

# Influencia del método de aplicación en la consolidación con nanopartículas de sílice ( $\text{SiO}_2$ ): arenisca del claustro de la Catedral de Pamplona

Segundo Premio en la convocatoria Joven Investigador GEIIC 2019

**Irene Samaniego Jiménez, Ainara Zornoza-Indart**

**Resumen:** La influencia del método de aplicación en la eficacia consolidante de nanopartículas de  $\text{SiO}_2$  ha sido evaluada en una arenisca deteriorada proveniente del claustro de la Catedral de Pamplona utilizando los métodos de aplicación más empleados, brocha y spray y, estudiando el método de perforación y goteo. Para ello, se analizaron los cambios en las propiedades físicas del material pétreo tras la aplicación del tratamiento utilizando técnicas portátiles no destructivas o microdestructivas (velocidad de propagación de ultrasonidos, test de adhesión superficial, resistencia a la microperforación, comportamiento hídrico y espectrofotometría). Los resultados demuestran que el método de aplicación influye notoriamente en la efectividad del consolidante, dejando de manifiesto que la selección del método de aplicación depende del estado de conservación del material pétreo, la localización de su deterioro (superficial, interno o ambos) y de las propiedades intrínsecas del material que determinan la compatibilidad con el producto, su penetración y por tanto, su eficacia.

**Palabras clave:** consolidación, arenisca, método de aplicación, nanopartículas de  $\text{SiO}_2$ , técnicas de análisis no destructivas

## Influence of the application method in the consolidation with silica nanoparticles ( $\text{SiO}_2$ ): sandstone of the Pamplona Cathedral cloister

**Abstract:** The influence of the application method on the consolidating efficacy of  $\text{SiO}_2$  nanoparticles has been evaluated in a deteriorated sandstone from the cloister of the Pamplona Cathedral using the most used application methods, brush and spray and, studying the drilling and dripping method. The changes in the physical properties of the stone after the application of the treatment were analyzed using non-destructive or microdestructive techniques (ultrasonic velocity, peeling test, drilling resistance, hydric behavior and spectrophotometry). The results show that the application method has a significant influence on the effectiveness of  $\text{SiO}_2$  nanoparticles, concluding that the selection of the application method depends on the conservation state of the treated stone, the location of the deterioration (superficial, internal or both) and the intrinsic factors of the material that determine the compatibility with the product, its penetration and therefore its effectiveness.

**Keyword:** consolidation, sandstone, application method,  $\text{SiO}_2$  nanoparticles, non-destructive techniques

## Influência do método de aplicação na consolidação com nanopartículas de sílica ( $\text{SiO}_2$ ): arenito do claustro da Catedral de Pamplona

**Resumo:** A influência do método de aplicação na eficácia da consolidação com nanopartículas de  $\text{SiO}_2$  foi avaliada num arenito deteriorado do claustro da Catedral de Pamplona, usando os métodos de aplicação mais empregues, pincel e aspersão, e estudando o método de perfuração e de gotejamento. As alterações nas propriedades físicas da pedra, após a aplicação do tratamento, foram analisadas por técnicas não destrutivas ou microdestrutivas (velocidade ultrassónica, teste de descamação, resistência à perfuração, comportamento hídrico e espectrofotometria). Os resultados mostram que o método de aplicação tem uma influência significativa na efetividade das nanopartículas de  $\text{SiO}_2$ , concluindo que a seleção do método de aplicação depende do estado de conservação da pedra tratada, da localização da deterioração (superficial, interna ou ambas) e dos fatores intrínsecos do material que determinam a compatibilidade com o produto, a sua penetração e, portanto, a sua eficácia.

**Palavras-chave:** consolidação, arenito, método de aplicação, nanopartículas de  $\text{SiO}_2$ , técnicas não destrutivas

## Introducción

La exposición a la intemperie, combinada con las variaciones ambientales y la contaminación antropogénica producen daños en los materiales porosos compuestos por carbonato cálcico y sílice empleados en el patrimonio arquitectónico (Gheno *et al.* 2018). Uno de los daños que actualmente sigue siendo un desafío en el campo de la conservación y restauración del material pétreo es la descohesión del sustrato, pudiendo provocar la pérdida de la identidad del monumento.

El tratamiento de consolidación consiste en devolver la cohesión de la piedra uniendo, en el caso de las areniscas, los granos minerales que la forman y que han quedado sueltos, mejorando sus características mecánicas (Villegas *et al.* 2003). Debe aplicarse únicamente cuando sea necesario, ya que es un tratamiento irreversible y los productos a emplear pueden causar efectos adversos a corto y largo plazo (Ferreira y Delgado 2008). Para evitar lo máximo posible estos efectos perjudiciales, entre las características más relevantes que debe reunir un producto consolidante cabe destacar la compatibilidad con el sustrato tanto química, como física y estética; tener una buena penetración en el sustrato tratado para evitar comportamientos diferenciales entre las zonas tratadas (suelen ser escasos mm) y las zonas sin tratar y mejorar las propiedades mecánicas del sustrato en el que se aplica para ralentizar su deterioro y aumentar así su durabilidad (Girginova *et al.* 2018). Muchos han sido los productos propuestos y aplicados como consolidantes, desde los compuestos de origen natural, tales como aceite de linaza, jugo de cactus o lechadas de cal a los polímeros sintéticos del siglo XX, siendo seleccionados más por razones de disponibilidad que por otras cualidades prefijadas (Doehne y Price 2010). Sin embargo, se han observado multitud de efectos adversos en el uso de estos productos como consolidantes; por ejemplo, con carácter general comportamientos frente a los agentes ambientales muy diferentes al material pétreo que causan tensiones, oclusión de los poros del sustrato o escasa resistencia a la cristalización de sales (Cultrone y Madkour 2013; Barajas *et al.* 2010; Villegas *et al.* 2003); y en el caso de los productos organosilícicos reducción de su eficacia en sustratos calcáreos, un comportamiento hidrófobo temporal que limita los tratamientos posteriores o la tendencia a la fractura del gel producido en el caso de los productos organosilícicos (Naidu *et al.* 2015; Mosquera 2013; Briffa *et al.* 2012; Doehne y Price 2010; Scherer y Wheeler 2009; Mosquera *et al.* 2008; Wheeler 2005; Weiss *et al.* 2000). Es por ello, que la investigación en nuevos tratamientos más eficaces y más estables a lo largo del tiempo, es hoy por hoy el ámbito más importante dentro del campo de la conservación científica, siendo entre estos nuevos tratamientos el uso de nanopartículas el que más se está desarrollando.

