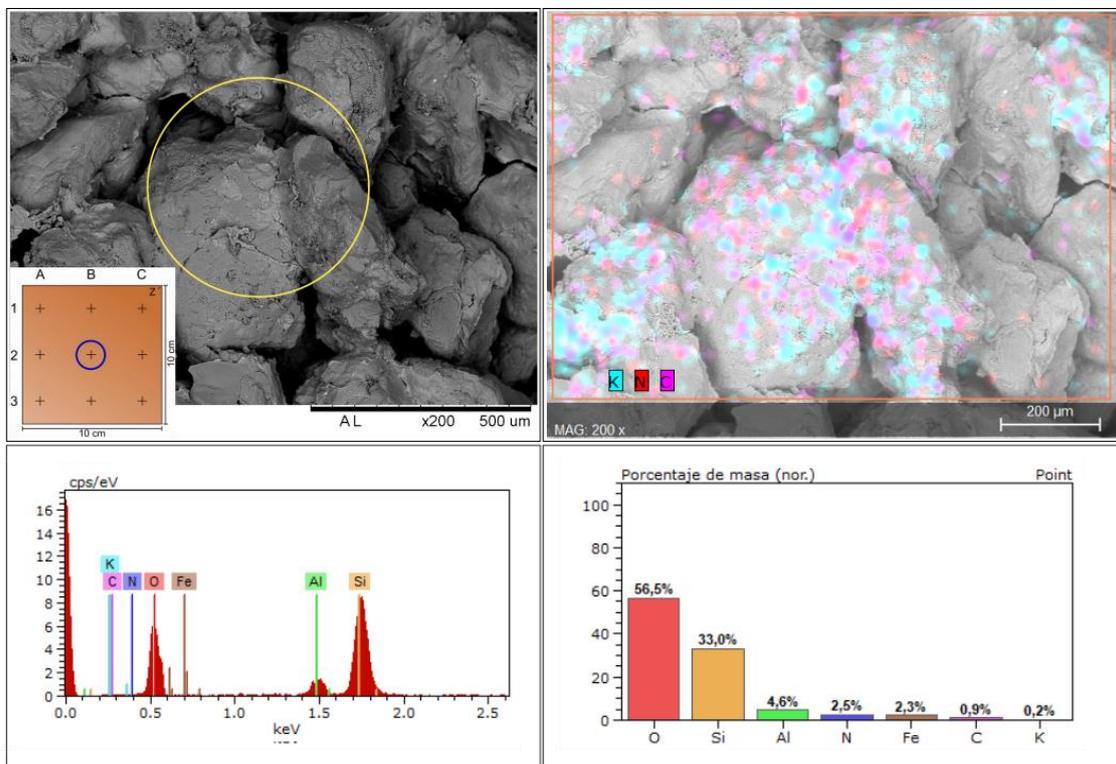


Figura 58. Vista al MEB de la probeta PAP8. Micrografía de detalle y análisis EDX (arriba-izquierda). Mapeo químico elemental del nitrógeno (N), el potasio (K) (Nitrokalita: KNO_3) y el carbono (C) (arriba-derecha). Espectro de elementos químicos e histograma de porcentajes atómicos (abajo-izquierda y derecha respectivamente). Disco: B.2.10.

El análisis de la parte central de la probeta (B2.10.) se muestra en la figura 59, los porcentajes atómicos para esta zona son de K= 0,2 % y N= 2,5 %. Estos porcentajes son más altos debido a que esta muestra ha sido desalinizada mediante papetas por lo que el medio de cultivo con las bacterias no alcanza el centro de la muestra de la misma forma que lo hace en la probeta PAP7.

Por lo tanto, según este método de estudio también se pudo observar como la desalinización se ha producido en todos los casos, siendo la más efectiva la realizada en la probeta PAP7.

Además, se puede comprobar que pasado un tiempo tras la desalinización (dos meses hasta realizar este ensayo), aún se conservan bacterias en algunas zonas de la probeta, en la figura 53 se pueden observar hasta seis esferas.

5. CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos a lo largo de este trabajo y la posterior interpretación de los mismos, ha permitido establecer las siguientes conclusiones:

- La desalinización mediante la aplicación de cepas bacterianas es un método efectivo, que, en todos los casos, y para la roca estudiada reduce el contenido en nitrato (KNO_3) presente en el seno de la roca.
- Ya que la composición química de los medios de cultivo en los cuales se inoculan las bacterias está principalmente representada por agua destilada, con un elevado poder de disolución, se ha determinado que la capacidad desalinizadora de la misma se sitúa en valores próximos al 60 % en términos de conductividad eléctrica.
- Partiendo de la premisa anterior, y teniendo en consideración todos los resultados obtenidos, cabe afirmar sin lugar a duda, que el método más efectivo para la aplicación de estas bacterias sería introduciendo el cultivo inoculado con las mismas mediante la aplicación de vacío, asegurando así su llegada al interior de la roca. En términos de conductividad eléctrica la desalinización bacteriológica aplicada mediante inmersión y vacío alcanza reducciones próximas al 80 %, por lo tanto, casi un 20 % más que la simple utilización de agua destilada.
- Por su parte, y teniendo en consideración la posible utilización en obra de estas técnicas de desalinización bacteriológica, cabe citar que, en la mayor parte de los casos, no será posible someter a inmersión y vacío las piezas en las que se quiere aplicar esta biorremediación, a excepción de piezas arqueológicas o elementos arquitectónicos singulares que sean previamente desmontados. En este sentido, se ha podido comprobar que la desalinización bacteriológica mediante la aplicación superficial de papetas de celulosa impregnadas con el

medio bacteriano, en términos de conductividad eléctrica, disminuyen casi un 66 % los valores obtenidos. Por lo tanto, este método sería igualmente más efectivo que la desalinización realizada únicamente con el agua destilada.

- Futuras vías de investigación podrían centrarse en contrastar la eficacia de las bacterias sulfato-reductoras, ya que en este TFM no ha sido posible finalizar con éxito este estudio debido a la COVID-19, y aplicar la desalinización bacteriológica a distintos materiales pétreos, con diferentes configuraciones de sistemas porosos, a fin de evaluar el control que este sistema poroso ejerce sobre el grado de eficacia de la desalinización.

6. AGRADECIMIENTOS

A todo el equipo que forma la empresa GEA Asesoría Geológica, liderado por Araceli Rojo, Félix Mateos y Luis Valdeón, gracias por permitirme hacer tanto las prácticas como desarrollar este trabajo con vosotros, ha sido un auténtico placer.

Especialmente gracias a mi tutor, Félix, por ser tan claro en todo momento. Y no puedo olvidarme de Javier Castro y Verónica Fernández, sin vuestra ayuda muchas cosas no habrían sido posibles, gracias por resolver cualquier duda, incluso la más tonta de todas.

Y por supuesto, a mi incondicional Alba Ripoll, gracias por estar en todo momento y solucionarme la vida en la mayoría de ellos.

7. BIBLIOGRAFÍA

- Abell, L., Willis, K.L. y Lange, D.A. (1999). "Mercury intrusion porosimetry and image analysis of cement-based materials". *Journal of Colloid and Interface Science*.
- Alfano, G., Lustrato, G., Belli, C., Zanardini, E., Cappitelli, F., Mello, E., Sorlini, C. y Ranalli, G. (2011). "The bioremoval of nitrate and sulfate alterations on artistic stonework: The case-study of Matera Cathedral after six years from the treatment. *International Biodeterioration & Biodegradation*", Vol.65 (No.7). pp. 1004-1011
- Alonso, F. J. (1986). "Caracterización petrofísica y alteración de calizas y dolomías". *Tesis Doctoral*. Dpto. de Petrología y Geoquímica. Facultad de Geología. Universidad de Oviedo, 309p.
- Alonso, F. J. (2014). "Propiedades físicas de rocas: Toma de datos". ResearchGate. https://www.researchgate.net/305636087_Propiedades_fisicas_de_rocas_Fichas_para_la_toma_de_datos-link/57964ebb08aec89db7b85706/download
- Alonso, F. J., Ordaz, J., Valdeón, L. y Esbert, R. M. (1987). "Revisión crítica del ensayo de cristalización de sales". *Materiales de Construcción*, Vol. 37. Nº 206,
- Amoroso, G. G. y Fassina, V. (1983). "Stone decay and conservation. Atmospheric pollution, cleaning, consolidation and protection". *Material Science Monographs*. Edit: Elsevier, 453 pp.
- Arnold, A. (1976). "Behaviour of some soluble salts in stone monuments". 2nd *International Symposium on the Deterioration of Building Stones*, Atenas, pp. 27-36.
- Arnold, A. y Kueng, A. (1985). "Crystallization and habits of salt efflorescences on walls, I". *Vth International Congress on Deterioration and Conservation of Stone*.
- Arnold, A. y Zehnder, K. (1988). "Decay of stony materials by salts on humid atmospheres". *VI International Congress on Deterioration and Conservation of Stone*. Torun, pp. 138-148.
- Arnold, A. y Zehnder, K. (1989). "Salt weathering on monuments". *The Conservation of Monuments in the Mediterranean Basin*, Bari, pp. 31-58.
- ASTM – D 2845-00. (2000). "Standard test method for laboratory determination of pulse velocities and ultrasonic elastic constants of rock. *ASTM International. Standard on Disc. Section Four: Construction*. Volume 04.08. Soil and Rock. (I).
- Beaudoin, J.J. (1979). "Porosity measurement of some hydrated cementitious systems by high pressure mercury intrusion: Microstructural limitations". *Cement and Concrete Research*. 9. Pp. 771-781.
- Benavente, D. (2007). "La cristalización de sales como mecanismos de deterioro en rocas usadas en el patrimonio arquitectónico". En: *Ciencia, Tecnología y Sociedad para una conservación sostenible del patrimonio pétreo*, E.M. Pérez- Monserrat, M. Gómez-Heras, M. Álvarez de Buergo y R. Fort (eds.), Dpto. Publicaciones Universidad Popular José Hierro, S.S. de los Reyes, pp. 33-40.

- Benavente, D., Cueto, N., Martínez-Martínez, J., García del Cura, M.A. y Cañaveras, J. C. (2007b). "The role of petrophysical properties of porous building rocks on salt weathering". *Environmental Geology*. Vol. 52, pp. 197-206
- Benavente, D., Martínez-Martínez, J., Cueto, N. y García del Cura, M.A. (2007a). "Salt weathering in dual porosity building stones". *Engineering Geology* 94, pp. 215-226.
- Binda, L., Baronio, G. y Charola, A. E. (1985). "Deterioration of porous materials due to sal crystallization under different thermohygrometric conditions, I Brick". V *International Congress on Deterioration and Conservation of Stone*, Lausanne, pp. 279-288.
- Brimblecombe, P., Grossi, C.M. y Harris, I. (2006). "Climate change critical to cultural heritage. Heritage, Weathering and Conservation, ed. By Fort, R.; Álvarez de Buergo, M.; Gómez-Heras, m.; Vázquez-Calvo, C.; London; Taylor; Francis. P.387-393.
- Cappitelli, F., Toniolo, L., Sansonetti, A., Gulotta, D., Ranalli, G., Zanardini, E. y Sorlini, C. (2007). "Advantages of Using Microbial Technology over Traditional Chemical Technology in Removal of Black Crusts from Stone Surfaces of Historical Monuments". *Applied and Environmental Microbiology*, Vol. 73, No. 17, p. 5671–5675.
- Cook, R.A. y Hover, K.C. (1999). "Mercury porosimetry of hardened cement pastes" *Cement and Concrete Research*. 29. Pp. 933-943.
- Cuttano, M., Mastronardi, P. y Rossi-Manaresi, R. (1981). "Alveolar weathering of the "tuff" of Matera. Mechanism of deterioration and effectiveness of preservative treatments". *The Conservation of Stone, II. International Symposium*, Bolonia, pp. 355-377.
- Chaterijn, S., Chistensen, P. y Overgard, G. (1979). "Mechanisms of breakdown of natural stones caused by sodium salts". *3rd International Congress on Deterioration and Preservation of Stones*, Venecia, pp. 131-134.
- De Tommasi, G.B. y Laurenzi-Tabassi, M. (1989). "La Cattedrale di Trani: influence di condizioni ambientali controuate sul degrado del paramento interno". *La Conservazione dei Monumenti nel Bacino del Mediterraneo*, Bari, pp. 397-406.
- Delgado Rodrigues, J. (1991). "Causes, mechanisms and measurement of damage in stone monuments". *Science Technology and European Cultural Heritage. Commission of the European Communities*, pp. 124-137.
- Esbert, R. M. y Marcos, R. M. (1983). "Las piedras de la Catedral de Oviedo y su deterioración". *Colegio Oficial de Aparejadores y Arquitectos Técnicos Asturias*. 147 p.
- Esbert, R. M., Ordaz, J., Alonso, J. F. y Montoto, M. (1997). "Manual de diagnosis y tratamiento de materiales pétreos y cerámicos".
- Esbert, R. y Ordaz, J. (1985). "Alteración y alterabilidad de las piedras de construcción: criterios petrofísicos y ensayos de laboratorio". *I Congreso de Patología en la Edificación*, C.O.A.C., 15.

- Esbert, R., Ordaz, J., Montoto, M., de Caso, F. y Alonso, F. (1984). "Estado de alteración y alterabilidad futura de la piedra de Villamayor de los monumentos salmantinos: interpretación petrográfica". *Estudios sobre las alteraciones y tratamiento de la piedra de Villamayor*.
- Fritsch, H., Schamberg, E. y Pozzi, E. (1988). "Protezione dei materiali lapidei dal danneggiamento causato dai Sali Recuperare".
- Gioventù, E. et al. (2011). "Comparing the bioremoval of black crusts on colored artistic lithotypes of the Cathedral of Florence with chemical and laser treatment". *International Biodeterioration and Biodegradation* 65(6), 832-839.
- Grossi, M. C., Brimblecombe, P., Menéndez, B., Benavente, D., Harris, I. y Déqué, M. (2011). "Climatology of salt damage on Stone buildings". *Science of the Total Environment*, 409, 2573-2585.
- Grossi, M. C. (1992). "Cristalización de sales en rocas monumentales porosas y auscultación mediante emisión acústica". 261.
- Grossi, M. C., Esbert, R. M. y Diaz-Pache, F. (1998). "Degradación y durabilidad de materiales rocosos de edificación en ambientes urbanos". *Materiales de Construcción* (48), 252.
- IPHE. (2003). "Criterios de intervención en materiales pétreos. Coordinación científica. Conclusiones de las jornadas. In Revista del IPHE N° 2.
- Karaca, Z. (2010). "Water absorption and dehydration of natural stones versus time". *Construction and Building Materials*(24).
- Lopez-Arce, P. (2008). "Deterioro de edificios históricos por acción de las sales". *Instituto Tecnológico de Rocas Ornamentales y Materiales de Construcción* (INTROMAC), Junta de Extremadura, pp- 83-104.
- Lopez-Arce, P., Doehne, E., Hanna, S., Martin, w. y Pinch, S. (2008). "Magnesium sulfate salts on historic building materials: Experimental simulation of limestone flaking associated with relative humidity cycling and crystallization of salts". *Materiales de Construcción* 58 (289-290).
- Mamillan, M. (1981). "Connaissances actuelles des problèmes de remontées d'eau par capillarité dans les murs". (R. Rossi-Manaresi, Ed.) *The Conservation of Stone II, Proc. of the int. Symp.*
- Mateos, F.J. (2011). "Petrofísica de la roca matriz del acuífero costero de Campos (Mallorca): Funcionalidad hidráulica de su porosidad" *Tesis Doctoral*. Dpto. de Geología. Facultad de Geología. Universidad de Oviedo, 248p.
- Mateos, F.; Rojo, A.; Valdeón, L.; Castro, B.; Fernández, V. (2016). "Desalination of historical buildings and archaeological pieces by means of reducing bacteria". *Libro de Actas del Congreso Euro-Americano sobre Patología de la Construcción, Tecnología de la Rehabilitación y Gestión del Patrimonio*.

- Montoto, M. (1996). "Técnicas no destructivas aplicadas a la conservación del patrimonio histórico". (E. Sebastian, Ed.) *Tecnicas de diagnostico aplicadas a la conservación de los materiales de construcción en los edificios históricos*, 85-94.
- Polo, A., Cappitelli, F., Brusetti, L., Principi, P. y Villa, F. (2010). "Feasibility of removing surface deposits on stone using biological and chemical remediation methods". *Microbial Ecology* 60(1), 1-14.
- Sperling, C.H.B. y Cooke, R. U. (1980). "Salt weathering in arid environment. Theoretical considerations". *Papers in Geography*. N.8. Bedford College. Regent's Park, London, N.W. 1 4NS, 45 p.
- UNE-EN 12370 : 1999. (18 de 11 de 1999). Metodos de ensayo para piedra natural. Determinación a la resistencia a la cristalización de sales.
- UNE-EN 13755 : 2008. (05 de 11 de 2008). Metodos de ensayo para piedra natural. Determinación de la presión de agua a presión atmosférica.
- UNE-EN 16322 : 2013. (06 de 07 de 2016). Conservación del patrimonio cultural. Determinación de las propiedades de secado.
- UNE-EN 1925 : 1999. (18 de 11 de 1999). Metodos de ensayo para piedra natural. Determinación del coeficiente de absorción de agua por capilaridad.
- UNE-EN 1936 : 2007. (21 de 03 de 2007). Metodo de ensayo para piedra natural. Determinación de la densidad real y aparente y de la porosidad abierta y total.
- UNE-EN ISO 105-A05 : 1998. (26 de 03 de 1998). Textiles. Ensayos de solidez del color. Parte A05: Evaluación instrumental de la degradación para la determinación del Índice de la escala de grises.
- UNESCO (2020). Lista del Patrimonio Mundial de la Humanidad: <https://whc.unesco.org/es/list/>
- Valdeón, L. (1989). "Comportamiento hídrico de dolomias, calizas y areniscas de las catedrales de León, Sevilla y Salamanca. Aplicabilidad a la conservación de rocas monumentales".
- Valdeon, L., Marcos, R. M. y Esbert, R. M. (1985). "La alveolización y otras formas de alteración desarrolladas sobre las areniscas del palacio de Revillagigedo en Gijón". *Materiales de Construcción*.
- Washburn, E.W. (1921). "Note on a Method of Determining the Distribution of Pore Sizes in a Porous Material". *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*. 7. Pp. 115-116
- Webster, A. y E. May. (2006). "Bioremediation of weathered-building Stone surface". *Trends Biotechnol.* Vol. 24. pp. 255-260.
- Winslow, D.N. y Diamond, S. (1970). "A mercury porosimetry study of the evolution of porosity in cement" *ASTM Journal of Material*. 5 (3). Pp. 564-585.