A pesar de la cantidad de nanopartículas que se está investigando con distintos fines (agentes de limpieza,

consolidantes, biocidas, hidrofugantes y superficies autolimpiantes), sólo las nanopartículas de hidróxido de cal ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) y de sílice ( $\text{SiO}_2$ ) se comercializan con fines consolidantes y, por tanto, son las más empleadas.

Por un lado, las nanopartículas de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  solucionan algunos aspectos negativos del empleo del hidróxido cálcico ya que se presentan dispersas alcohólica aumenta su capacidad de reacción, mejoran la penetración y evitan la introducción de grandes cantidades de agua en el sustrato pétreo. No obstante, estos productos también presentan desventajas a la hora de aplicarlos como producto consolidante ya que las condiciones ambientales, en especial la humedad relativa y el  $\text{CO}_2$ , juegan un papel importante en la carbonatación de las nanopartículas formándose aglomerados y reduciendo su eficacia en condiciones de baja humedad relativa (Rodríguez-Navarro y Ruiz-Agudo 2018; López-Arce y Zornoza-Indart 2015; López-Arce *et al.* 2010). Por otra parte, la presencia de alcoholes como disolventes puede considerarse una desventaja con respecto a la seguridad y al medioambiente.

Por otro lado, el tratamiento de consolidación con nanopartículas de sílice se ha estudiado recientemente sobre diferentes sustratos pétreos (Iucolano *et al.* 2019; Pozo-Antonio *et al.* 2019; Gheno *et al.* 2018; Zornoza-Indart *et al.* 2018; Zornoza-Indart *et al.* 2017; Zornoza-Indart y López-Arce 2016). Este producto surge como alternativa al empleo de los productos organosilícicos (silicatos de etilo). Dos son las principales diferencias entre ambos productos. En primer lugar, el disolvente empleado, agua en el caso de las nanopartículas, hace que pueda ser empleado en sustratos con humedad y disminuye los problemas de toxicidad. En segundo lugar, el tiempo necesario para la obtención del gel, que en los productos con nanopartículas de  $\text{SiO}_2$  se reduce a 3-4 días mientras que es de 4 semanas en el caso del silicato de etilo (Gheno *et al.* 2018; C.T.S. 2015a).

Entre los productos comerciales basados en nanopartículas de sílice, se encuentra el Nano Estel, una dispersión acuosa coloidal de sílice con dimensiones nanométricas en torno a 10-20 nm (C.T.S., 2015b). Además el producto Nano Estel no provoca la formación de subproductos secundarios dañinos; por el contrario, dado su pH alcalino (9,8-10,4) el efecto sobre algunos tipos de película pictórica puede ser negativo. Con respecto a su efectividad como consolidante sobre diferentes sustratos pétreos como la toba, el granito o la calcarenita bioclástica, el producto provoca un aumento moderado de las propiedades mecánicas (Iucolano *et al.* 2019; Pozo-Antonio *et al.* 2019; Zornoza-Indart y López-Arce 2016). Además, su eficacia depende de la humedad relativa del ambiente de exposición ya que, aunque en ambientes húmedos el consolidante disminuye la porosidad abierta, la eficacia es mayor en ambientes secos, produciendo menores cambios cromáticos y evitando la formación de una capa craquelada densa en la superficie (Zornoza-Indart y López-

Arce 2016). En cuanto a su estabilidad a largo plazo, en diferentes investigaciones llevadas a cabo recientemente se demuestra que tras ciclos de envejecimiento acelerado el producto Nano Estel no produce cambios cromáticos perceptibles en el caso de la toba (Iucolano *et al.* 2019) o sobre rocas macro, meso y microporosas (Gheno *et al.* 2018). En cuanto a la estabilidad del producto con respecto a los ciclos de cristalización de sales, en el estudio comparativo de Licchelli *et al.* (2014) la resistencia de las muestras tratadas con Nano Estel fue levemente mayor o casi igual que la piedra sin tratar, mostrando en general resultados donde las nanopartículas presentaban menos cambios que los resultados logrados con el silicato de etilo.

Todos estos estudios centrados en analizar la eficacia de los tratamientos consolidantes, comparan la acción de los diferentes productos disponibles empleando distintos métodos de aplicación sin muchas veces tener en cuenta la influencia que el método de aplicación tiene en la eficacia del producto. Tanto es así que, leves diferencias en el método de aplicación pueden acarrear diferencias significativas en los resultados obtenidos (Ferreira y Delgado 2008). Además, algunos de los métodos de aplicación que se utilizan en laboratorio son difícilmente aplicables en la restauración de edificios arquitectónicos, como son el goteo, la capilaridad o inmersión, siendo estos dos últimos los métodos más eficaces según Ferreira y Delgado (2012) y Zornoza-Indart *et al.* (2012).

La brocha y el espray son los métodos de aplicación más utilizados in situ por restauradores aunque, con frecuencia, al emplear estos métodos la superficie del sustrato se satura con poca cantidad de producto generando capas o costras superficiales (Ferreira y Delgado 2012). Esto supone una baja penetración del producto que queda acumulado en la superficie del material pétreo, provocando menos cambios petrofísicos en el interior del sustrato y comportamientos diferenciales entre las zonas tratadas (unos escasos mm en la superficie del material) y las zonas sin tratar. Por otro lado, para tratar de solventar las dificultades de la utilización de los anteriores métodos y favorecer la penetración del producto hacia el interior del material pétreo, también se emplean otros métodos como por ejemplo la perforación y goteo. Este último, aunque empleado por los restauradores, ha sido escasamente investigado, por lo que se hace necesario un estudio para comparar su efectividad con relación al resto de métodos; en este sentido habría que valorar si los daños causados por la realización de una oquedad (microperforación) en la piedra para aplicar el producto y el posterior relleno con un mortero, se ven compensados con una mayor penetración del producto y por tanto una mayor consolidación en profundidad. Sin embargo, hay que tener en cuenta que, aunque existan estos métodos, la aplicación de los productos de consolidación in situ suponen una problemática añadida, ya que se ve influida por diversos factores entre los que cabe destacar la dificultad de tratar grandes dimensiones, el coste que supone un tratamiento de este tipo en grandes superficies

(la fachada de un monumento, un claustro, etc.), la verticalidad, la absorción irregular del consolidante por la heterogeneidad del sustrato pétreo, las variaciones de las condiciones ambientales y la imposibilidad de eliminar por completo el contenido en sales solubles que pueden dificultar la penetración y la acción consolidante. En el caso concreto de la aplicación mediante perforación y goteo in situ, se debe tener en cuenta los riesgos que suponen las perforaciones en materiales descohesionados, para valorar si es viable su empleo en la práctica real.

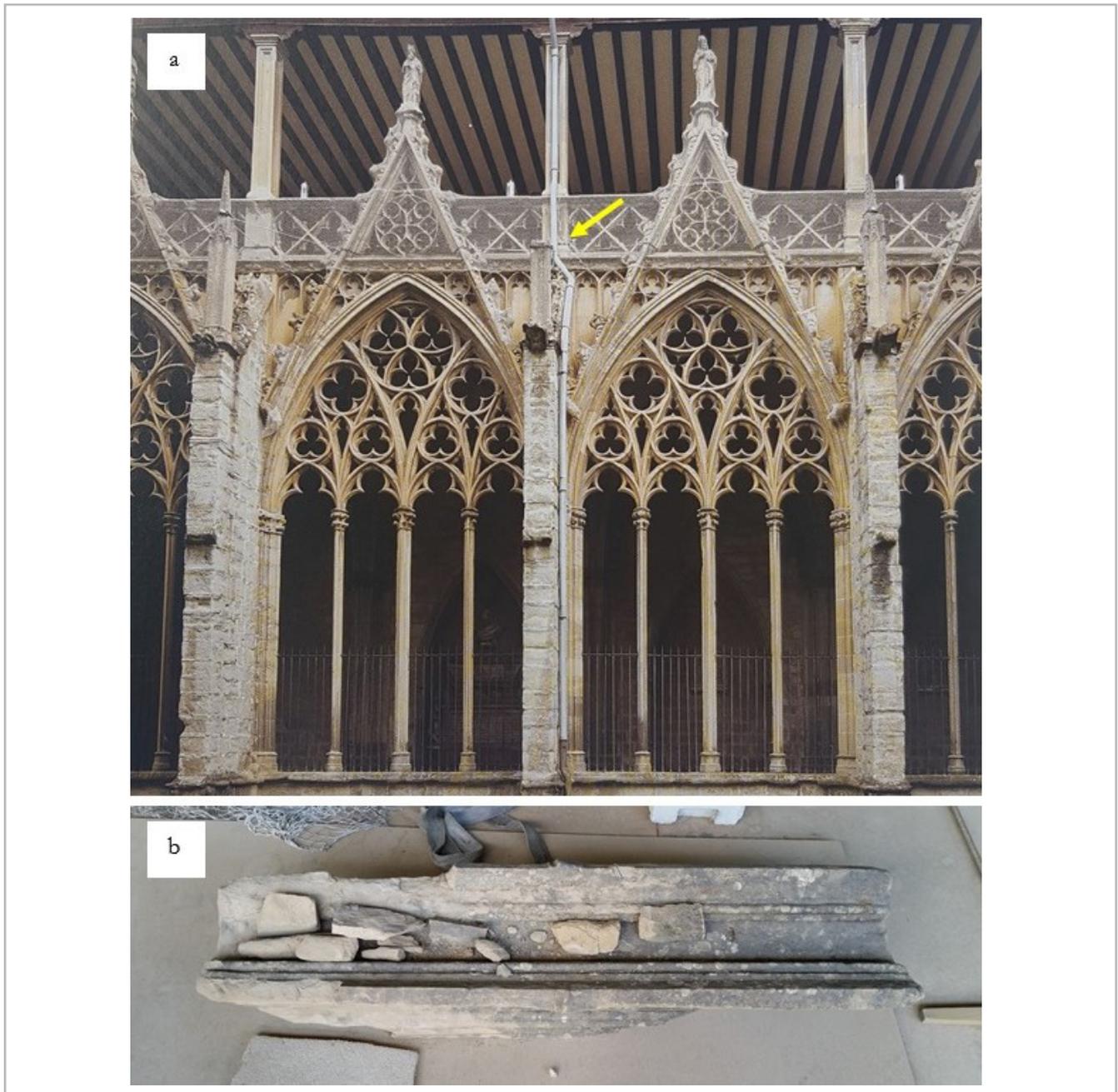
El objetivo de esta investigación es evaluar la influencia del método de aplicación en la eficacia consolidante de nanopartículas de SiO<sub>2</sub> sobre una arenisca deteriorada (arenisca del claustro de la Catedral de Pamplona donde se empleó dicho producto en los trabajos de restauración) utilizando dos de los métodos de aplicación más empleados, la brocha y el espray, y estudiando el método de aplicación por perforación y goteo como una opción más a utilizar en la restauración in situ de monumentos.