Zornoza, A. (2012). Curso de Postgrado del Consejo Superior de Investigaciones Científicas. La conservación de los geomateriales utilizados en el patrimonio. Técnicas de Desalación.

5. ANEXOS

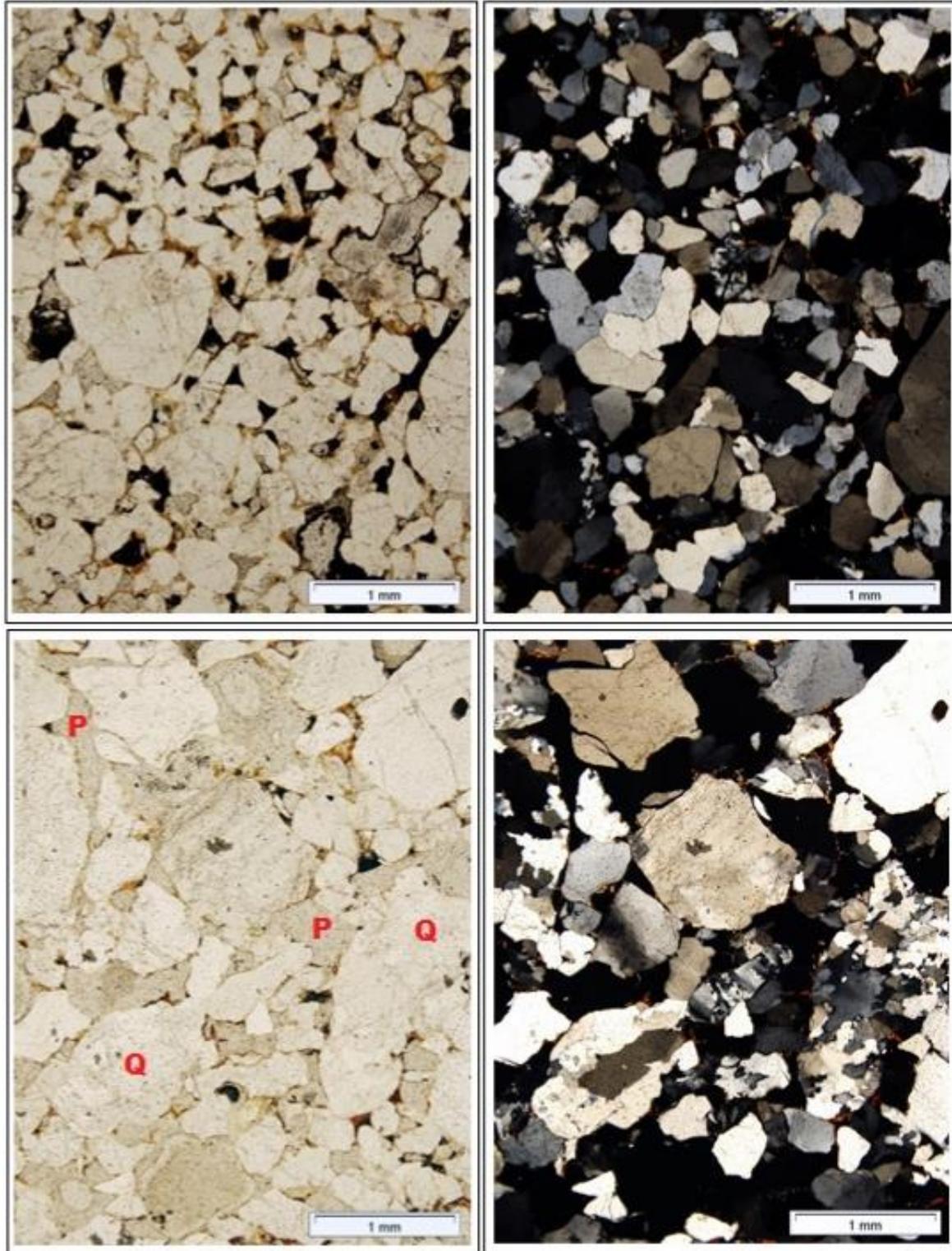
ANEXO I. Descripción petrográfica.

Figura 1. Piedra Postaer "Alte Poste" observada bajo microscópio óptico de polarización (MOP). Observaciones a 40 aumentos (arriba y abajo), con nicols paralelos y cruzados, a izquierda y derecha, respectivamente. Además de los abundantes granos de cuarzo (Q), también se identifican espacios vacíos de tipo poro (P).

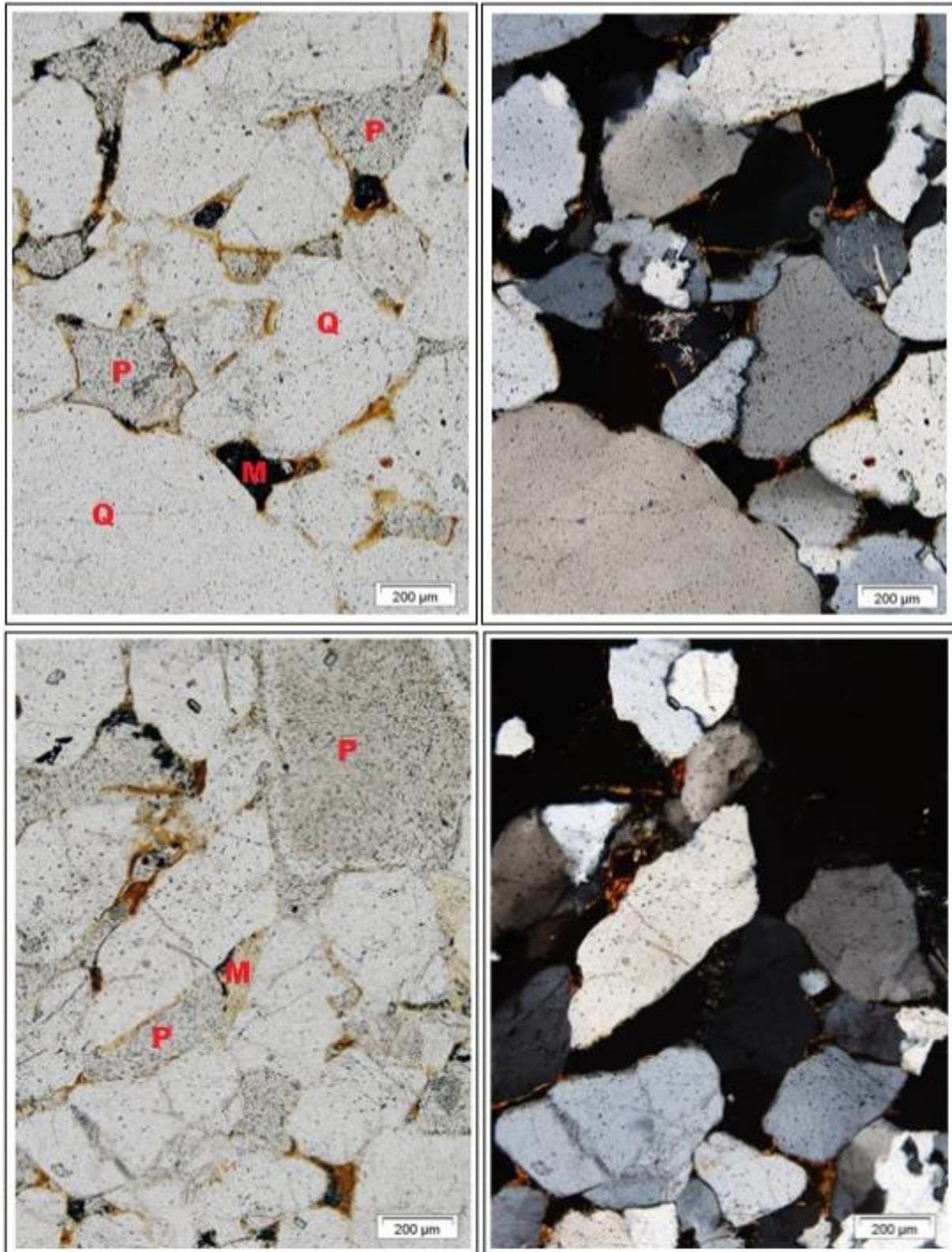


Figura 2. Piedra Postaer “Alte Poste” observada bajo microscópio óptico de polarización (MOP). Observaciones a 100 aumentos (arriba y abajo), con nicols paralelos y cruzados, a izquierda y derecha respectivamente. Arriba y abajo, de nuevo pueden verse en detalle los granos de cuarzo unidos por una matriz arcillosa teñida por óxidos de hierro (M), además de espacios vacios de tipo poro (P).

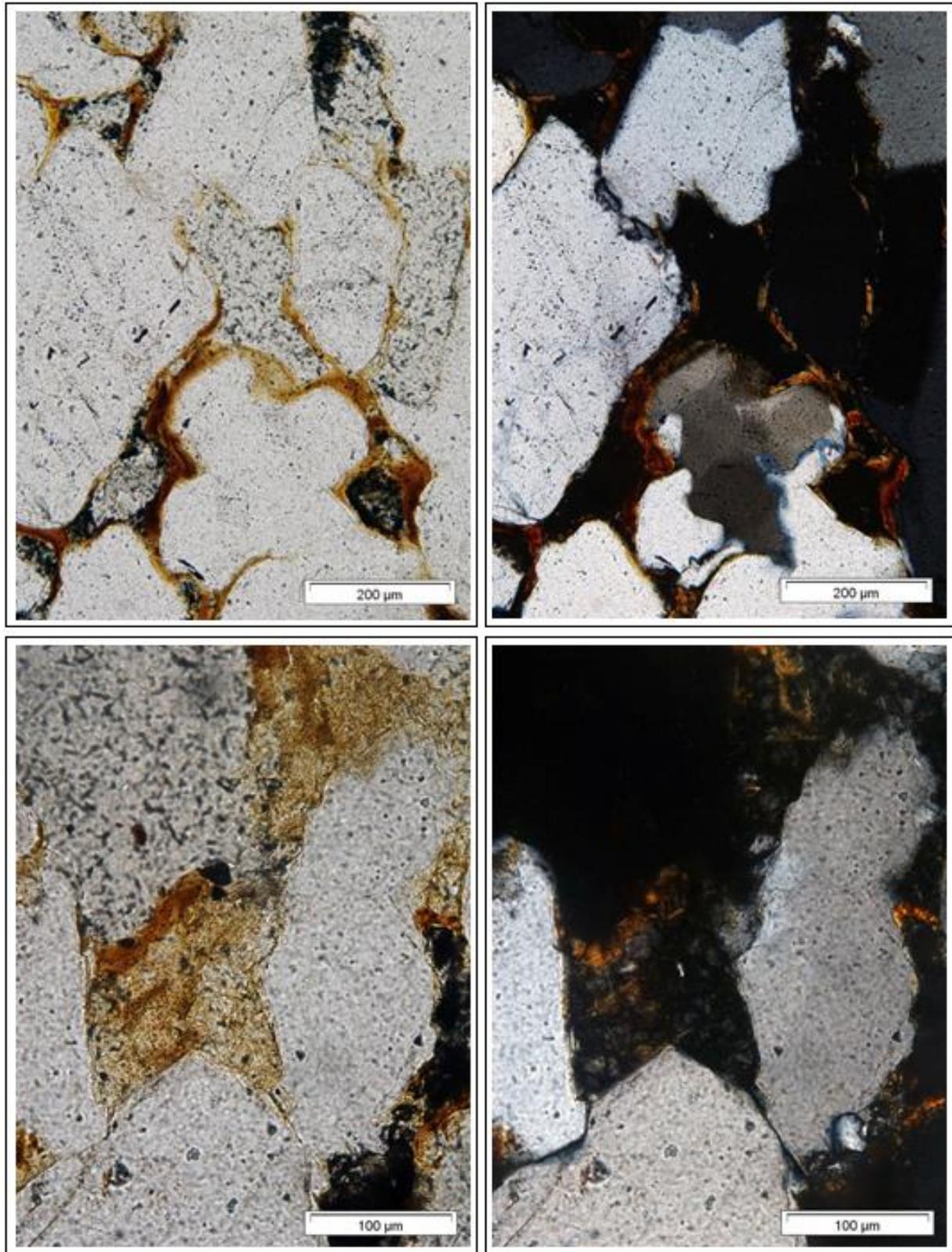


Figura 3. Piedra Postaer "Alte Poste" observada bajo microscópio óptico de polarización (MOP). Observaciones a 200 aumentos (arriba) y 400 aumentos (abajo), con nicoles paralelos y cruzados, a izquierda y derecha respectivamente. Arriba y abajo, detalle de la fase de unión de esta roca. En las imágenes superiores se observa el cemento ferruginoso dispuesto a modo de película bordeando los granos de cuarzo. Abajo, además de cemento ferruginoso, se identifica una matriz arcillosa teñida por el lixiviado de los óxidos de hierro.

ANEXO II. Propiedades hídricas.

Tabla I. Valores resultantes de los ensayos de absorción libre y forzada de agua para las ocho probetas.

Muestra	Contenido en agua "W" (%)			Grado de saturación "S" (%)			Absorción forzada		
	Hora de ensayo W _{1h}	Dos días de ensayo W _{2d}	Siete días de ensayo W _{7d}	Hora de ensayo S _{1h}	Dos días de ensayo S _{2d}	Siete días de ensayo S _{7d}	Densidad roca seca ρ _d (kg/m ³)	Porosidad abierta n _o (%)	Cont. Agua en Saturación W _s (%)
PAP1	4,8	4,9	5,3	52,4	54,5	58,3	2136	19,2	8,9
PAP2	4,4	4,5	4,9	48,6	50	54,3	2127	19,6	9,2
PAP3	4,4	4,5	4,9	48,3	49,8	53,8	2126	19,7	9,2
PAP4	4,5	4,6	5,1	49,6	51,2	56,2	2133	19,4	9,1
PAP5	4,1	4,2	4,9	44,6	45,8	53,4	2129	19,6	9,2
PAP6	4,5	4,6	5,3	49,4	50,6	58,7	2123	19,8	9,3
PAP7	4,6	4,6	5,3	50,2	50,6	57,9	2144	19	8,9
PAP8	3,9	4,1	4,7	43,7	44,6	51,7	2141	19,2	8,9
Media	4,4	4,5	5,1	48,4	49,6	55,5	2133	19,4	9,1
Desviación	0,3	0,3	0,2	2,9	3,1	2,6	7,5	0,3	0,2

Tabla II. Valores resultantes del ensayo de desorción de agua para las ocho probetas, tanto del contenido en agua como del grado de saturación.

Muestra	Contenido en agua "W" (%)			Grado de saturación "S" (%)		
	Hora de ensayo W _{1h}	Dos días de ensayo W _{2d}	Siete días de ensayo W _{7d}	Hora de ensayo S _{1h}	Dos días de ensayo S _{2d}	Siete días de ensayo S _{7d}
PAP1	8,8	6,9	2,4	98,4	78,1	27,2
PAP2	9,1	7,3	2,8	98,8	79,1	30,9
PAP3	9,1	7,3	2,7	98,6	78,6	29,4
PAP4	8,9	6,9	2,5	98,6	76,7	27,4
PAP5	9,1	6,9	3,6	98,6	75,8	39,2
PAP6	9,2	7,3	4,1	98,8	77,9	43,6
PAP7	8,7	6,8	3,6	98,9	77,2	41,1
PAP8	8,8	6,9	3,8	98,9	77,5	42,4
Media	8,9	7,1	3,2	98,7	77,6	35,1
Desviación	0,2	0,2	0,6	0,2	1	7

Tabla III. Valores resultantes para el coeficiente de absorción capilar "C" y el coeficiente de penetración capilar "A" del ensayo de absorción capilar.