## Metodología empleada

### —Muestras pétreas

El producto consolidante fue aplicado sobre la roca arenisca proveniente del claustro gótico de la Catedral de Pamplona, Navarra. El claustro se edificó entre los siglos XIII-XIV y la galería de la cual fueron extraídas las muestras empleadas en el estudio (fuste +J del ala sur) fue la última fase de construcción del Claustro (Fernández-Ladreda *et al.* 2015). El fuste se encontraba en un pésimo estado de conservación ya que la roca estaba totalmente disgregada y no podía cumplir su función como sustentante del pináculo [figura 1]. A partir del fuste original se tallaron un total de 11 muestras cúbicas (5 x 5 x 5 cm). Debido al mal estado de conservación de la zona más externa y ornamental y a la imposibilidad de emplear estas zonas debido a su avanzado estado de descohesión, las muestras talladas corresponden a la zona interna del fuste. Se emplearon 3 muestras para cada método de aplicación con el fin de obtener valores medios y desviaciones estándar y poder así observar tendencias en los cambios producidos además de estudiar individualmente cada muestra comparando los resultados obtenidos antes y tras la aplicación del tratamiento [tabla 1].

Las muestras de arenisca naranja analizadas, se encuadran geológicamente dentro de las "Arenisca de Liédana", una formación de edad Eoceno que aflora en las proximidades de Pamplona. Desde el punto de vista petrográfico se trata de una arenisca de grano fino (125-250 μm), bien clasificada, compuesta por granos de cuarzo (70%), fragmentos de roca (20%) y menores porcentajes de feldespatos y moscovita, clasificable como una sublitarenita; otras características destacables son un claro predominio de los fragmentos de roca arcillosa sobre los carbonatados, una notable porosidad intergranular (en



**Figura 1.-** (a) Fachada de la galería sur del claustro de la Catedral de Pamplona antes de la fase de restauración (Imagen de Fernández-Ladreda *et al.* 2015). (b) Fuste retirado de la galería sur empleado para el estudio.

**Tabla 1.-** Muestras pétreas, método de aplicación, cantidad de producto aplicado y condiciones ambientales.

Material pétreo	Nomenclatura	Método de aplicación	Cantidad de producto aplicado	Condiciones ambientales
Arenisca naranja (Arenisca de Liédena)	C1	-	-	Temperatura de $20 \pm 0,5^\circ \text{C}$ y humedad relativa de $82 \pm 4,4\%$
	C2			
	S1	Espray	20 g	
	S2			
	S3			
	B1	Brocha	20 g	
	B2			
	B3			
	G1	Perforación y goteo		
G2				
G3				

torno al 15%) y un escaso material cementante (1-13%) de naturaleza fundamentalmente carbonatada (Arbotante, 2008). La relación de fragmentos carbonatados frente a los fragmentos silicatados es muy baja, siendo por tanto compatibles las nanopartículas de  $\text{SiO}_2$ . Por último, en el estudio de Arbotante (2008) se establece que la roca (arenisca naranja o litotipo 1) tiene una anisotropía natural de laminación paralela pero, los resultados de succión capilar (relacionados con la absorción del consolidante aplicado) muestran una gran cercanía entre las distintas orientaciones, concluyendo que la anisotropía no tiene una gran influencia frente a este parámetro progresando la succión capilar de igual manera independientemente de la orientación de la laminación.

—*Producto consolidante: Nano Estel*

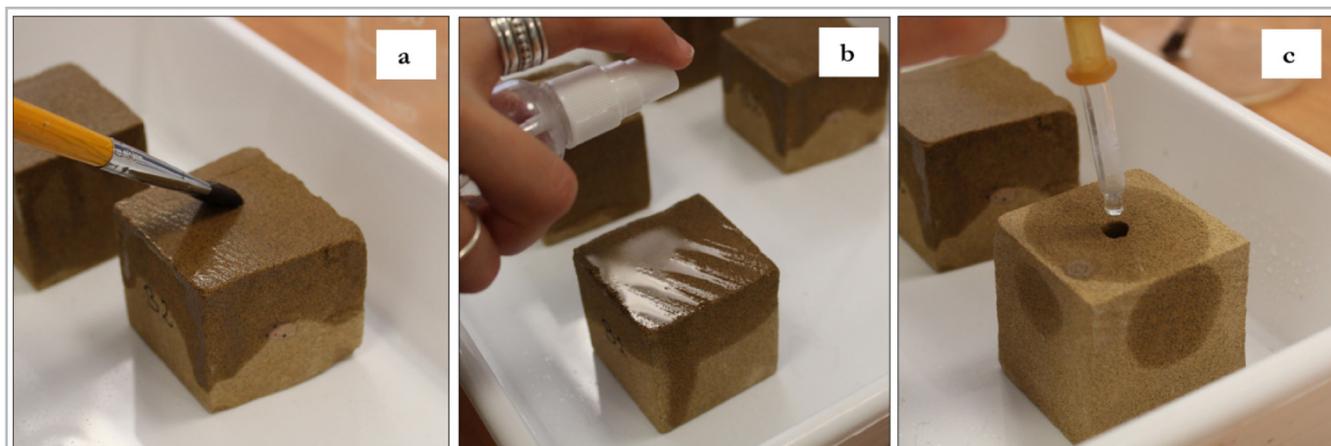
El producto fue escogido por ser un producto basado en nanopartículas novedoso disponible en el mercado, y que comienza a emplearse de manera más habitual, siendo asimismo uno de los productos utilizados en los trabajos de restauración llevados a cabo en el claustro de la Catedral de Pamplona.