	Coeficiente de absorción capilar "C"	Coeficiente de penetración capilar "A"
FÓRMULA	"C" (kg / m ² x h ^{1/2})	"A" (cm / h ^{1/2})
PAP1	3,5	2,3
PAP2	2,8	2,3
PAP3	4,4	3,5
PAP4	3,5	4,4
PAP5	3,9	2,9
PAP6	3,1	2,4
PAP7	3,6	3,2
PAP8	3,2	2,9
MEDIA	3,6	3,1
DESVIACIÓN	0,6	1

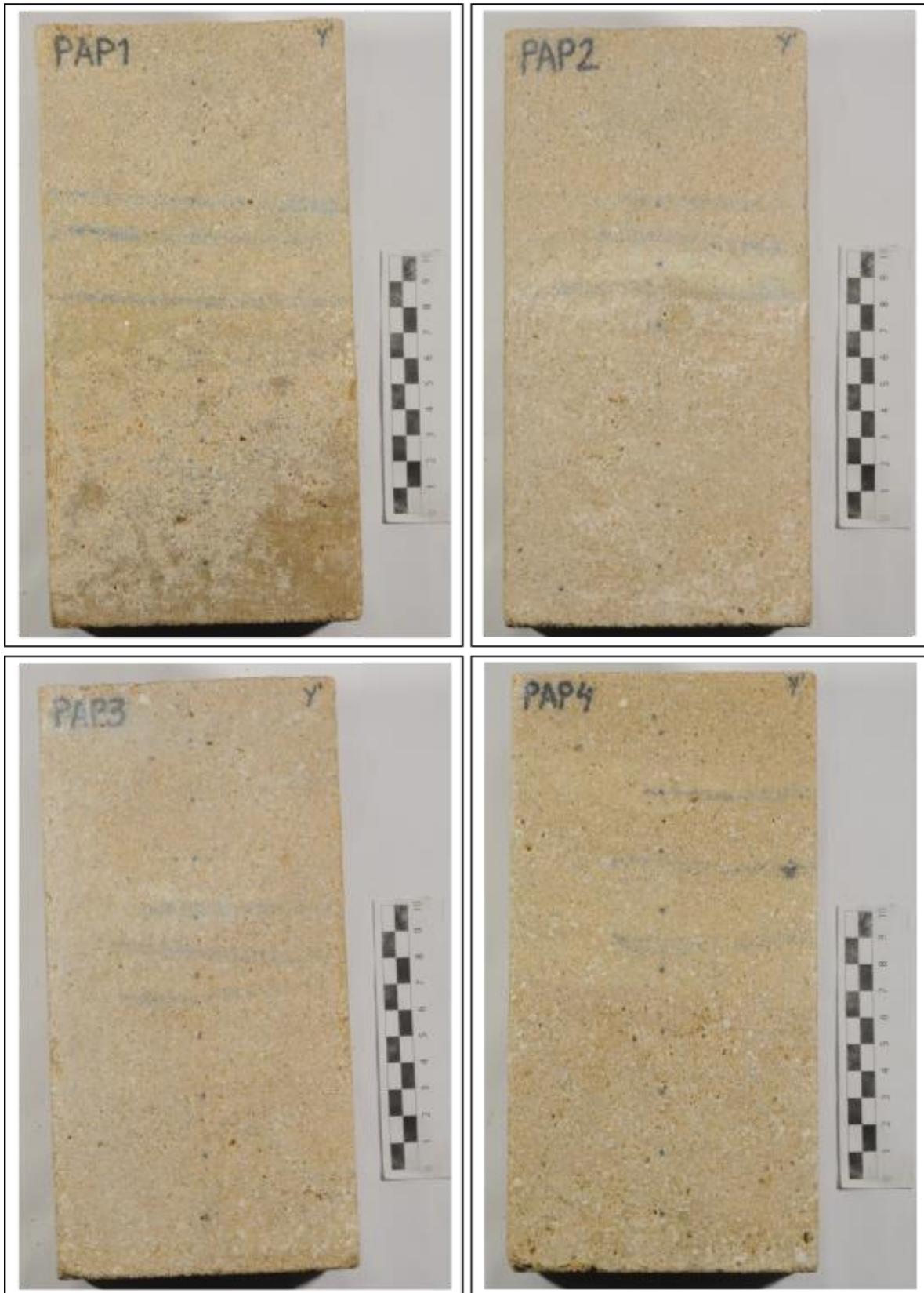
ANEXO III. Variación del aspecto superficial de las probetas.

Figura 4. Aspecto de las probetas PAP1 a PAP4 tras su salinización con Thenardita (Na_2SO_4). Antes de ser fotografiadas se han secado en estufa hasta alcanzar un peso constante y se ha limpiado la sal precipitada en superficie.

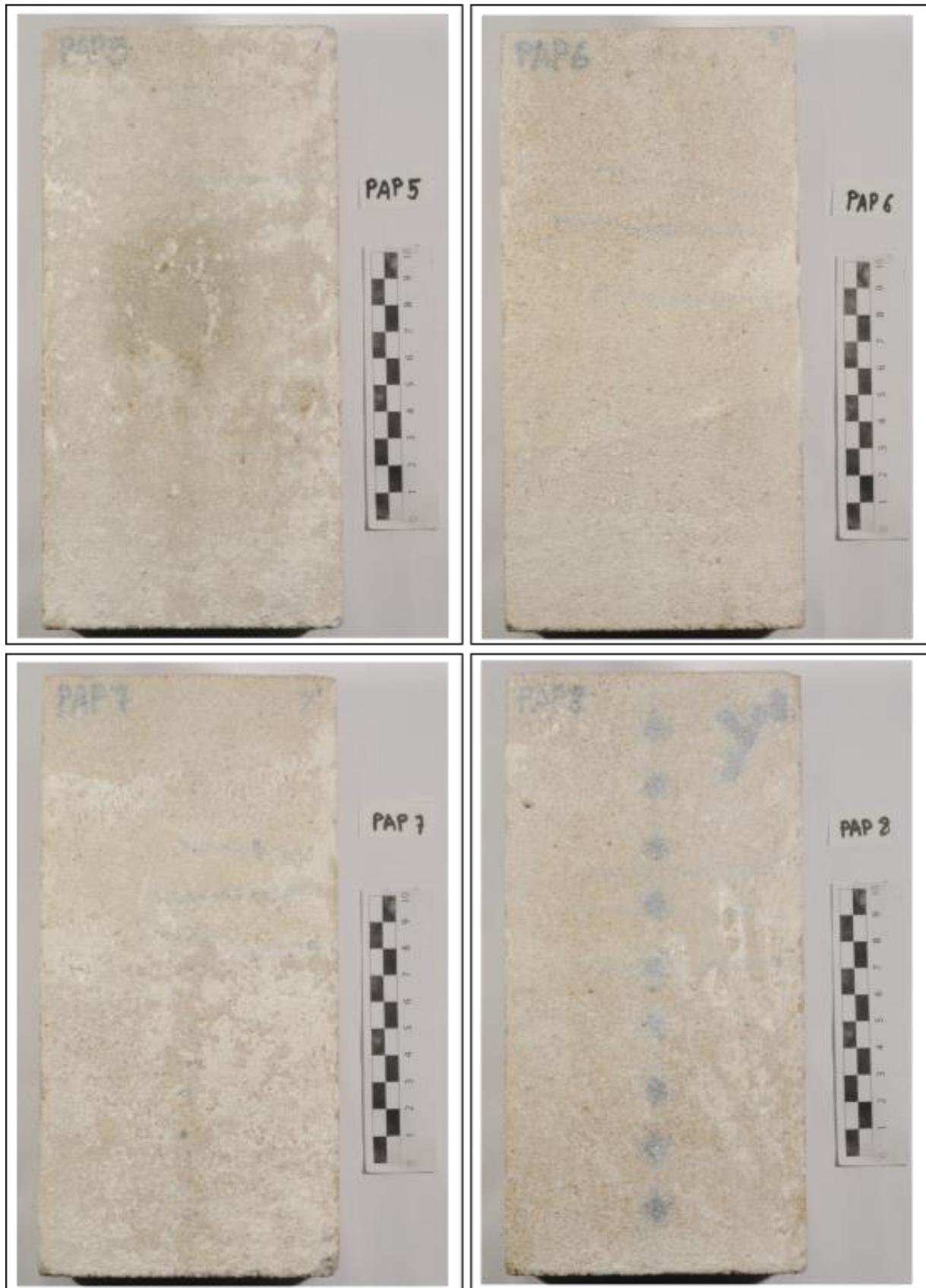


Figura 5. Aspecto de las probetas PAP5 a PAP8 tras su salinización con Nitrokalita (KNO_3). Antes de ser fotografiadas se han secado en estufa hasta alcanzar un peso constante y se ha limpiado la sal precipitada en superficie.

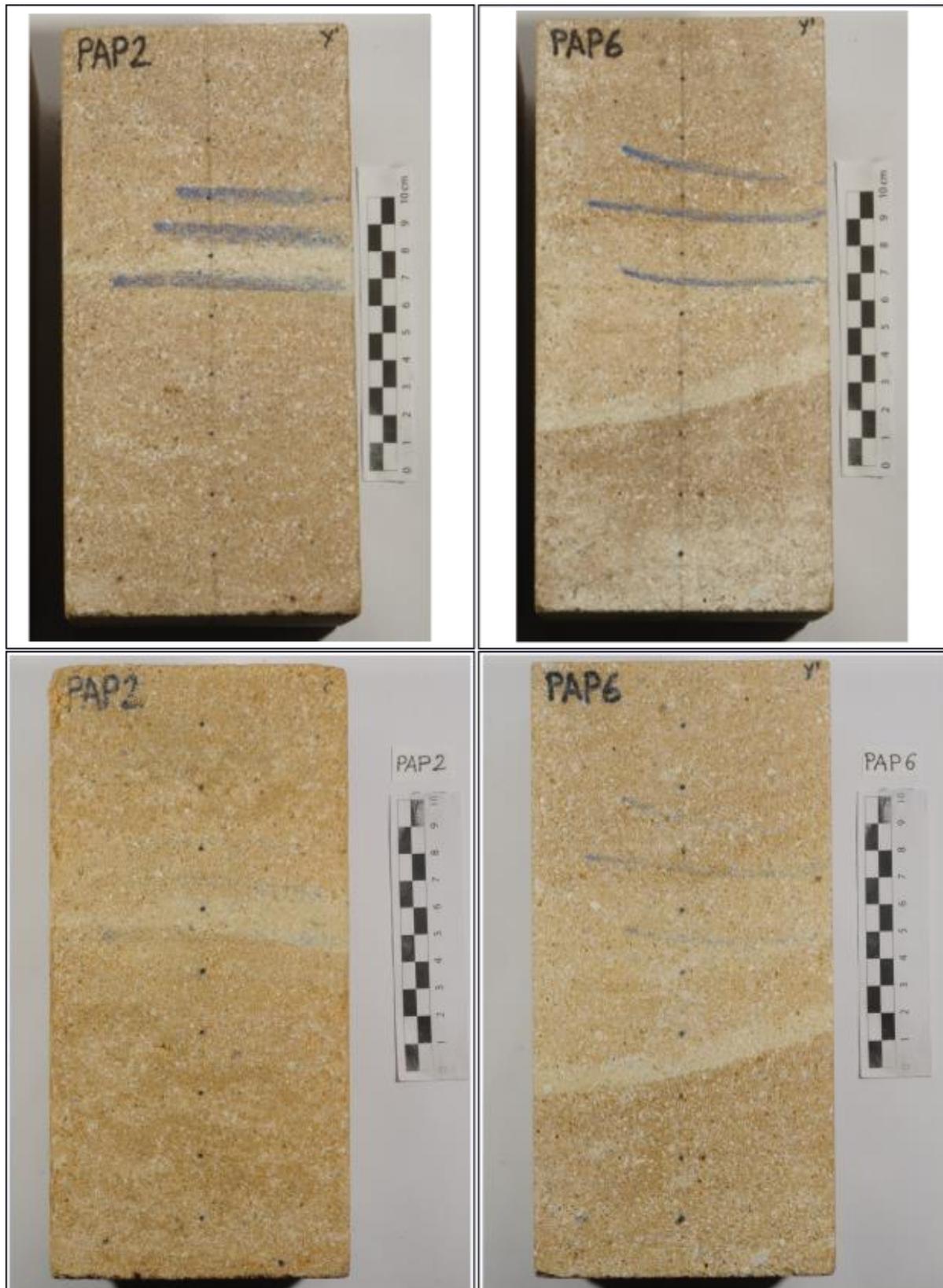


Figura 6. Aspecto de las probetas PAP2 (Na_2SO_4) y PAP6 (KNO_3). Arriba, antes de los ensayos. Abajo, tras su desalinización bajo vacío y con agua destilada. Antes de ser fotografiadas se han secado en estufa hasta alcanzar un peso constante y se ha limpiado la sal precipitada en superficie.

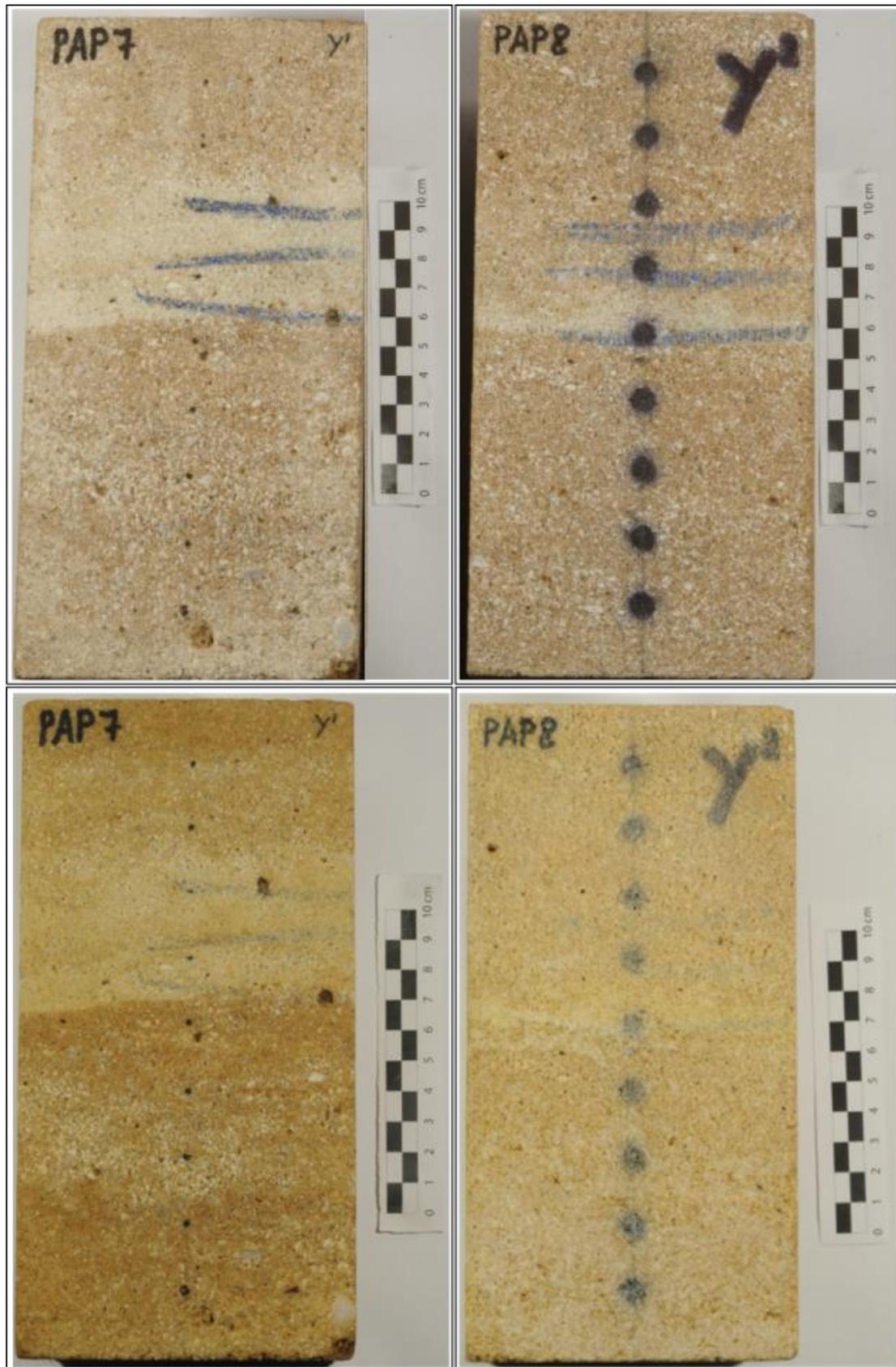


Figura 7. Aspecto de las probetas PAP7 y PAP8 (KNO_3). Arriba, antes de los ensayos. Abajo, tras su desalinización, a la izquierda, bajo vacío y con cultivo inoculado (PAP7) y a la derecha, con papetas y cultivo inoculado (PAP8). Antes de ser fotografiadas se han secado en estufa hasta alcanzar un peso constante y se ha limpiado la sal precipitada en superficie.

ANEXO IV. Heterogeneidad y anisotropía: velocidad de propagación de ondas P.