El Nano Estel (C.T.S., 2015b) es una dispersión acuosa coloidal de sílice con dimensiones en torno a 10-20 nm, presentándose como un líquido fluido con un residuo seco del 30%. Este producto se emplea en la consolidación de materiales pétreos, como aglutinante de pigmentos naturales o como ligante de inertes para la realización de morteros. Aunque el fabricante recomienda diluirlo con 1-2 partes de agua (reduciendo la materia activa al 10-15%), en este trabajo se ha diluido en 3 partes de agua debido a que fue la concentración empleada en los tratamientos de consolidación del claustro de la Catedral de Pamplona. La cantidad de producto necesaria para consolidar cada espécimen se calculó por medio de la cantidad total de agua absorbida a presión atmosférica por capilaridad (UNE-EN 15801:2010, Aenor, 2010) aplicando finalmente 20g de producto en cada muestra con brocha, spray y perforación y goteo [figura 2]. En el caso de la aplicación mediante

perforación y goteo las muestras fueron perforadas a una profundidad de 2,5 cm con una broca de 5 mm de diámetro, de manera que la oquedad quedara en el centro de la muestra para que el consolidante la impregnara desde el núcleo y se expandiera de la forma más homogénea posible. El consolidante se aplicó en una sola cara de las muestras para simular el tratamiento in situ. Las muestras fueron expuestas en una cámara climática durante 15 días a unas condiciones ambientales de  $20 \pm 0,5^\circ\text{C}$  y una humedad relativa (HR) de  $82 \pm 4,4\%$  seleccionadas por ser similares a las condiciones ambientales en las que fueron aplicadas las nanopartículas in situ en la catedral (del 10 de junio al 31 de agosto del 2018). Se introdujo un dispositivo de control ambiental Hobo U12-013 para registrar las condiciones utilizando el software Hoboware con un rango de temperatura de  $-20-70 \pm 0,35^\circ\text{C}$  y  $5-95 \pm 2,5\%$  HR. Para mantener la HR se empleó una solución súper saturada de cloruro sódico. Para evitar el contacto entre las muestras y la solución salina, estas se depositaron en una bandeja perforada por encima de la solución. El recipiente fue sellado con un film transparente adhesivo y para evitar la condensación y facilitar la evaporación del solvente se realizaron perforaciones.

—*Técnicas instrumentales analíticas*

Las muestras fueron estudiadas empleando diferentes técnicas instrumentales analíticas y métodos de ensayo de caracterización portátiles no destructiva o microdestructivas antes del tratamiento y después de 15 días tras la aplicación del consolidante. El empleo de este tipo de técnicas (portátiles y no destructivas) se basa en que una de las mayores problemáticas a la hora de estudiar la eficacia de los productos aplicados en bienes arquitectónicos inmuebles es la dificultad de analizar los resultados obtenidos in situ. Para poder llevar a cabo estas investigaciones cuantitativas, entre los aspectos más relevantes a tener en cuenta para seleccionar las técnicas y métodos de análisis necesarios y adecuados según el objetivo que se persigue son por un lado, la limitación de toma de muestras y por otro, la necesidad de técnicas



**Figura 2.-** Métodos de aplicación llevados a cabo en la investigación. (a) brocha; (b) spray; (c) perforación y goteo.

portátiles. En cuanto a la limitación de toma de muestras, a la hora de utilizar técnicas de análisis aplicadas a materiales del Patrimonio Cultural para cuantificar la eficacia de los tratamientos y seleccionar los más adecuados según las características de cada caso (tipo de material pétreo, estado de conservación, condiciones ambientales...), se ha de tener en cuenta que cualquier muestreo significa una pérdida irreparable artística y cultural. Es por ello, que se han de utilizar en la medida de lo posible, técnicas no destructivas que eviten la toma de muestras y que permitan realizar análisis directos minimizando su manipulación y posible deterioro. Por otro lado, tanto in situ como en el trabajo realizado en laboratorio, las técnicas de análisis no destructivas permiten llevar a cabo distintas investigaciones en una misma zona o muestra pudiendo comparar los resultados obtenidos tanto en la aplicación de tratamientos de conservación-restauración como en el deterioro producido debido a ensayos de envejecimiento acelerado en una misma muestra aumentando la reproducibilidad de los resultados al disminuir la influencia de la heterogeneidad y anisotropía de las muestras pétreas. En cuanto a la necesidad de técnicas portátiles, en el caso de bienes patrimoniales inmuebles, estas técnicas son necesarias debido a la imposibilidad de mover los elementos constructivos que lo componen.

El comportamiento mecánico se evaluó a través de la velocidad de propagación de ultrasonidos, el test de adhesión superficial y la resistencia a la microperforación. La velocidad de propagación de ultrasonidos se empleó para evaluar indirectamente las propiedades mecánicas de las muestras relacionadas con los cambios de porosidad. El equipo utilizado fue el Proceid Pundit PL200, con una precisión de 0,1  $\mu$ s midiendo las ondas longitudinales de forma directa transmisión/recepción. Las recomendaciones de la norma UNE-EN 14579 (Aenor, 2005) fueron seguidas con algunas diferencias respecto a la forma y dimensiones de las probetas (utilizando muestras cúbicas de 5x5x5 cm). La frecuencia de los transductores utilizados fue de 54 kHz. Por cada muestra se realizaron un total de tres medidas en los diferentes ejes espaciales (X, Y y Z) para obtener valores promedio de la velocidad de propagación de ultrasonidos ( $V_p$ ). El test de adhesión superficial se realizó siguiendo el método normalizado por Drdácý *et al.* (2012) para evaluar la efectividad del tratamiento con el análisis del material liberado de las muestras, utilizando cinta adhesiva de doble cara transparente (Tesa) de 1,5 cm ancho x 5 cm de largo, 2 zonas de medida (10 secuencias de aplicación) y 90 s por cada secuencia. La resistencia a la microperforación se empleó para establecer la resistencia tanto superficial como en profundidad, aportando datos sobre la efectividad y penetración del producto aplicado. Para ello se empleó el equipo de Sistema de Medida de Resistencia a la Perforación (Drilling Resistance Measurement System), modelo DRMS Cordless fabricado por Sint Technology. La operación se controló mediante el software DRMS Cordless, donde se registró la posición del taladro con un intervalo de 0,1 mm y la correspondiente fuerza de perforación (N). Se realizaron un total de 3 medidas por muestra. Se llevaron a cabo

pruebas previas para determinar las condiciones óptimas de ensayo (velocidad de penetración 5 mm/min, velocidad de rotación de 600 rpm hasta 25 mm de profundidad y 5 mm de diámetro de broca).

El comportamiento hídrico se estudió a través del ensayo de absorción de agua por capilaridad UNE-EN 15801:2010 (Aenor, 2010) para determinar los cambios producidos en la cantidad de agua absorbida y en el coeficiente capilar. Las unidades de medida empleadas fueron  $g/(m^2s^{1/2})$  en vez de  $kg/(m^2s^{1/2})$ . Este tipo de ensayos de medición de absorción de agua y modificaciones en el comportamiento hídrico pueden realizarse in situ mediante esponjas de contacto o mediante el método de la pipeta.

La espectrofotometría se realizó con un espectrofotómetro ColorEye® XTH y el software Color IQC de X-Rite usando el espacio cromático CieLab para medir las variaciones cromáticas producidas tras la aplicación del producto. Para ello se siguió la norma UNE-EN 15886:2011 (Aenor 2011), el iluminante utilizado fue el D65 y el observador estándar de 10°. Los parámetros estudiados fueron luminosidad ( $L^*$ ), coordenada cromática  $a^*$  (indica la posición entre el rojo y el verde), coordenada cromática  $b^*$  (indica la posición entre el amarillo y el azul) y la diferencia total del color calculada a través de la fórmula  $\Delta E^* = ((\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2)^{1/2}$  (Commission Internationale de l'Eclairage (CIE), 1986).

## Resultados y discusión

### —Propiedades mecánicas

#### •Velocidad de propagación de ultrasonidos

Las variaciones de la velocidad de propagación de ultrasonidos ( $\Delta V_p\%$ ) debidos a la aplicación del producto pueden observarse en la tabla 2. En todas las muestras se produce un aumento de  $V_p$  tras la aplicación del consolidante. Este aumento se debe al incremento de la densidad de la roca debido a una de la porosidad como consecuencia del relleno de los poros por el producto consolidante cohesionando la roca disgregada y aportando resistencia (Montoto 1996; Zornoza-Indart y López-Arce 2016).

El incremento de  $V_p$  en las muestras tratadas con spray y brocha es muy similar ( $20,2 \pm 2,5\%$  y  $19,4 \pm 6,9\%$  respectivamente). En investigaciones llevadas a cabo por otros autores el incremento de  $V_p$  no es tan elevado (Zornoza *et al.* 2018; Zornoza-Indart y López Arce 2016), por lo tanto, se observa que el producto aplicado mediante spray y brocha ha penetrado y no ha consolidado las muestras únicamente de forma superficial. Esta penetración del producto puede deberse al alto grado de deterioro del sustrato y a la porosidad del material, presentando poros capilares (macroporos entre 3  $\mu$ m - 80  $\mu$ m) que favorecen la introducción del producto en la estructura interna del sustrato (Martínez y Blanco, 2011) quedando patente la

**Tabla 2.-** Velocidad de propagación de ultrasonidos (Vp) en las tres direcciones espaciales (X, Y y Z) y la variación de Vp antes y después tras 15 días de la aplicación del tratamiento de consolidación con nanopartículas de SiO<sub>2</sub>.

Muestra	Método de aplicación	Vp media en los tres ejes (m/s)			
		Antes	Después	ΔVp (%)	Media ΔVp (%)
S1	Espray	1625 ±525,8	1958 ±567,9	20,5	20,2 ± 2,5
S2		1603,7 ±110,3	1965,7 ± 116,8	22,6	
S3		1753 ±238,9	2062 ±216,4	17,6	
B1	Brocha	1904,3 ± 142,8	2206 ±136,9	15,8	19,4 ± 6,9
B2		1853,3 ±201,5	2130,3 ±267,7	14,9	
B3		1894 ±184,7	2411 ±109,5	27,3	
G1	Perforación y goteo	1825 ±232,8	2239 ±218,9	22,7	30,2 ± 6,9
G2		1585,3 ±247,7	2083,3 ±126,5	31,4	
G3		1371,7 ± 328,6	1870,7 ±195,6	36,4	



**Figura 3.-** Detalle de la acumulación de producto en la muestra tratada con brocha (53,2 x).

del mismo. El producto se ha repartido de forma más homogénea en la estructura interna del material pétreo, expandiéndose hasta las caras laterales de las muestras. Además, el mayor incremento de Vp puede deberse a la acción más efectiva del consolidante por la evaporación más lenta del agua, manteniéndose más tiempo dentro de la estructura porosa de la roca permitiendo que fluya por el interior del sistema poroso. Por el contrario, los métodos de brocha y espray se aplican sobre la superficie de las muestras, que al estar en contacto directo con el ambiente hacen que el disolvente se evapore más rápido, quedando en ocasiones acumulaciones del producto [figura 3].

relevancia de las propiedades petrofísicas propias del sustrato para la eficacia de los tratamientos.

Las muestras tratadas mediante perforación y goteo sufren el mayor incremento de Vp (30,2±6,9%). Este mayor incremento se debe a que el producto ha consolidado internamente el material pétreo al aplicarlo en el núcleo

#### •Test de adhesión superficial

Los resultados del test de adhesión superficial [tabla 3] muestran una disminución significativa en el material liberado, conllevando por tanto una alta eficacia consolidante superficial. La disminución del material liberado es mayor en la aplicación mediante brocha (-97,2%), seguida de la aplicación con espray (-85,3%), y la aplicación mediante perforación y goteo (-60%).

**Tabla 3.-** Material liberado (mg) en el test de adhesión superficial en las muestras control y las muestras tras 15 días de aplicación del tratamiento de consolidación con nanopartículas de SiO<sub>2</sub>.