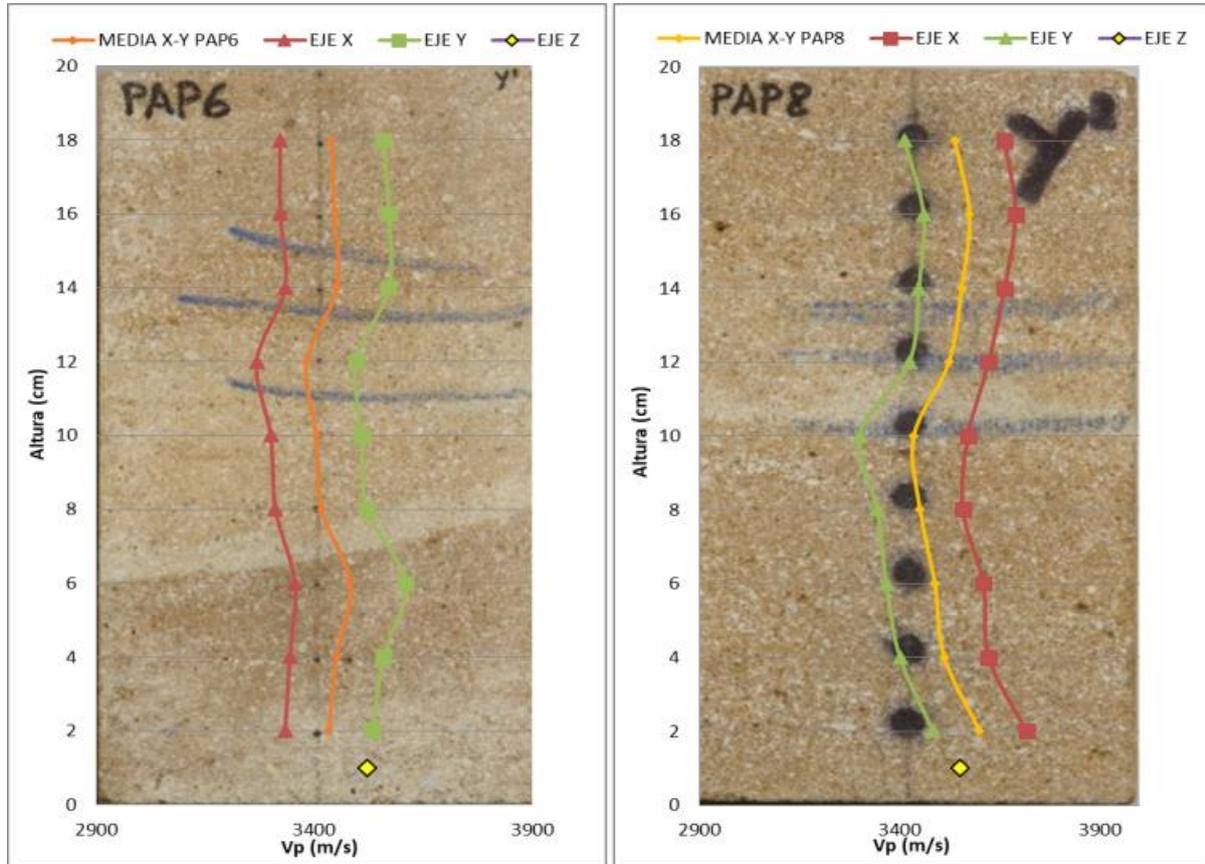


Figura 8. Perfiles de velocidad de propagación de ondas P según las tres direcciones del espacio obtenidos para las muestras PAP6 (izquierda) y PAP8 (derecha), proyectados sobre la imagen de una de las caras de las probetas. Los gráficos muestran los valores obtenidos para los ejes X-X' e Y-Y', y la media de ambos. Mediante un punto amarillo aparece representado el valor medio de las mediciones según el eje vertical (Z-Z').

ANEXO V. Color.

Tabla IV. Variación de los valores medios y de desviación de L^* , a^* , b^* y C^* para las probetas PAP5, PAP6, PAP7 y PAP8 antes y después de su salinización con KNO_3 , y tras su desalinización.

MEDIDAS PRE-SALINIZACIÓN				
	PAP5	PAP6	PAP7	PAP8
L^*	61 ± 2	61, ± 3,2	62,5 ± 3,8	62,2 ± 2,3
a^*	4,6 ± 0,7	4,4 ± 1	3,9 ± 1,3	4,3 ± 0,8
b^*	16,7 ± 1,6	17,00 ± 1,7	16,8 ± 1,8	16,7 ± 1,5
C^*	17,4 ± 1,7	17,6 ± 1,8	17,4 ± 1,9	17,2 ± 1,6
MEDIDAS POST-SALINIZACIÓN				
L^*	73,5 ± 3,9	73,2 ± 2	73,2 ± 3,4	71, ± 3
a^*	1,8 ± 0,6	1,9 ± 0,4	1,6 ± 0,7	2,2 ± 0,6
b^*	5,7 ± 1,6	5,7 ± 1,4	6,02 ± 1,6	6,7 ± 2,4
C^*	5,9 ± 1,7	6,06 ± 1,4	6,3 ± 1,6	7,05 ± 2,5
MEDIDAS POST-DESALINIZACIÓN				
	-	Vacío+H ₂ O	Vacío+bacterias	Papetas+bacterias
L^*	-	62,5 ± 2,6	52,7 ± 4,6	60,1 ± 1,8
a^*	-	4,02 ± 1	5,3 ± 1,5	4 ± 0,5
b^*	-	16,5 ± 1,2	20,9 ± 1,9	18,1 ± 1,3
C^*	-	17 ± 1,3	21,6 ± 2,1	18,5 ± 1,4

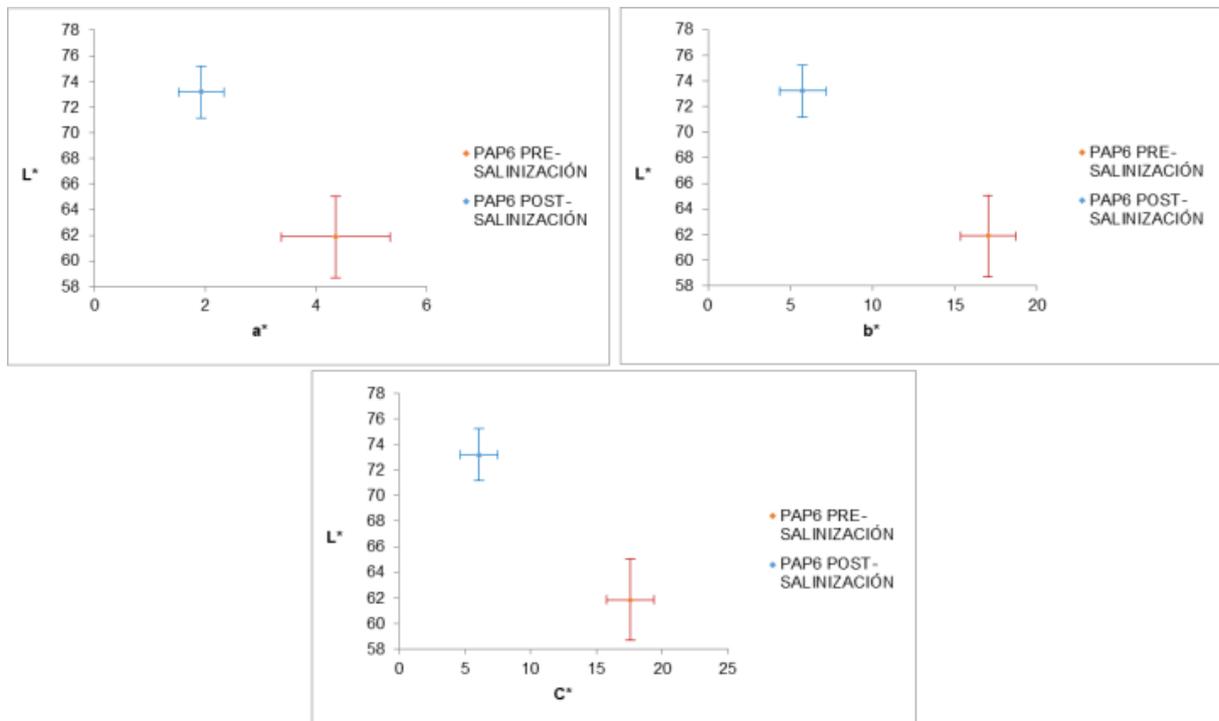


Figura 9. Variación de L^* frente a a^* , b^* y C^* para la probeta PAP6 pre y post salinización (KNO_3).

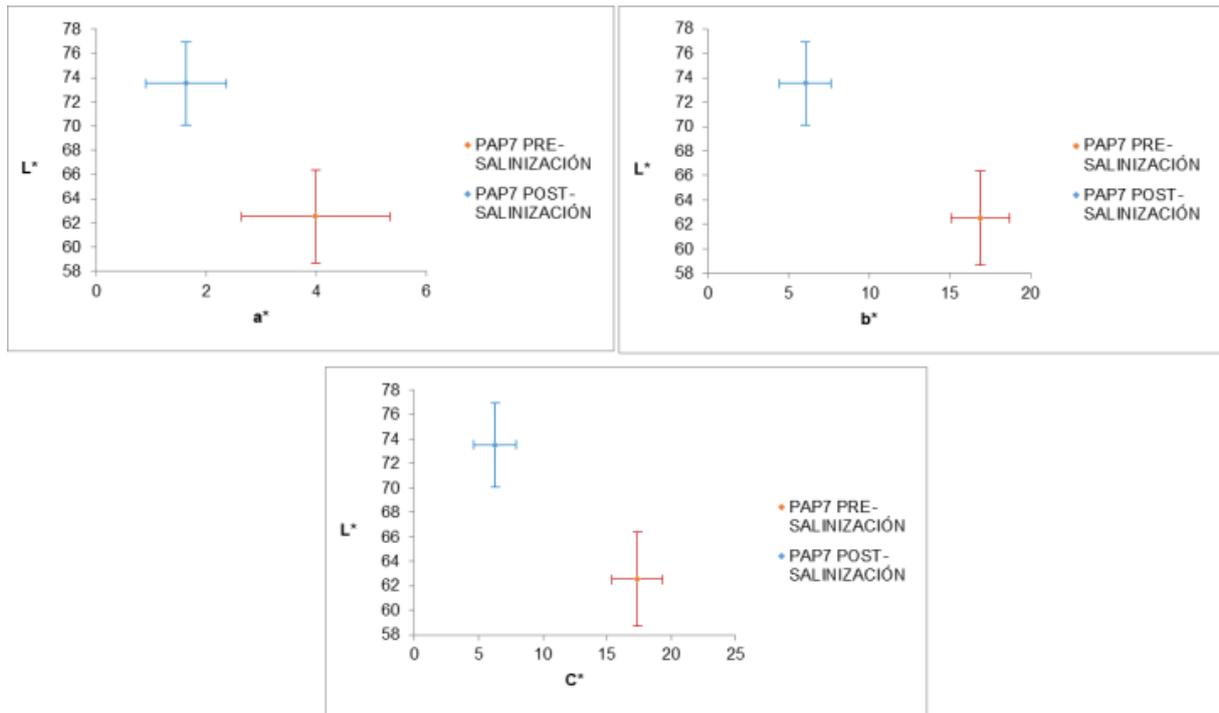


Figura 10. Variación de L^* frente a a^* , b^* y C^* para la probeta PAP7 pre y post salinización (KNO_3)

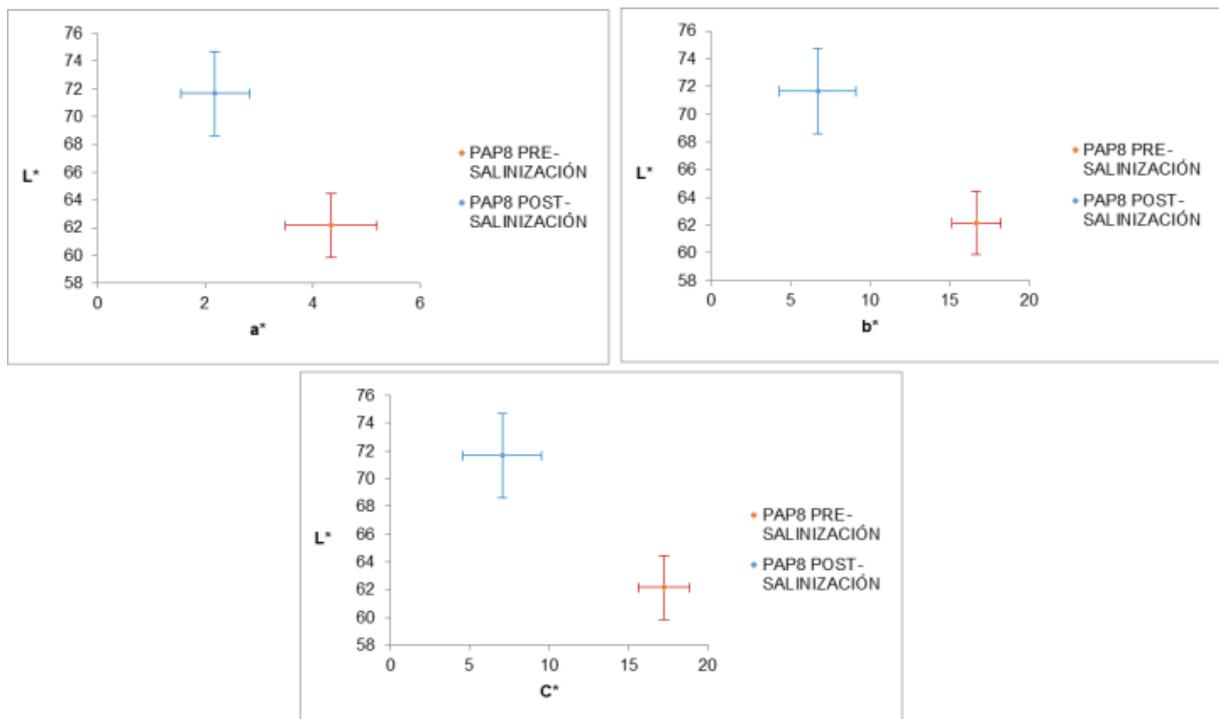


Figura 11. Variación de L^* frente a a^* , b^* y C^* para la probeta PAP8 pre y post salinización (KNO_3).

ANEXO VI. Conductividad eléctrica.

Tabla V. Valores de conductividad medidos en mS/cm para la probeta PAP0. En rojo, valor máximo, en violeta, valor mínimo.

PAP0									
TESTIGO									
DISCO	A1	B1	C1	A2	B2	C2	A3	B3	C3
1	0,269	0,198	0,150	0,240	0,200	0,198	0,210	0,170	0,209
2	0,257	0,210	0,176	0,210	0,190	0,183	0,200	0,169	0,184
3	0,265	0,205	0,200	0,215	0,193	0,175	0,205	0,143	0,150
4	0,263	0,220	0,190	0,190	0,160	0,162	0,210	0,198	0,163
5	0,230	0,224	0,195	0,180	0,154	0,160	0,200	0,200	0,185
6	0,210	0,232	0,210	0,170	0,152	0,173	0,190	0,183	0,190
7	0,215	0,215	0,214	0,185	0,145	0,180	0,180	0,170	0,160
8	0,214	0,210	0,225	0,180	0,136	0,175	0,189	0,160	0,140
9	0,210	0,206	0,170	0,179	0,122	0,160	0,190	0,130	0,120
10	0,208	0,209	0,185	0,174	0,120	0,140	0,175	0,143	0,109
11	0,200	0,200	0,163	0,193	0,110	0,142	0,170	0,150	0,140
12	0,230	0,194	0,140	0,190	0,109	0,136	0,174	0,160	0,164
13	0,228	0,183	0,145	0,184	0,100	0,134	0,169	0,210	0,193
14	0,243	0,168	0,136	0,176	0,120	0,140	0,160	0,200	0,200
15	0,250	0,210	0,130	0,158	0,134	0,145	0,190	0,206	0,210
16	0,200	0,200	0,125	0,143	0,156	0,128	0,200	0,209	0,240
17	0,230	0,190	0,190	0,139	0,178	0,135	0,220	0,220	0,230
18	0,270	0,195	0,200	0,150	0,190	0,130	0,210	0,215	0,210
19	0,263	0,183	0,210	0,180	0,190	0,150	0,215	0,190	0,200
20	0,250	0,199	0,190	0,185	0,194	0,165	0,220	0,183	0,209

Tabla VI. Valores de conductividad medidos en mS/cm para la probeta PAP1. En rojo, valor máximo, en violeta, valor mínimo.

PAP5									
TESTIGO									
DISCO	A1	B1	C1	A2	B2	C2	A3	B3	C3
1	4,170	5,010	5,210	2,740	2,990	2,510	2,760	3,110	3,920
2	2,940	0,706	2,210	0,755	0,714	0,819	1,536	1,611	2,650
3	4,260	1,275	1,862	1,322	0,442	1,586	1,302	0,993	3,070
4	3,320	0,933	3,110	0,791	0,461	3,110	1,871	1,649	0,796
5	2,470	1,523	1,656	1,555	0,420	2,950	1,165	0,743	2,060
6	2,460	0,498	3,020	0,548	0,405	2,930	1,290	0,448	2,130
7	3,640	0,585	2,790	0,518	0,446	1,162	1,584	0,523	2,440
8	3,320	0,473	2,430	0,541	0,321	0,495	1,705	0,439	3,720
9	2,190	0,440	1,908	0,693	0,371	1,147	2,850	0,842	1,251
10	2,120	0,424	1,947	0,422	0,387	2,370	1,125	1,283	1,807
11	1,250	0,390	2,360	0,391	0,452	0,844	1,297	0,496	2,620
12	2,570	0,368	0,666	0,405	0,350	0,545	2,490	0,431	2,770
13	5,460	0,467	0,578	0,450	0,455	2,460	1,624	1,942	2,880
14	2,660	0,654	0,607	0,378	0,429	1,937	1,897	1,575	2,630

15	4,520	0,535	0,616	0,524	0,385	1,461	2,060	2,080	3,430
16	4,260	0,846	4,430	0,459	0,462	1,551	0,863	1,409	1,723
17	4,600	0,904	2,770	0,635	0,506	2,170	0,647	1,404	3,800
18	3,020	0,580	1,109	0,518	0,591	0,690	1,411	1,547	2,300
19	4,860	0,798	1,850	0,593	0,495	2,020	1,478	0,944	2,780
20	3,600	2,030	3,630	2,010	1,740	2,800	4,570	2,680	4,060

Tabla VII. Valores de conductividad medidos en mS/cm para la probeta PAP6 tras su desalinización. En rojo, valor máximo, en violeta, valor mínimo.