Secuencia del Test	Material desprendido (mg)											
	Muestras control		Espray			Brocha			Perforación y goteo			
	C1	C2	S1	S2	S3	B1	B2	B3	G1	G2	G3	
1	1,16	0,56	0,37	0,23	0,08	0,05	0,04	0,06	0,41	0,27	0,20	
2	0,78	0,66	0,14	0,10	0,04	0,02	0,03	0,03	0,38	0,22	0,22	
3	0,72	0,41	0,09	0,02	0,05	0,03	0,03	0,01	0,32	0,29	0,09	
4	0,68	0,48	0,06	0,05	0,03	0,03	0,01	0,01	0,32	0,16	0,14	
5	0,74	0,41	0,19	0,08	0,01	0,02	0,01	0,00	0,24	0,34	0,17	
6	0,38	0,32	0,08	0,03	0,01	0,00	0,00	0,00	0,32	0,14	0,08	
7	0,27	0,37	0,06	0,06	0,00	0,00	0,00	0,00	0,10	0,13	0,12	
8	0,29	0,19	0,09	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00	0,19	0,09	0,09	
9	0,19	0,30	0,06	0,05	0,00	0,00	0,00	0,00	0,08	0,06	0,04	
10	0,18	0,17	0,03	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00	0,11	0,09	0,10	
Total del material liberado (mg)	5,39	3,87	1,15	0,66	0,24	0,15	0,12	0,11	2,48	1,80	1,26	
Media del material liberado (mg)	4,63 ±1,08		0,68 ± 0,46			0,13 ± 0,02			1,85 ± 0,61			
Disminución del Material liberado (%)			-85,3			-97,2			-60			

Los resultados muestran por tanto que en la aplicación con espray y brocha la disminución del material liberado es significativa y muy superior al caso de la perforación y goteo. Sin embargo, cuando se aplica el producto con brocha o espray, la superficie del sustrato se satura con facilidad con poca cantidad de producto, lo que genera capas o costras superficiales del producto que podrían incrementar la resistencia superficial dañina y generar deterioros diferenciales [figura 3], aunque, teniendo en cuenta su aplicación in situ y según el caso, esto puede suponer aspectos positivos ya que la consolidación superficial es esencial para no generar zonas débiles (Fort 2009).

En el método de aplicación de perforación y goteo, aunque la cantidad de material liberado se reduce (-60%) la cantidad de material liberado es superior debido a que la consolidación se realiza internamente y no sobre la superficie del sustrato, como se muestra en los resultados de ultrasonidos.

#### •Resistencia a la microperforación

Los resultados de la resistencia a la microperforación tras 15 días de la aplicación de las nanopartículas de sílice se muestran en la tabla 4. Entre las muestras tratadas y sin tratar se observa un aumento en la heterogeneidad (visible en el aumento de las desviaciones estándar) posiblemente derivada de una distribución no homogénea del producto aumentando la dureza en algunas zonas, pero no en la totalidad del material pétreo. En los tres métodos de aplicación se ha producido un incremento de la resistencia a la microperforación, lo que supone que el producto consolidante ha penetrado en la matriz porosa del sustrato pétreo mejorando las propiedades mecánicas.

El método de aplicación con espray incrementa la dureza hasta un 47% lo que supone una mayor penetración del producto mediante este método en comparación con la aplicación a brocha (21%), pudiendo estar la diferencia en que en el caso de la brocha la superficie se satura con más facilidad por la fricción de la herramienta removiendo los componentes de la superficie dificultando la penetración y generando acumulaciones de producto, quedando el

producto en superficie lo que coincide con los resultados del test de adhesión superficial y la acumulación de producto en la cara tratada. Se ha de tener en cuenta que si la superficie del material pétreo a tratar está descohesionada la aplicación mediante pincel puede causar deterioros en la superficie al movilizar los granos descohesionados (Villegas *et al.* 2003), con el riesgo de ocluir la superficie del sustrato imposibilitando la penetración del consolidante (Ziegenbalg *et al.* 2018). Tanto es así que, para consolidar superficies muy deterioradas, Baglioni *et al.* (2015) aconsejan el empleo de papel Japón entre el sustrato y el pincel para evitar la movilización, acumulación y pérdida de partículas de la superficie.

El método de aplicación mediante perforación y goteo muestra los mayores valores de resistencia a la microperforación (54%). Relacionando los datos con los obtenidos en la velocidad de propagación de ultrasonidos, el consolidante al aplicarse desde el núcleo de la muestra se expande homogéneamente dentro de la matriz porosa de la muestra llegando hasta las caras laterales, por lo que la dureza aumenta en su conjunto y no sólo de forma superficial como el caso de la brocha.

#### — Comportamiento hídrico

En todas las muestras se produce un descenso de la cantidad de agua absorbida tras la aplicación del producto consolidante [tabla 5] producida por una reducción de la porosidad interna. Sin embargo, estas reducciones son leves (-3,91±0,47, -5,7±0,95 y -0,34±0,37) y la cinética de absorción no se modifica [figura 4].