PAP6									
TESTIGO									
DISCO	A1	B1	C1	A2	B2	C2	A3	B3	C3
1	0,913	1,064	1,060	0,622	0,613	0,715	0,353	0,423	0,376
2	0,317	0,300	1,992	0,360	0,331	0,253	0,350	0,306	0,387
3	0,563	0,341	2,050	0,217	0,272	0,229	0,270	0,277	0,390
4	0,569	0,343	1,990	0,366	0,229	0,260	0,314	0,275	0,358
5	0,525	0,565	0,392	0,382	0,239	0,242	0,310	0,242	0,326
6	0,598	0,507	0,437	0,290	0,215	0,380	0,308	0,278	0,318
7	0,630	0,517	0,477	0,287	0,239	0,270	0,224	0,189	0,324
8	0,475	0,408	0,339	0,292	0,228	0,215	0,312	0,282	0,293
9	0,575	0,510	0,663	0,280	0,297	0,291	0,391	0,307	0,318
10	0,771	0,410	0,283	0,281	0,279	0,259	0,420	0,275	0,250
11	0,732	0,281	0,299	0,269	0,273	0,324	0,326	0,324	0,247
12	0,372	0,504	0,480	0,342	0,194	0,251	0,385	0,255	0,253
13	0,593	0,315	0,744	0,220	0,158	0,198	0,278	0,226	0,231
14	0,317	0,302	0,598	0,338	0,250	0,383	0,236	0,250	0,260
15	0,664	0,736	0,895	0,483	0,294	0,310	0,226	0,381	0,288
16	0,653	0,445	0,503	0,358	0,244	0,337	0,312	0,285	0,320
17	0,341	0,753	0,788	0,260	0,255	0,251	0,433	0,268	0,256
18	0,612	0,600	0,625	0,238	0,257	0,370	0,682	0,292	0,373
19	1,022	0,792	0,630	0,299	0,259	/	0,609	0,233	0,344
20	0,805	0,354	0,578	0,404	0,349	/	0,696	0,270	0,423

Tabla VIII. Valores de conductividad medidos en mS/cm para la probeta PAP7 tras su desalinización. En rojo, valor máximo, en violeta, valor mínimo.

PAP7									
TESTIGO									
DISCO	A1	B1	C1	A2	B2	C2	A3	B3	C3
1	0,747	0,635	0,798	0,715	0,657	0,940	0,667	0,719	0,632
2	0,328	0,329	0,410	0,340	0,333	0,518	0,521	0,387	0,442
3	0,499	0,245	0,287	0,289	0,299	0,344	0,298	0,370	0,241
4	0,441	0,300	0,529	0,423	0,230	0,512	0,368	0,392	0,413
5	0,319	0,307	0,347	0,249	0,229	0,358	0,407	0,300	0,285
6	0,393	0,394	0,370	0,334	0,310	0,486	0,300	0,323	0,294
7	0,334	0,326	0,493	0,423	0,189	0,274	0,189	0,381	0,343
8	0,489	0,261	0,375	0,316	0,192	0,286	0,495	0,321	0,387
9	0,318	0,342	0,375	0,276	0,259	0,357	0,298	0,417	0,375
10	0,338	0,601	0,436	0,238	0,301	0,267	0,546	0,235	0,223

11	0,529	0,563	0,632	0,371	0,287	0,328	0,548	0,471	0,397
12	0,552	0,273	0,245	0,320	0,248	0,490	0,443	0,364	0,466
13	0,580	0,340	0,675	0,285	0,308	0,397	0,497	0,344	0,469
14	0,362	0,525	0,623	0,273	0,294	0,419	0,473	0,415	0,493
15	0,569	0,515	0,768	0,248	0,276	0,633	0,505	0,278	0,431
16	0,438	0,639	0,719	0,309	0,287	0,459	0,557	0,415	0,551
17	0,504	0,445	0,691	0,359	0,276	0,358	0,638	0,504	0,475
18	0,679	0,442	0,611	0,410	0,340	0,364	0,578	0,521	0,520
19	0,427	0,310	0,976	0,398	0,306	0,448	0,724	0,375	0,482
20	0,454	0,515	1,087	0,788	0,709	0,676	1,179	0,539	0,664

Tabla IX. Valores de conductividad medidos en mS/cm para la probeta PAP8 tras su desalinización. En rojo, valor máximo, en violeta, valor mínimo.

PAP8									
TESTIGO									
DISCO	A1	B1	C1	A2	B2	C2	A3	B3	C3
1	0,672	0,943	0,880	0,775	0,810	0,760	0,680	0,790	0,790
2	0,832	0,510	0,800	0,856	0,380	0,600	0,540	0,680	0,330
3	0,926	0,506	0,853	0,551	0,300	0,370	0,690	0,710	0,690
4	0,770	0,482	0,863	0,580	0,310	0,450	0,740	0,980	0,880
5	1,170	1,283	1,063	0,465	0,320	0,930	1,090	0,950	0,950
6	1,205	1,286	0,819	0,408	0,380	0,470	0,800	0,800	1,240
7	0,588	0,633	1,440	1,008	0,290	0,480	0,860	0,390	1,040
8	1,238	0,561	1,023	0,416	0,240	0,650	0,400	0,270	0,870
9	1,320	0,842	0,493	1,132	0,270	0,930	1,040	0,300	0,620
10	0,610	0,437	0,970	1,091	0,230	0,890	1,110	0,750	0,830
11	0,670	0,413	1,016	0,414	0,180	0,920	1,110	0,290	0,990
12	1,450	0,386	1,568	0,959	0,200	0,960	0,990	0,900	1,240
13	1,530	1,138	1,539	1,151	0,220	0,320	0,730	1,120	0,540
14	1,560	0,444	0,632	1,479	0,240	0,880	1,360	0,720	0,400
15	1,773	0,395	0,918	0,348	0,240	0,310	0,870	0,790	1,010
16	1,572	0,463	1,362	0,320	0,210	0,920	0,620	0,410	0,530
17	1,420	1,320	1,647	0,800	0,250	0,310	1,120	1,100	0,480
18	1,680	0,463	1,204	1,120	0,320	0,950	1,420	0,410	1,410
19	1,483	1,352	0,939	0,680	0,300	0,430	1,110	0,620	1,780
20	1,835	1,667	0,648	1,190	0,670	0,650	1,880	1,570	1,750

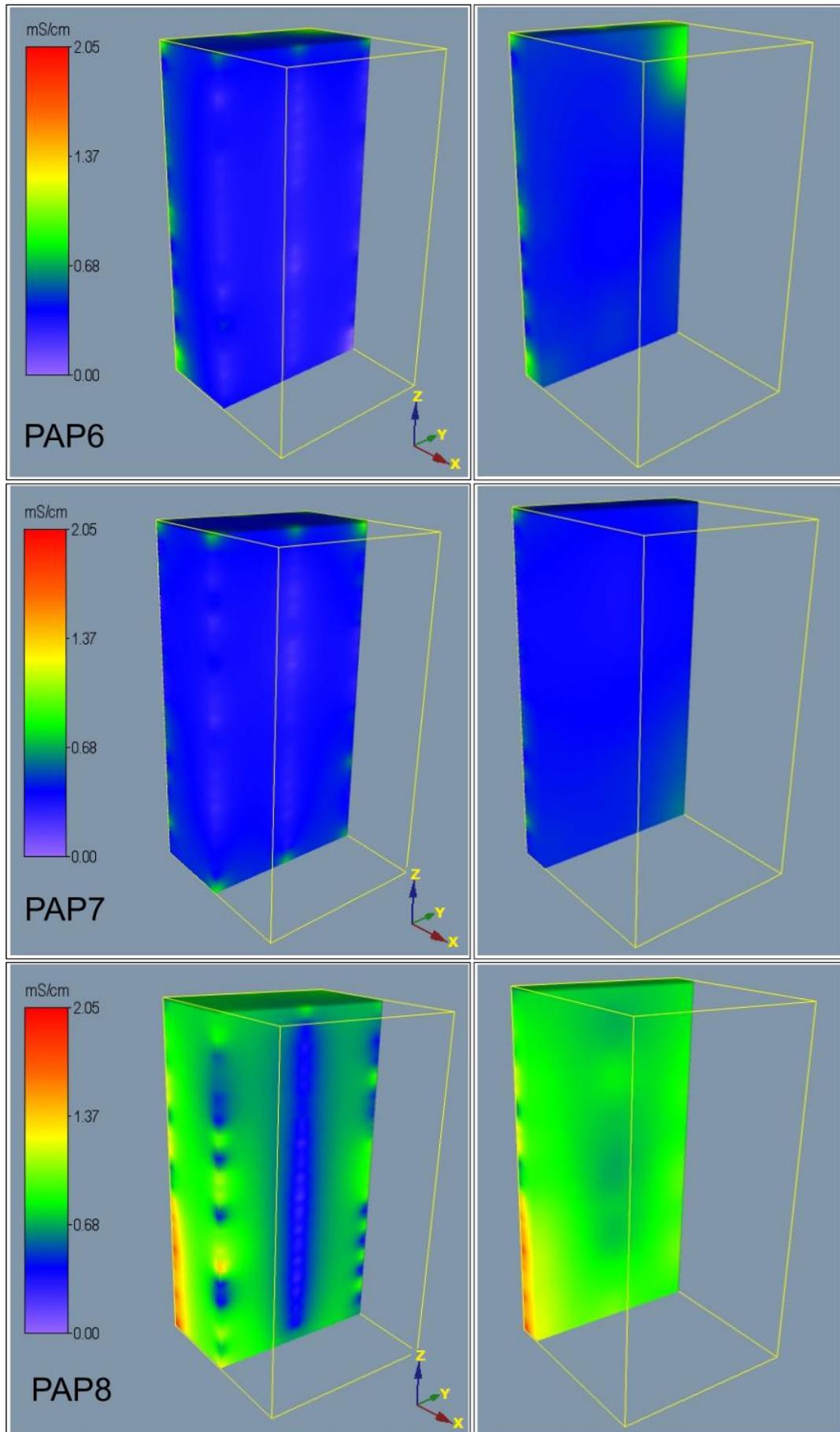


Figura 12. Tomograma 3D de dos cortes axiales de las probetas PAPA6, PAP7 y PAP8.

ANEXO VII. Análisis morfo-químico

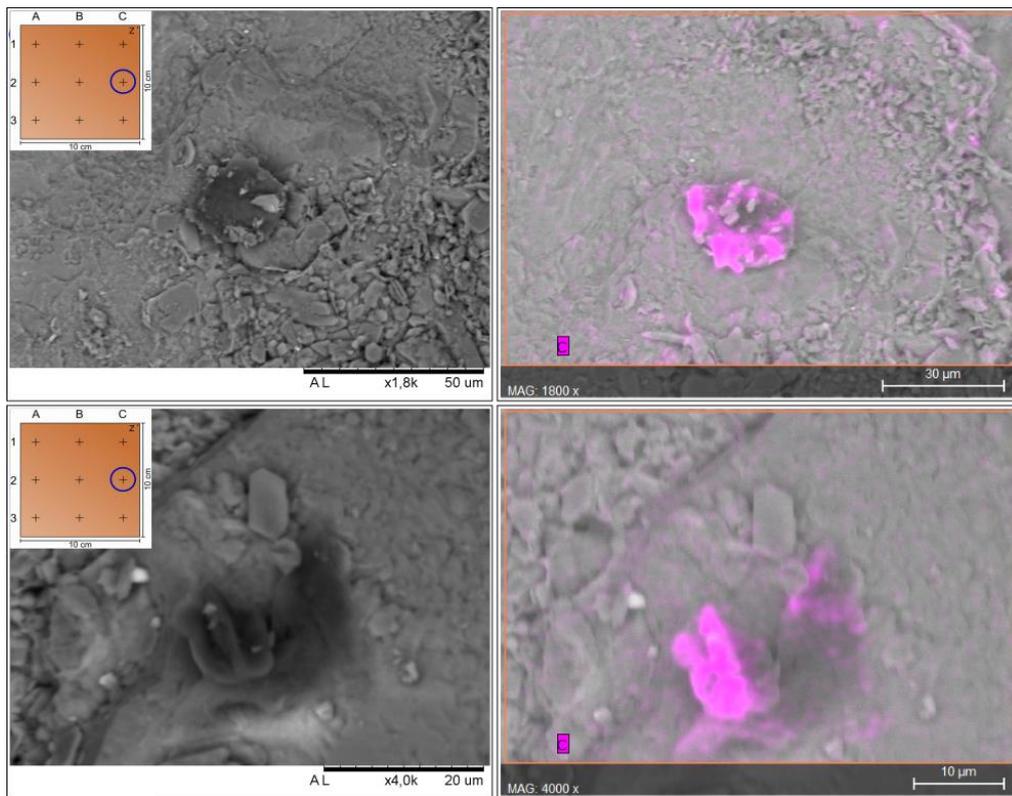


Figura 13. Vista al MEB de las bacterias nitrato-reductoras en la probeta PAP7 Micrografía de detalle (izquierda) y mapeo químico elemental del carbono (C) (derecha).

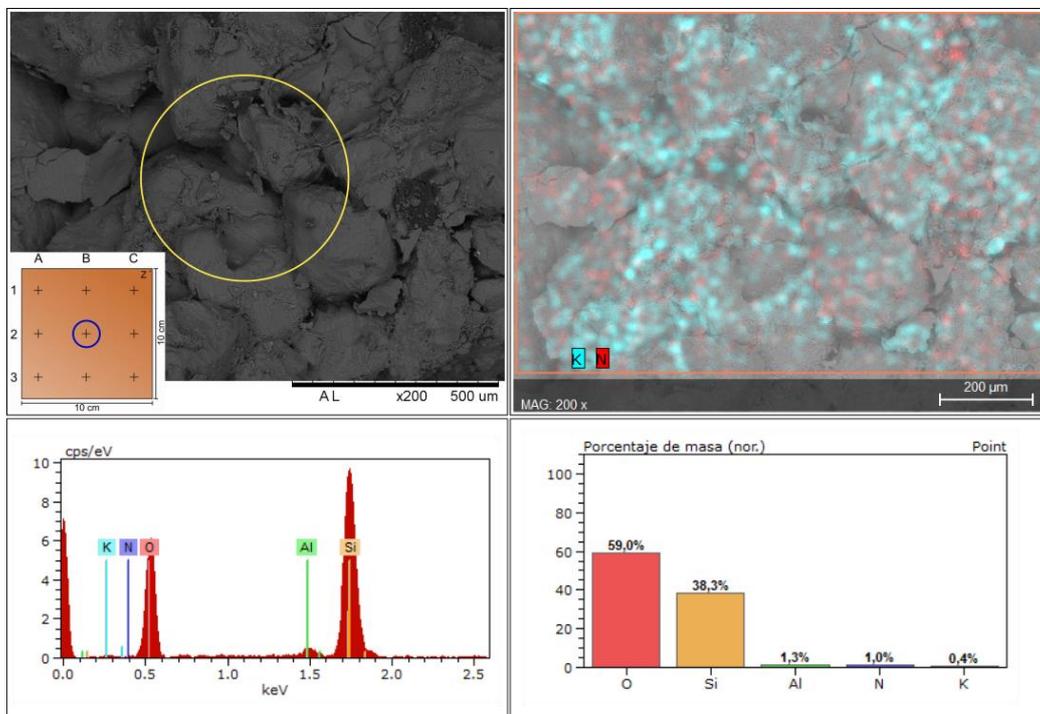


Figura 14. Vista al MEB de la probeta PAP6. Micrografía de detalle y análisis EDX (arriba-izquierda). Mapeo químico elemental del nitrógeno (N), el potasio (K) (Nitrokalita: KNO_3) y el carbono (C) (arriba-derecha). Espectro de elementos químicos e histograma de porcentajes atómicos (abajo-izquierda y derecha respectivamente). Disco: B.2.20.

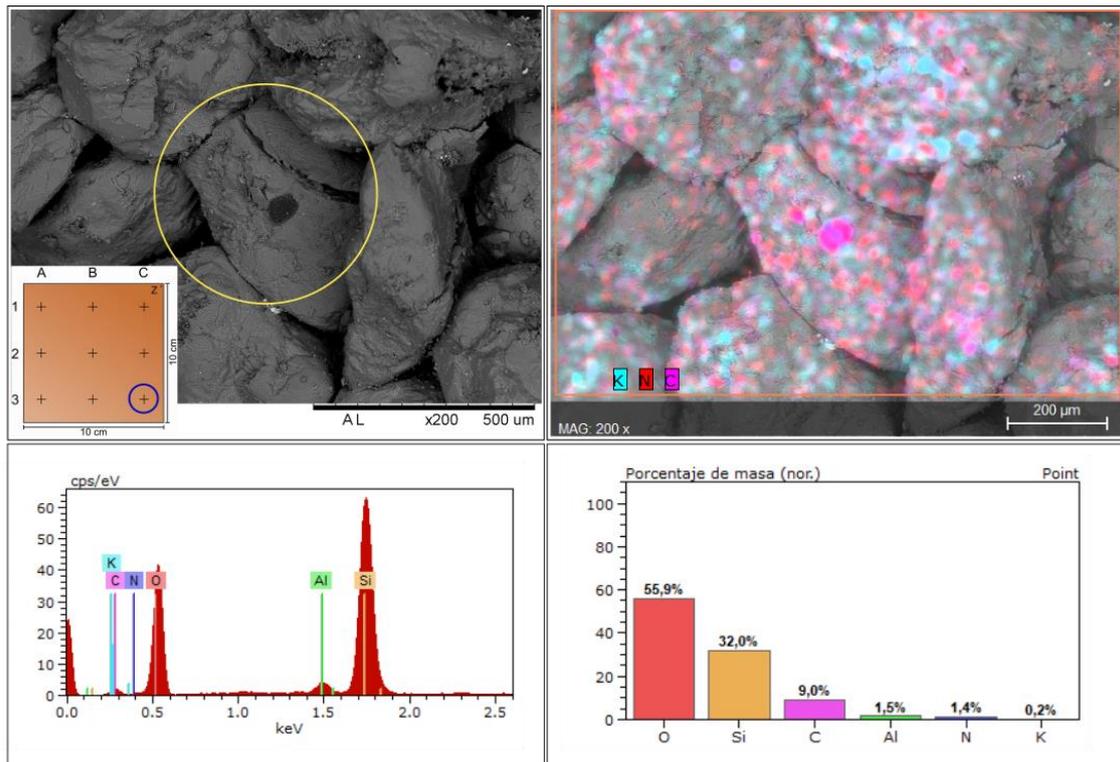


Figura 15. Vista al MEB de la probeta PAP6. Micrografía de detalle y análisis EDX (arriba-izquierda). Mapeo químico elemental del nitrógeno (N), el potasio (K) (Nitrokalita: KNO_3) y el carbono (C) (arriba-derecha). Espectro de elementos químicos e histograma de porcentajes atómicos (abajo-izquierda y derecha respectivamente). Disco: C.3.10.

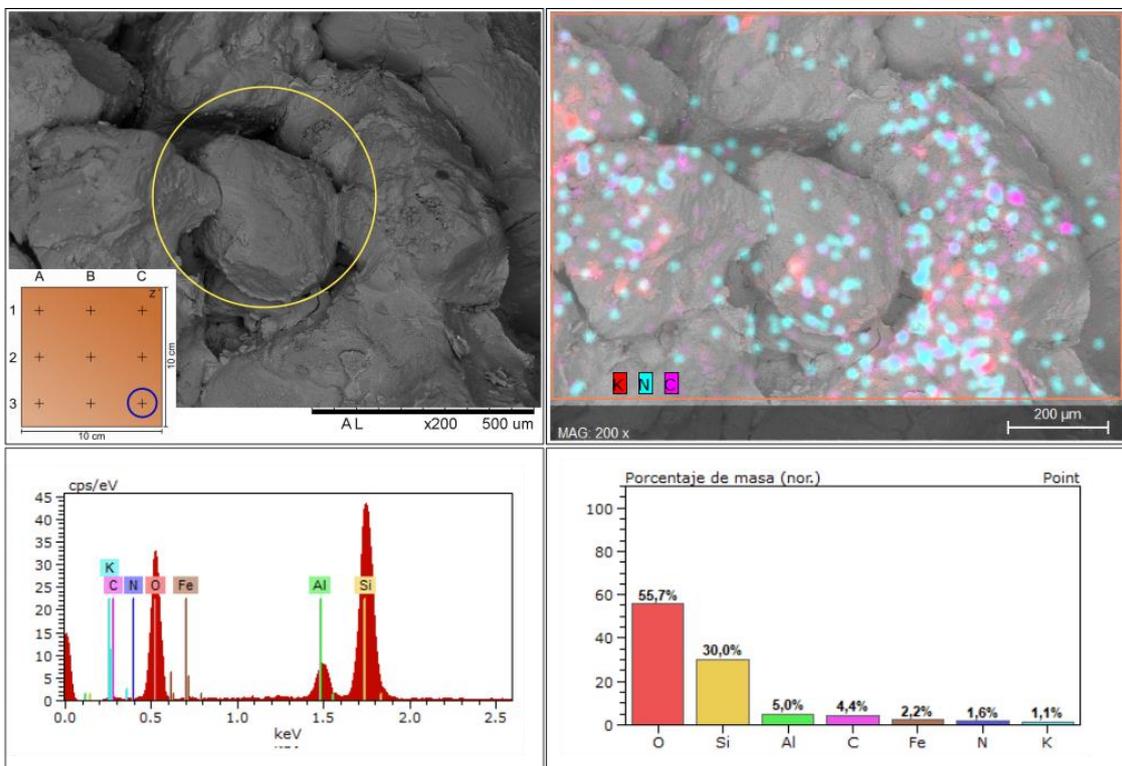


Figura 16. Vista al MEB de la probeta PAP8. Micrografía de detalle y análisis EDX (arriba-izquierda). Mapeo químico elemental del nitrógeno (N), el potasio (K) (Nitrokalita: KNO_3) y el carbono (C) (arriba-derecha). Espectro de elementos químicos e histograma de porcentajes atómicos (abajo-izquierda y derecha respectivamente). Disco: C.3.20.

ANEXO VIII. Resultados de las probetas salinizadas con Thenardita.

Los resultados de los ensayos que si se han podido llevar a cabo con estas cuatro probetas (PAP1 a PAP4) se incluirán en este anexo.

- Heterogeneidad y anisotropía: velocidad de propagación de ondas P:

La figura 17 muestra el resultado del ensayo ultrasónico previo realizado a las cuatro probetas, a fin de conocer su heterogeneidad y anisotropía.

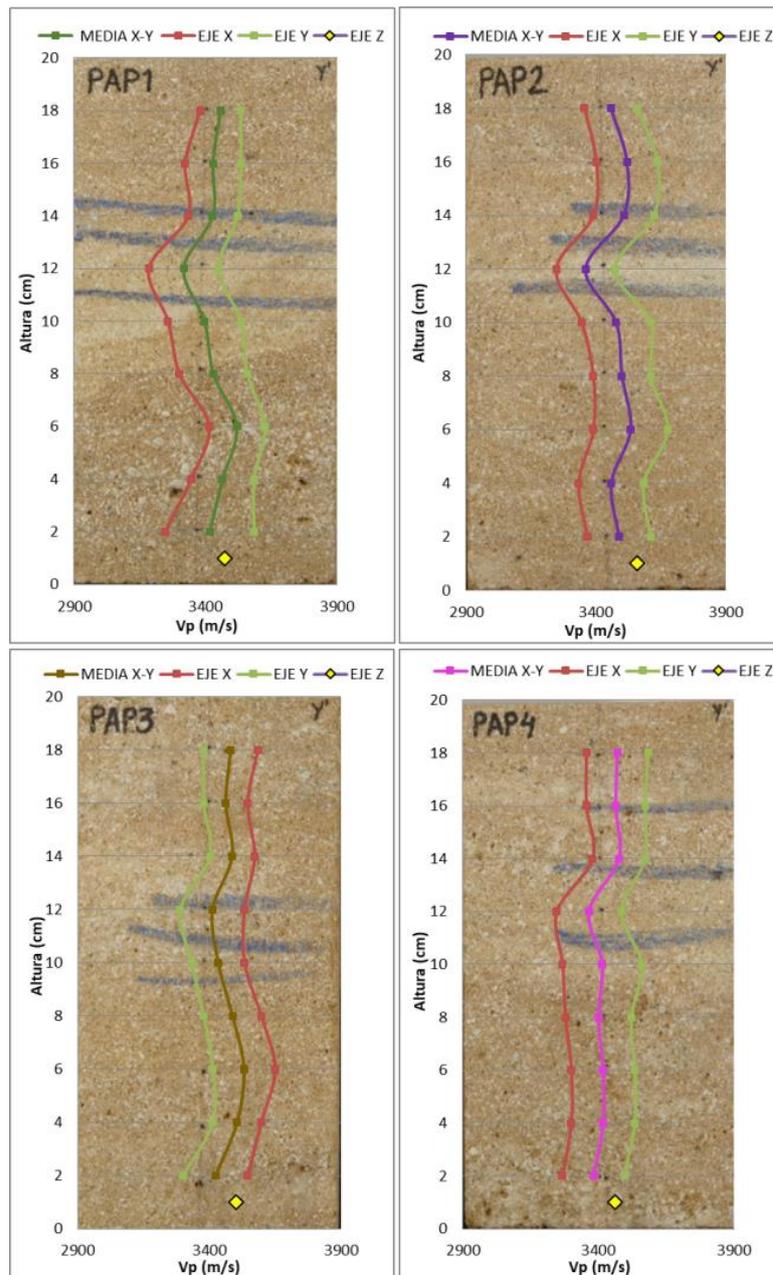


Figura 17. Perfiles de velocidad de propagación de ondas P según las tres direcciones del espacio obtenidos para las muestras PAP1 a PAP4, proyectados sobre la imagen de una de las caras de las probetas. Los gráficos muestran los valores obtenidos para los ejes X-X' e Y-Y', y la media de ambos. Mediante un punto amarillo aparece representado el valor medio de las mediciones según el eje vertical (Z-Z').

La figura 18 muestra los resultados del mismo ensayo tras la salinización de las muestras y en el caso de la probeta PAP2 tras su desalinización mediante vacío y agua destilada ya que es la única probeta en la que fue posible realizar este ensayo. En el caso de la probeta PAP1 se produce una brusca disminución de la velocidad de propagación de ondas P debido a lo sucedido durante la salinización inducida de la muestra, ya que hubo un descenso importante de la temperatura y la sal cristalizó, haciendo que los cristales formados produjesen roturas en el seno de la muestra y por lo tanto más espacios vacíos, lo que hace que disminuya la velocidad de propagación.

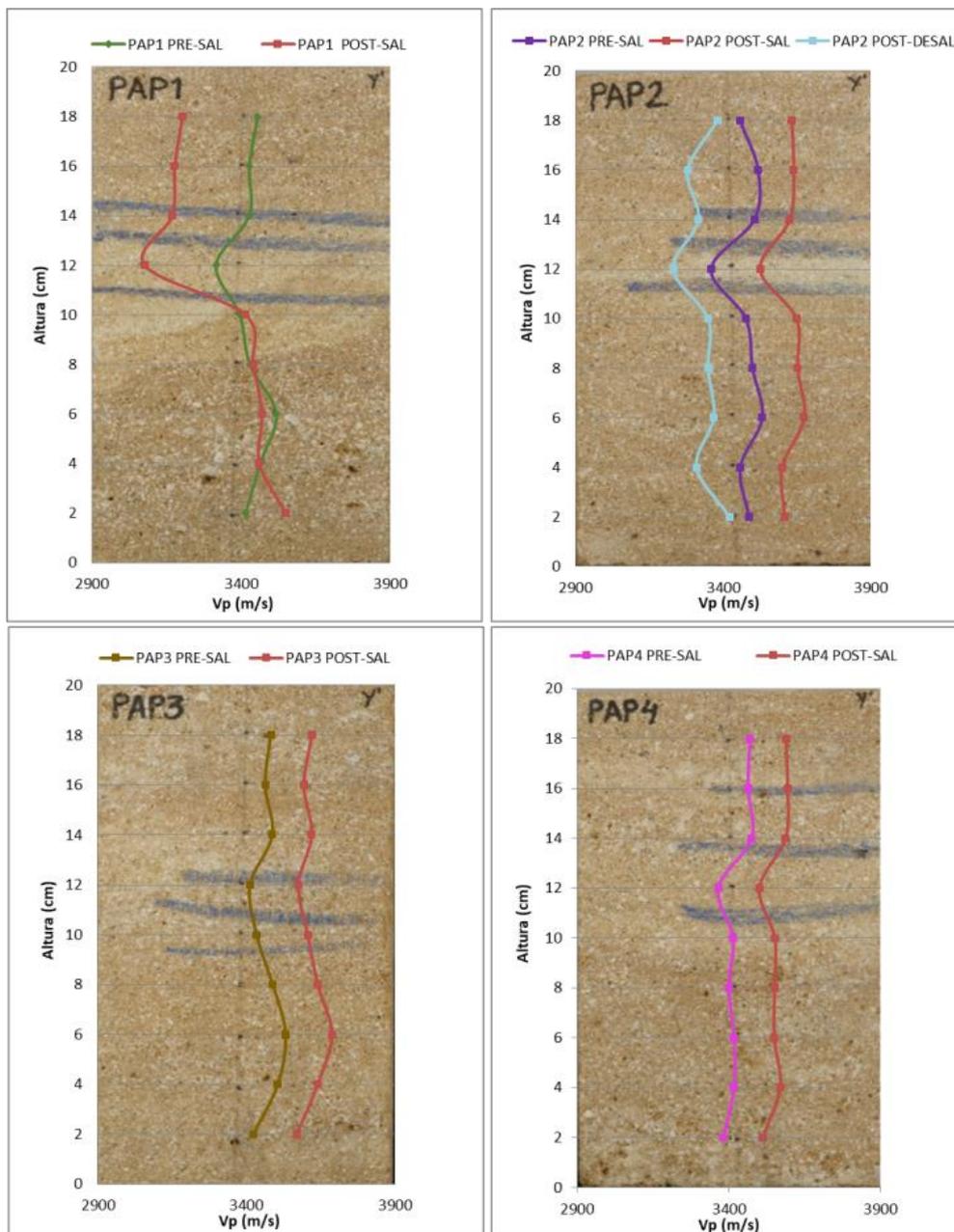


Figura 18. Perfiles de velocidad de propagación de ondas P resultantes de las muestras PAP1 a PAP4 (salinizadas con Na_2SO_4), tras su salinización y desalinización únicamente en la PAP2, proyectado sobre la imagen de cada una de las probetas. Se trata del perfil medio obtenido a partir de dos direcciones de medición (X-X', Y-Y').

- Color:

Tabla X. Variación de los valores medios y de desviación de L^* , a^* , b^* y C^* para las probetas PAP1, PAP2, PAP3 y PAP4 antes y después de su salinización con Na_2SO_4 . Y tras su desalinización únicamente en la probeta PAP2 con agua destilada.

MEDIDAS PRE-SALINIZACIÓN				
	PAP1	PAP2	PAP3	PAP4
L^*	62,4 ± 3	63 ± 2,5	61,9 ± 1,7	61,5 ± 2,8
a^*	4,05 ± 1	4,5 ± 1	4,7 ± 0,5	4,5 ± 1
b^*	16,7 ± 1,5	17 ± 1,3	16,8 ± 1,1	17,4 ± 1,9
C^*	17,2 ± 2	17,6 ± 1,4	17,5 ± 1,1	17,9 ± 2
MEDIDAS POST-SALINIZACIÓN				
L^*	63,1 ± 4,3	66,5 ± 2,2	65 ± 1,8	62,8 ± 1,6
a^*	3,1 ± 0,7	2,9 ± 0,5	3,4 ± 0,5	3,8 ± 0,6
b^*	11,6 ± 1,7	10,9 ± 1,3	11,9 ± 1,7	14,8 ± 1,3
C^*	12 ± 1,7	11,4 ± 1,4	12,3 ± 1,7	15,3 ± 1,4
MEDIDAS POST-DESALINIZACIÓN				
	-	Vacío+H ₂ O	Vacío+bacterias	Papetas+bacterias
L^*	-	61,1 ± 2,8	-	-
a^*	-	4,3 ± 1	-	-
b^*	-	14,5 ± 1,6	-	-
C^*	-	18 ± 1,7	-	-

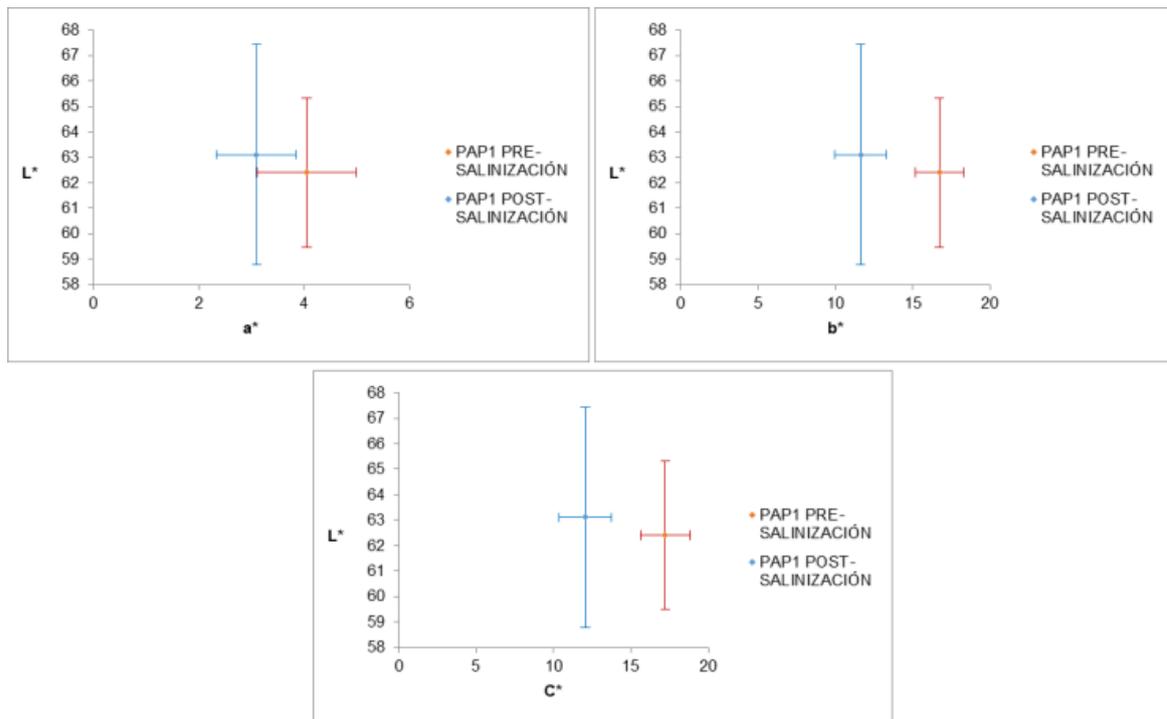


Figura 19. Variación de L^* frente a a^* , b^* y C^* para la probeta PAP1 pre y post salinización (Na_2SO_4).

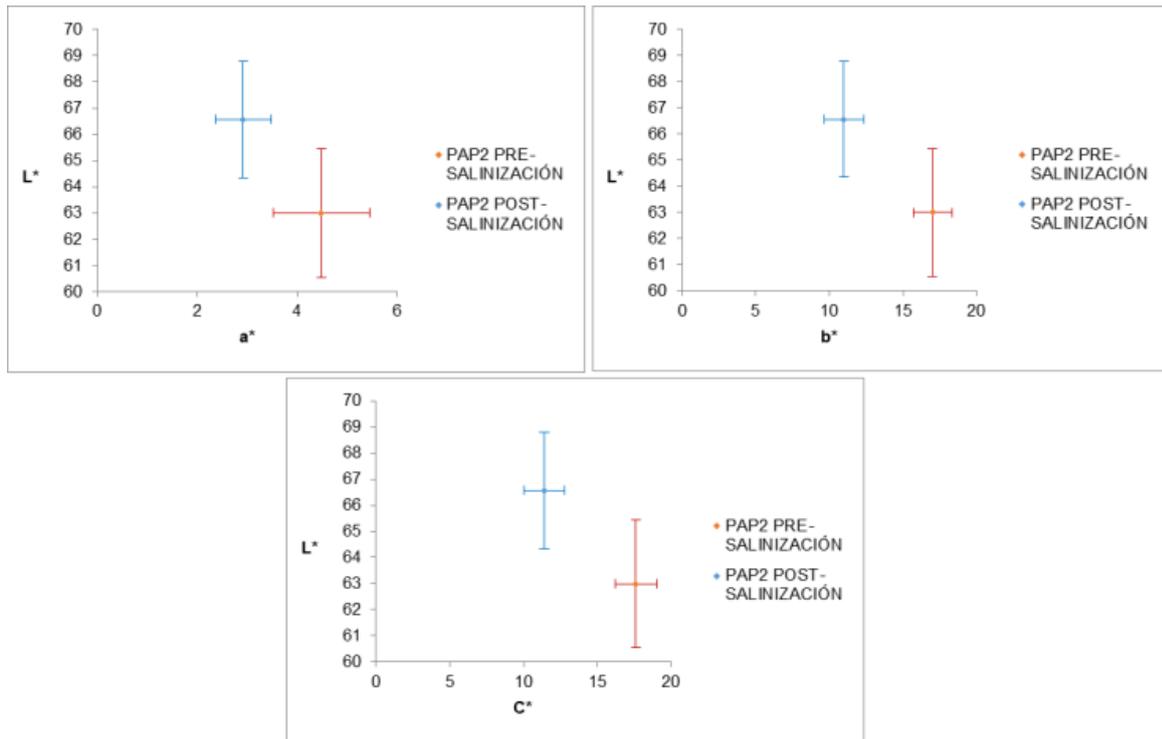


Figura 20. Variación de L* frente a a*, b* y C* para la probeta PAP2 pre y post salinización (Na₂SO₄).

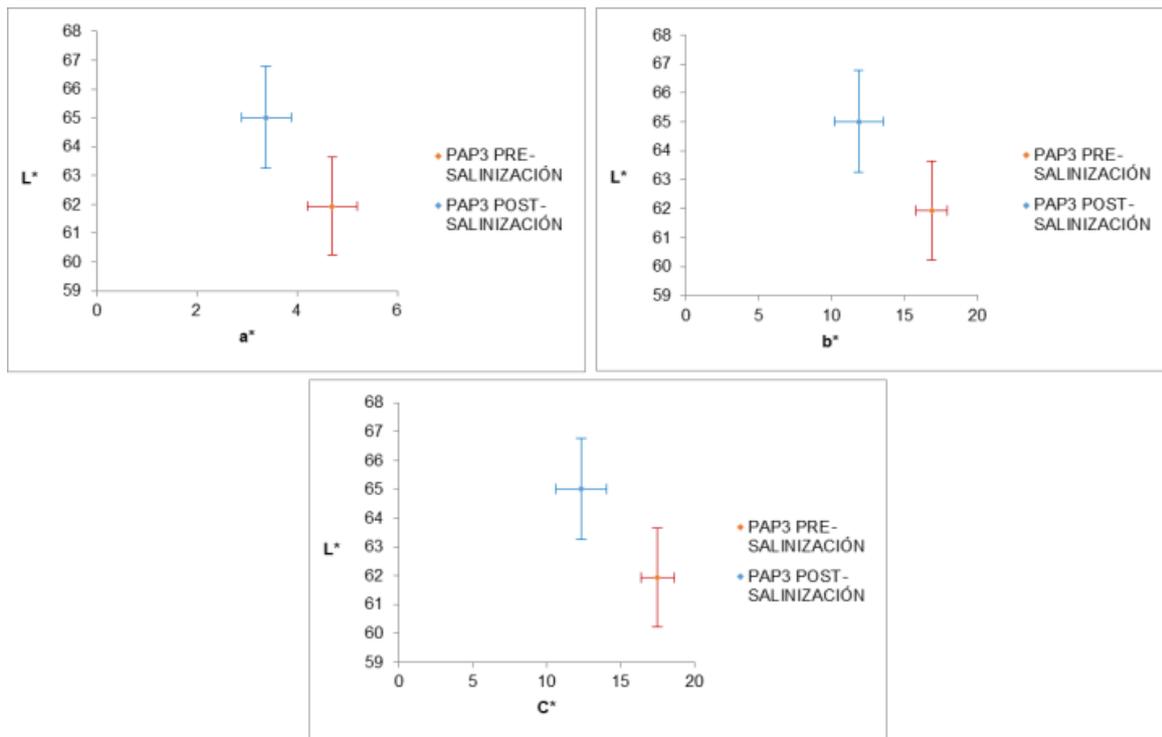


Figura 21. Variación de L* frente a a*, b* y C* para la probeta PAP3 pre y post salinización (Na₂SO₄).

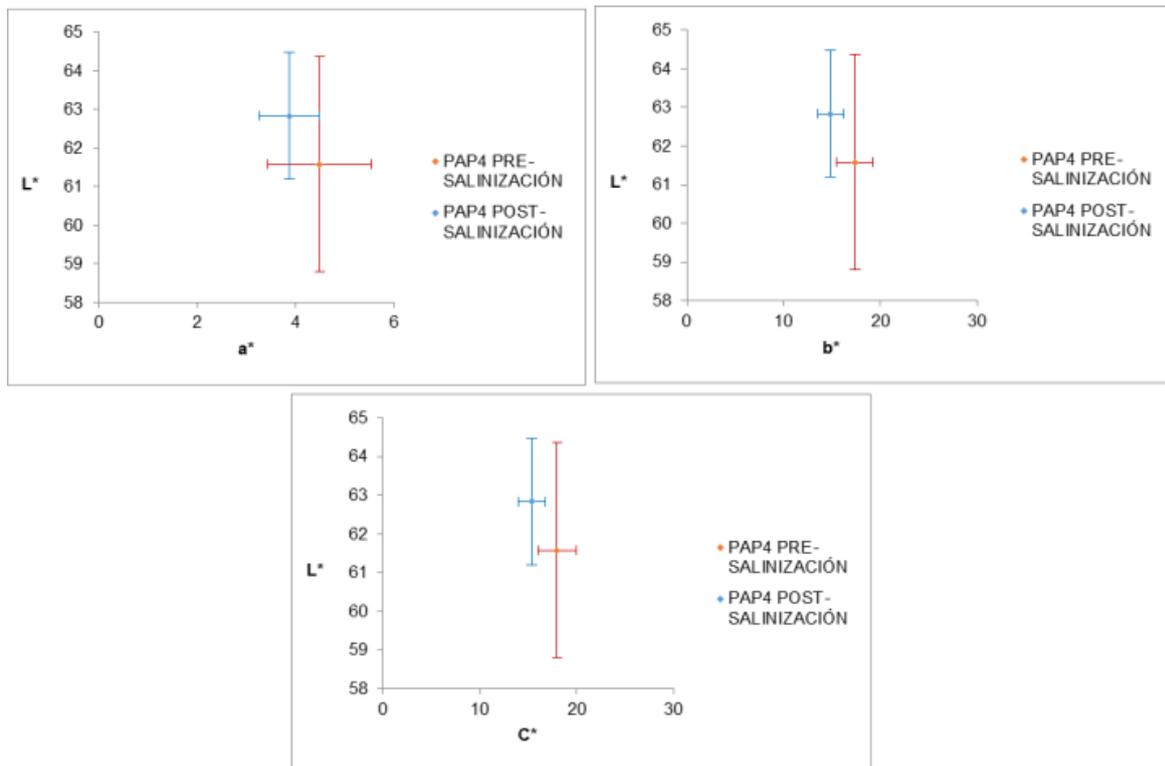


Figura 22. Variación de L^* frente a a^* , b^* y C^* para la probeta PAP4 pre y post salinización (Na_2SO_4).

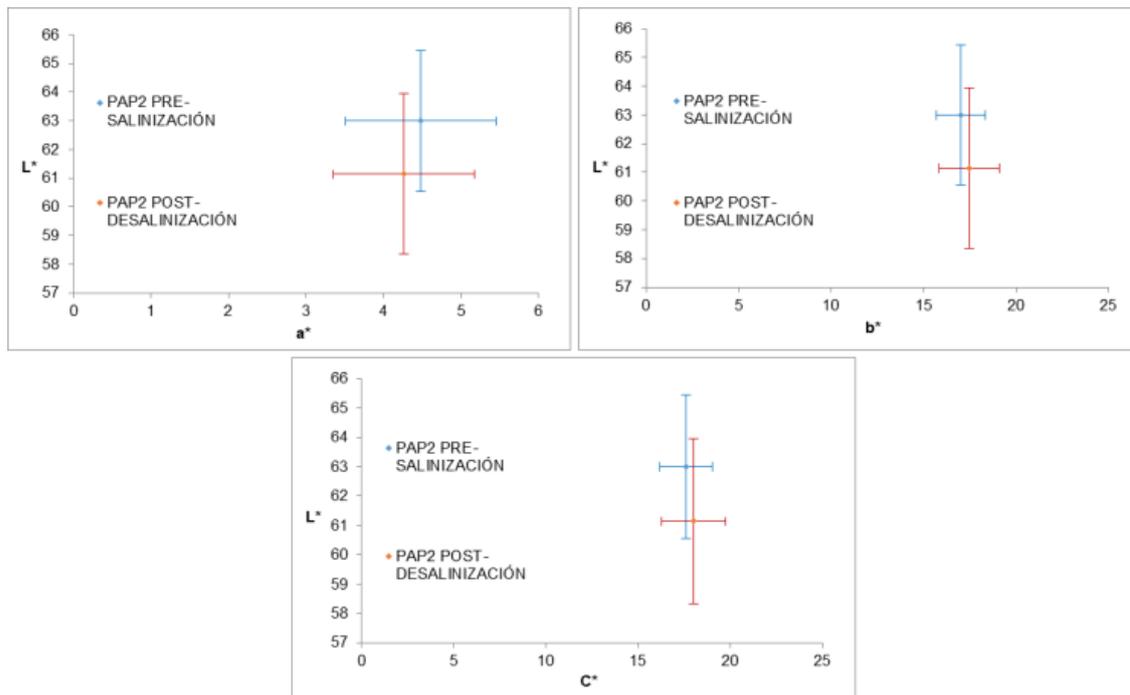


Figura 23. Variación de L^* frente a a^* , b^* y C^* para la probeta PAP2 (la única que se ha podido desalinizar) pre-salinización y post-desalinización (Na_2SO_4).

En la figura 24 se muestran dos gráficos donde se enfrenta L^* frente a C^* , arriba, antes de realizar los ensayos y donde se incluyen las barras de error referentes a la desviación de cada valor medio. Y abajo, el mismo gráfico donde además se incluyen los datos obtenidos tras la salinización de la probeta, todos ellos sufren una

disminución del parámetro C^* (croma) y un aumento del L^* (luminosidad) relacionado con la cristalización de sal en superficie tras el secado. Respecto a la única probeta que se ha podido desalinizar cabe destacar que era la que había sufrido un mayor cambio tras la salinización y se puede ver que tras la desalinización su valor está muy cercano al grupo sin salinizar. La finalidad de este ensayo era conocer la afección de las bacterias al color de la muestra y por lo tanto no se puede concluir nada a este respecto.

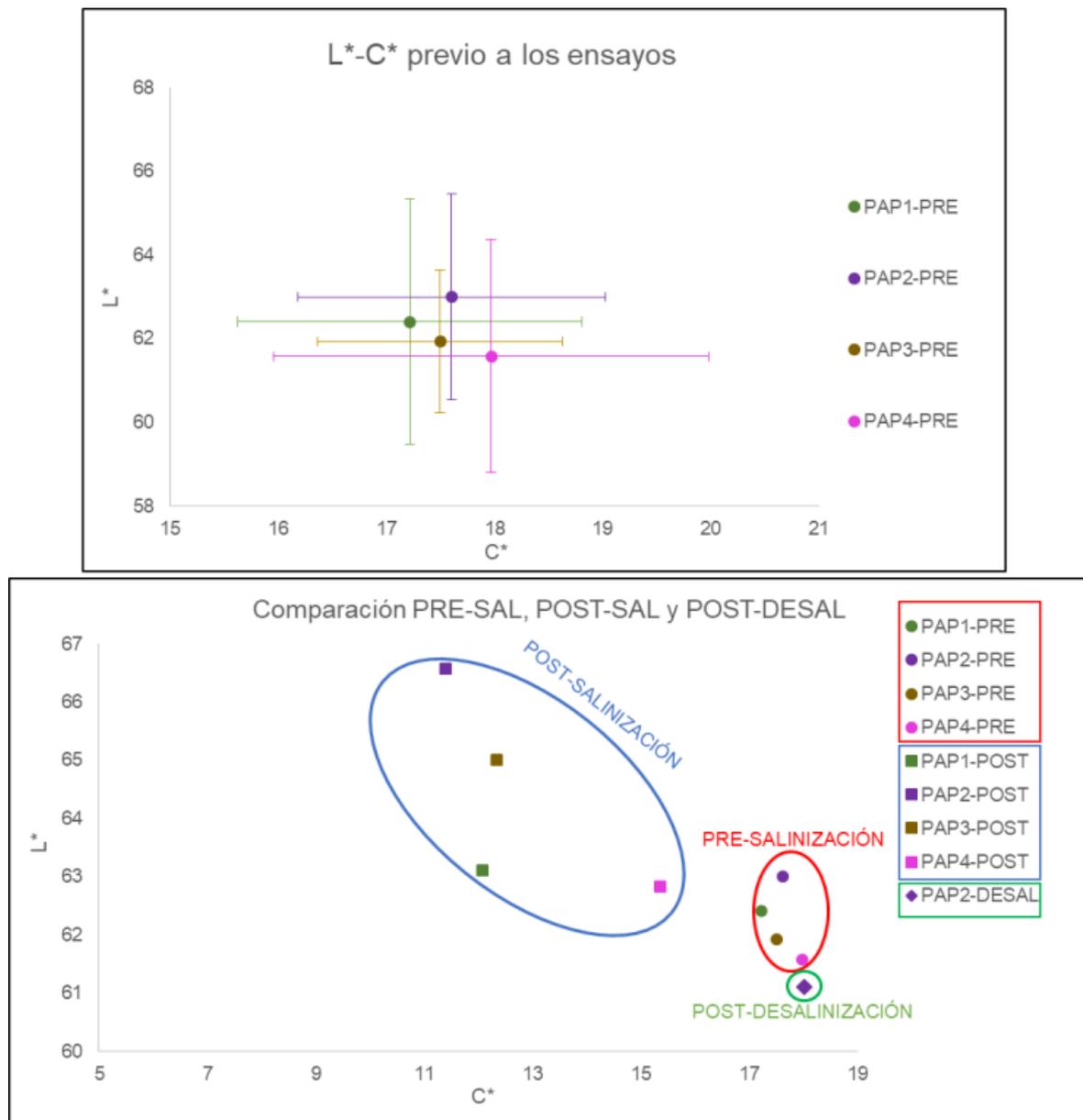


Figura 24. Variación de L^* frente a C^* para las probetas de PAP1 a PAP4. Arriba, sus medidas previas a la salinización. Abajo, la comparación entre las medidas pre-salinización, post-salinización y post-desalinización (con Na_2SO_4) (únicamente para la probeta PAP2, la única que se ha podido desalinizar).

- Conductividad eléctrica:

La probeta PAP1 se utilizó en este ensayo NDT a fin de caracterizar el alcance de la salinización en la roca. Los valores que aparecen en blanco en la tabla XI, se deben a la rotura de la muestra durante su testificación, como resultado de la cristalización de sales en el proceso de salinización.

Tabla XI. Valores de conductividad medidos en mS/cm para la probeta PAP1. En rojo, valor máximo, en violeta, valor mínimo.

PAP1									
TESTIGO									
DISCO	A1	B1	C1	A2	B2	C2	A3	B3	C3
1	1,236	1,276	6,920	2,290	3,680	10,000	10,43	4,770	8,460
2	1,340	1,334	2,220	2,660	0,987	3,590	2,870	2,440	4,350
3	1,317	3,360	1,786	1,038	0,975	4,930	2,280	1,259	2,290
4	1,235	1,268	1,323	1,004	1,052	3,450	2,210	1,200	1,351
5	0,755	1,245	0,953	0,960	1,237	2,350	1,614	1,308	1,276
6	0,923	0,829	1,403	1,835	0,848	2,480	2,020	2,030	2,010
7	0,762	0,738	1,115	1,281	0,870	2,830	1,524	2,090	1,229
8	1,139	0,799	0,748	1,247	1,007	1,443	1,848	1,109	1,856
9	0,946	0,733	1,097	0,787	0,847	2,360	1,207	1,230	1,496
10	0,674	1,076	0,879	0,872	0,983	0,912	1,372	1,126	0,934
11	0,609	0,787	0,790	/	0,834	1,087	2,080	1,091	1,725
12	1,972	0,911	2,090	/	0,635	4,170	1,912	0,681	1,636
13	1,007	0,714	1,062	/	0,565	4,370	2,410	2,050	1,539
14	0,873	2,030	2,450	/	1,834	1,003	1,351	1,193	1,737
15	0,612	0,902	5,350	/	0,968	0,837	0,758	0,995	1,391
16	0,759	1,361	1,891	/	0,844	2,740	2,090	1,719	5,120
17	0,801	0,820	3,270	/	0,635	1,916	1,159	0,925	4,200
18	0,675	0,735	/	/	0,797	1,368	1,651	2,380	1,487
19	0,672	0,725	/	/	0,825	2,140	/	1,775	1,731
20	/	/	/	/	0,725	2,610	/	1,466	3,020

Esta probeta fue modelizada mediante el software Voxler a fin de ser comparada con otra de las muestras tras su desalinización (Fig. 25).

La única muestra desalinizada fue la probeta PAP2, mediante vacío y agua destilada (Tabla XII, Fig. 26).

Tabla XII. Valores de conductividad medidos en mS/cm para la probeta PAP1. En rojo, valor máximo, en violeta, valor mínimo.

PAP2									
TESTIGO									
DISCO	A1	B1	C1	A2	B2	C2	A3	B3	C3
1	1,908	2,020	1,268	1,680	1,287	0,886	1,562	1,539	1,284
2	1,264	1,872	1,157	0,956	0,554	0,701	1,234	0,656	1,219
3	0,550	0,895	1,233	0,549	0,486	0,463	0,956	0,539	1,452
4	0,811	1,190	0,730	0,347	0,544	0,399	1,289	0,934	0,906
5	0,437	0,856	1,635	0,729	0,364	0,890	0,845	0,570	0,950

6	0,677	0,840	0,611	0,753	0,375	0,550	0,965	0,544	0,432
7	0,364	0,748	0,517	0,399	0,307	0,392	0,384	0,309	0,346
8	0,372	0,386	0,385	0,266	0,347	0,218	0,342	0,288	0,283
9	0,304	0,411	0,570	0,240	0,352	0,226	0,319	0,270	0,226
10	0,658	1,117	0,787	0,371	0,278	0,351	0,418	0,277	0,327
11	0,964	1,066	0,904	0,586	0,377	0,411	0,965	0,309	0,447
12	0,681	1,101	0,771	0,393	0,378	0,953	1,177	0,575	0,988
13	1,166	0,801	1,160	0,499	0,449	0,312	1,111	0,613	0,620
14	1,258	1,178	1,181	0,783	0,363	0,796	1,333	0,490	0,683
15	0,754	0,817	0,966	0,928	0,349	0,744	1,754	0,614	1,182
16	0,675	1,067	0,504	0,418	0,401	0,383	1,198	0,542	0,948
17	0,877	0,774	1,289	0,531	0,403	0,729	1,352	1,103	0,658
18	1,297	0,720	1,240	0,843	0,454	0,391	1,785	0,526	0,561
19	1,295	0,698	0,413	1,216	0,604	0,609	1,442	0,507	1,176
20	1,452	1,446	1,666	1,769	1,551	1,065	2,320	2,310	1,409

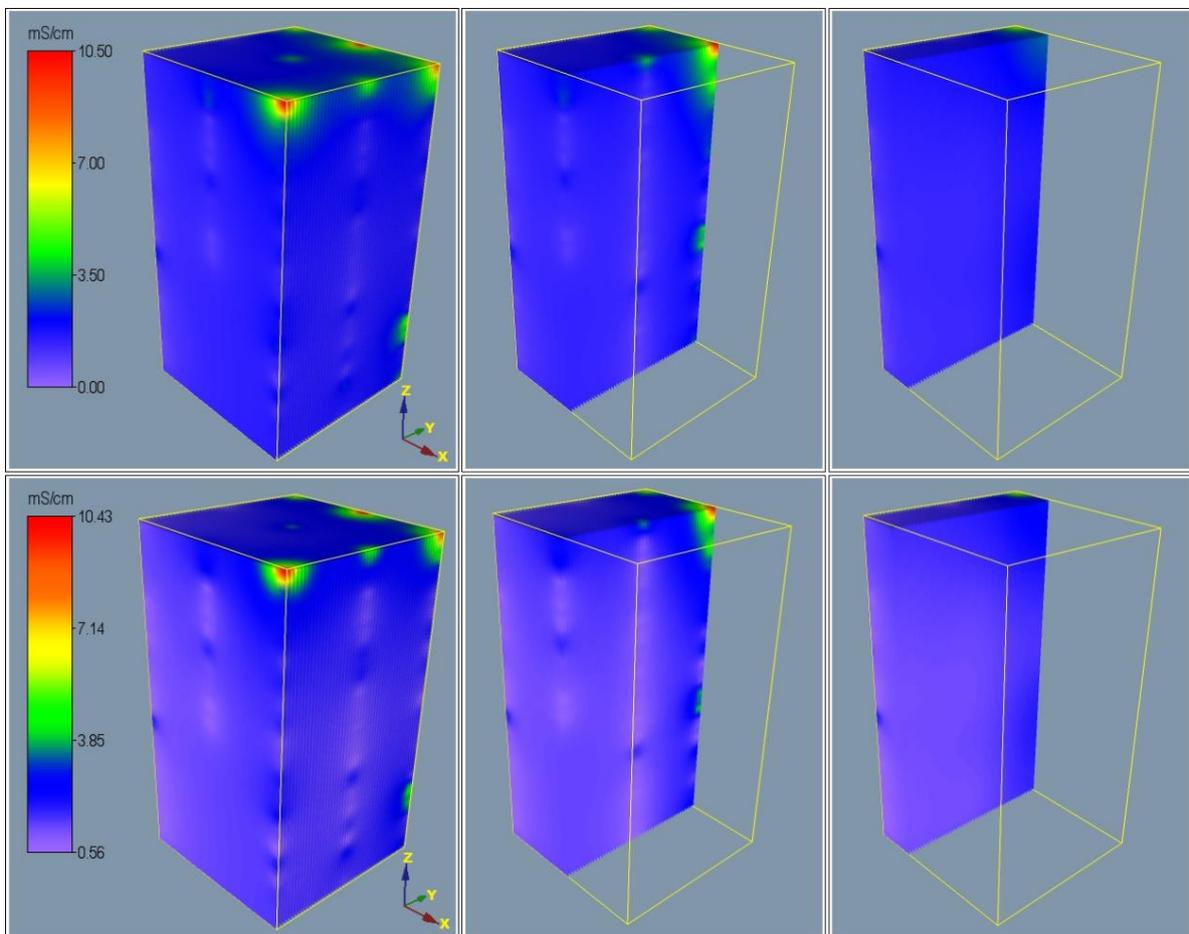


Figura 25. Tomograma 3D completo y dos cortes axiales a lo largo del eje X de conductividad eléctrica, de la probeta PAP1 tras su salinización inducida con Na_2SO_4 .

Ambas figuras se presentan en dos escalas diferentes a fin de comparar la parte superior de ambas (escala: 0 y 10,50 mS/cm), tras su salinización y desalinización.

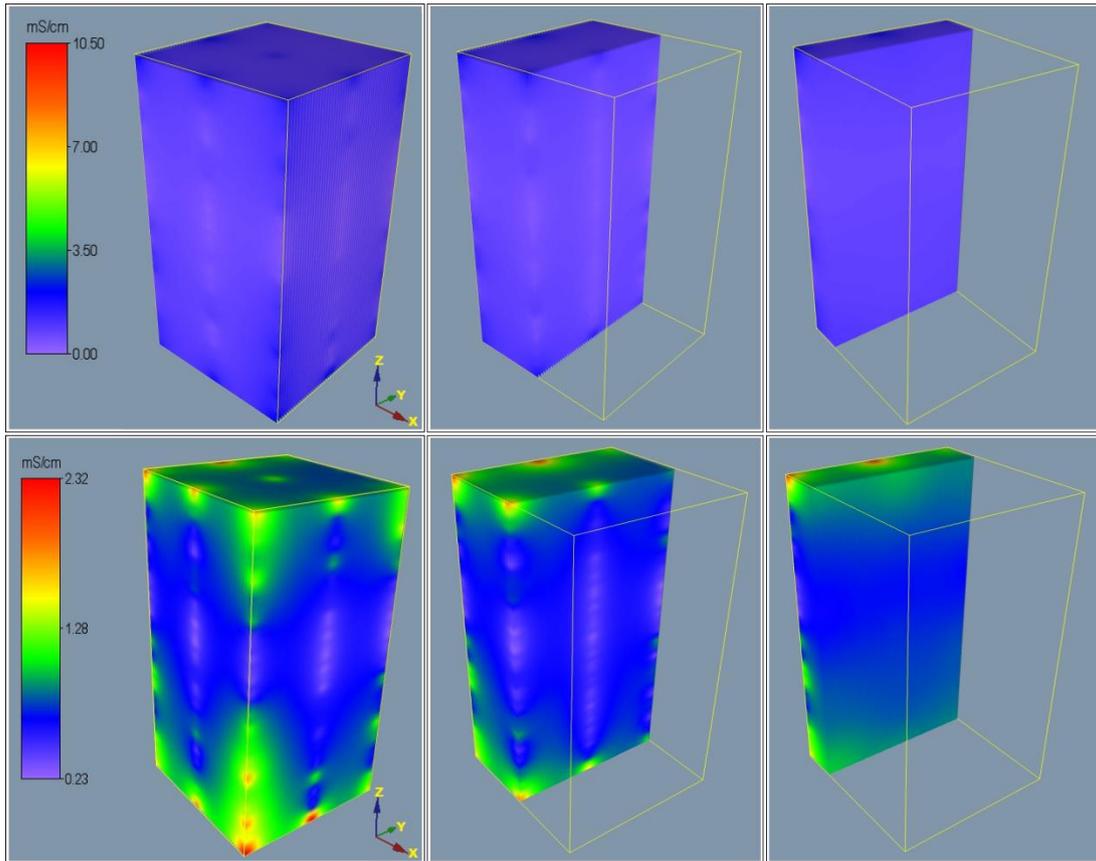


Figura 26. Tomograma 3D completo y dos cortes axiales a lo largo del eje X de conductividad eléctrica, de la probeta PAP2 tras su desalinización mediante vacío con agua destilada.

- Análisis morfo-químico:

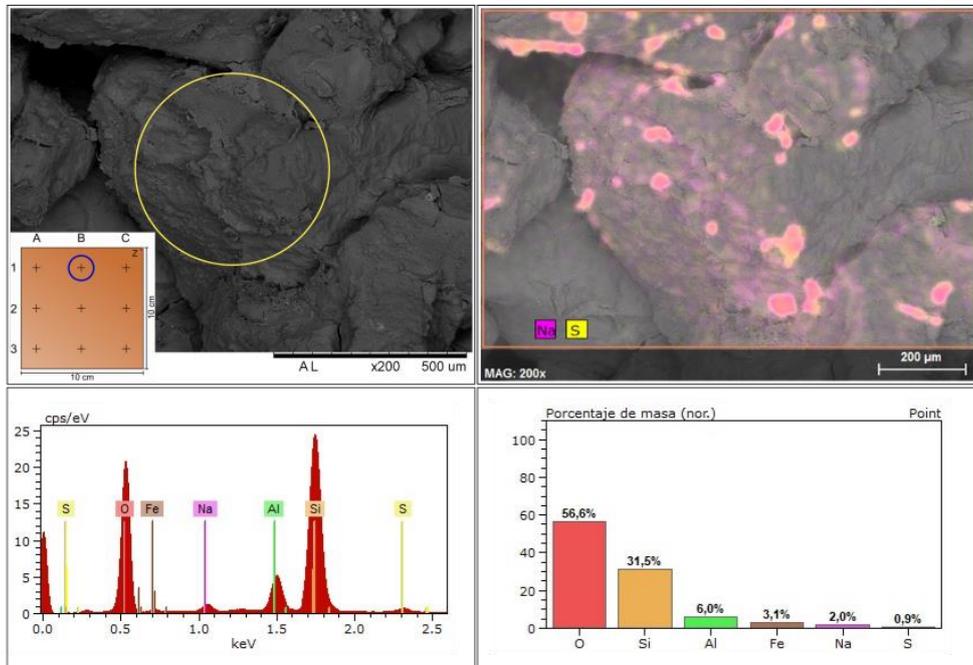


Figura 27. Vista al MEB de la probeta PAP1. Micrografía de detalle y análisis EDX (arriba-izquierda). Mapeo químico elemental del sodio (Na) y del azufre (S) (Thenardita: Na_2SO_4) (arriba-derecha). Espectro de elementos químicos e histograma de porcentajes atómicos (abajo-izquierda y derecha respectivamente) Disco: B.1.20.

La Thenardita se puede ver tapizando las paredes de los poros y/o fisuras o cubriendo la superficie de los diferentes granos (Figs. 27-28).

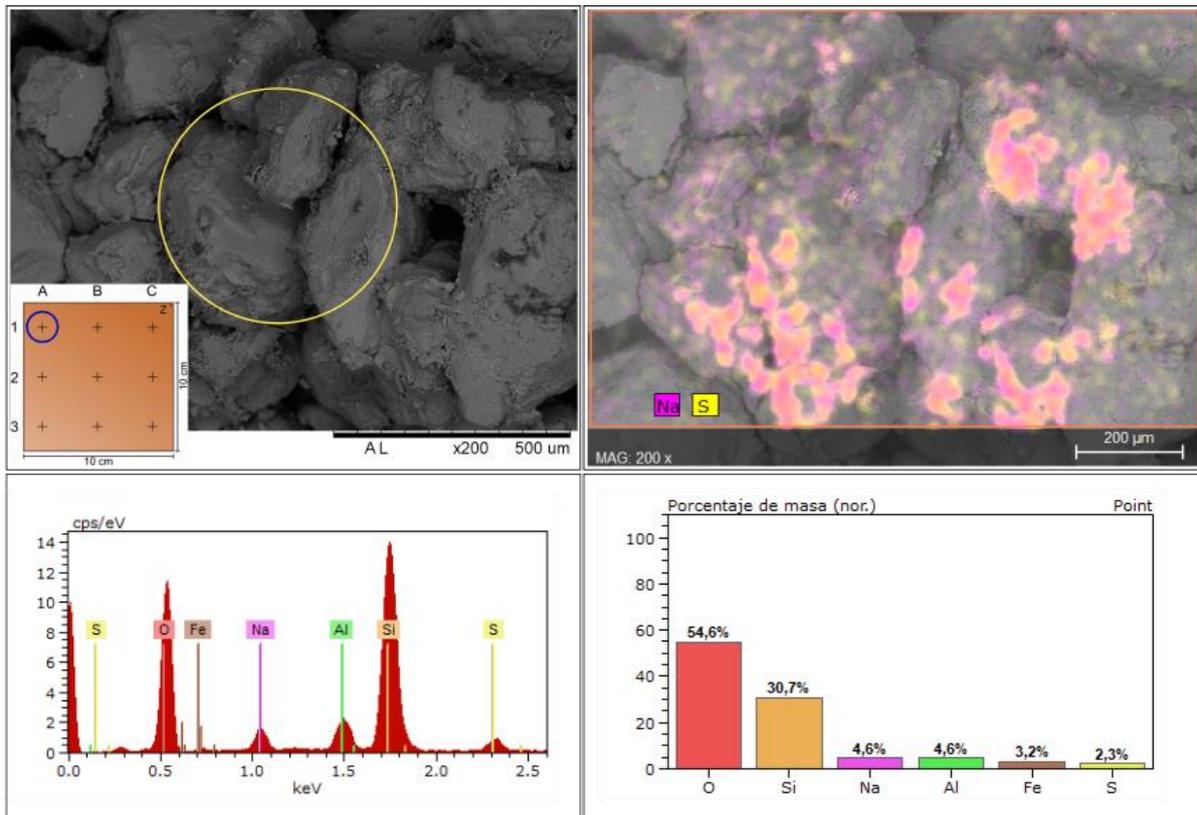


Figura 28. Vista al MEB de la probeta PAP1. Micrografía de detalle y análisis EDX (arriba-izquierda). Mapeo químico elemental del sodio (Na) y del azufre (S) (Thenardita: Na_2SO_4) (arriba-derecha). Espectro de elementos químicos e histograma de porcentajes atómicos (abajo-izquierda y derecha respectivamente) Disco: A.1.20.