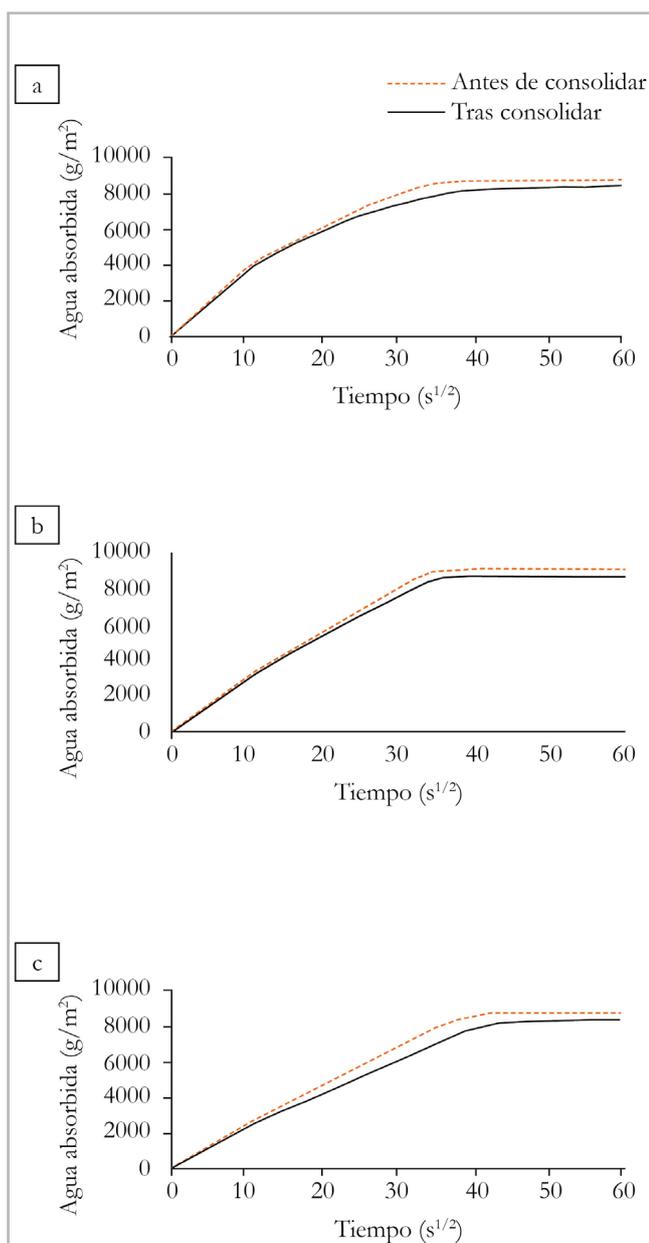
En los tres métodos de aplicación se produce una disminución en el coeficiente de absorción capilar [tabla 5], que es semejante en las muestras tratadas mediante brocha y perforación y goteo (-7±3,51 y -6,98±0,88 respectivamente) y menor en el caso del espray (-5,48±0,56). Esta disminución se traduce en que las muestras absorben agua más lentamente, lo que podría deberse a que las nanopartículas de sílice forman una red microporosa en el interior del sustrato pétreo que dificulta el transporte capilar ralentizando su absorción (Martínez y Blanco 2011; Buj y Gisbert 2007). Sin embargo, es un cambio muy leve

**Tabla 4.-** Valores (Fuerza, N) y variación ( $\Delta$ ) de la resistencia a la microperforación de las muestras pétreas antes y tras 15 días de la aplicación del tratamiento de consolidación con nanopartículas de  $\text{SiO}_2$ .

Muestra	Método de aplicación	Fuerza (N)	$\Delta$ (%)
Control	-	6,18±0,55	-
S3	Espray	9,1±2,15	47
B3	Brocha	7,47±2,35	21
G3	Perforación y Goteo	9,5±2,55	54

**Tabla 5.-** Valores y variación ( $\Delta$ ) de la absorción de agua por capilaridad de las muestras pétreas antes y tras 15 días de la aplicación del tratamiento de consolidación con nanopartículas de SiO<sub>2</sub>.

Muestra	Método de aplicación	Absorción total de agua por capilaridad (g)				Coeficiente capilar (g/(m <sup>2</sup> s <sup>0,5</sup> ))			
		Antes	Después	$\Delta$ (%)	Media (%)	Antes	Después	$\Delta$ (%)	Media (%)
S1	Espray	21,8	21	-3,7	-3,91±0,47	376,26	357,99	-4,86	-5,48 ±0,56
S2		24,7	23,6	-4,5		325,11	306,85	-5,62	
S3		22,2	21,4	-3,6		306,85	288,58	-5,95	
B1	Brocha	21,7	20,7	-4,6	-5,7±0,95	288,58	277,63	-3,79	-7±3,51
B2		23,5	22	-6,4		339,73	317,81	-6,45	
B3		21,3	20	-6,1		339,73	303,2	-10,75	
G1	Perforación y Goteo	20,6	19,9	-3,4	-3,74±0,37	233,79	219,18	-6,25	-6,98 ±0,88
G2		21,8	20,9	-4,1		325,11	303,2	-6,74	
G3		24,3	23,4	-3,7		321,46	295,89	-7,95	



**Figura 4.-** Resultados del ensayo de absorción capilar antes y tras 15 días del tratamiento de consolidación con nanopartículas de SiO<sub>2</sub>. (a) método de aplicación con espray -S1; (b) método de aplicación con brocha-B1; (c) método de aplicación por perforación y goteo-G1.

comparándolo con otros estudios en los que se analizan los cambios producidos en el comportamiento hídrico tras la aplicación de silicatos de etilo en los que se observó una reducción en el coeficiente de capilaridad en torno al -45±11% obstruyendo la porosidad y creando zonas diferenciales entre la zona tratada y sin tratar (Zornoza-Indart *et al.* 2016), lo que supone importantes cambios en la circulación del agua a través del sistema poroso de la piedra, que implica una reducción de la permeabilidad al vapor de agua y una posible acumulación de agua en el interior del sistema poroso (Fort 2011).

— *Espectrofotometría*

Los cambios en los parámetros cromáticos sufridos por las muestras debidos a la aplicación del producto consolidante pueden observarse en la tabla 6. En todos los casos se producen variaciones en los parámetros cromáticos y, a pesar de que siguen la misma tendencia en los tres métodos de aplicación, los cambios producidos son mayores en el caso de la aplicación del producto mediante perforación y goteo.

En todas las muestras tratadas con espray, brocha y perforación y goteo, la luminosidad ( $\Delta L^*$ ) se reduce oscureciendo la superficie del sustrato (-5,93±1,74; -5,56±0,29; y -8,44±0,62 respectivamente). El parámetro a\* no experimenta variaciones significativas en ningún caso, mientras que el parámetro b\* aumenta en el caso del espray y la perforación y goteo (3,49±1,67 y 2,78±0,34 respectivamente), lo que significa que el color de la superficie tiende al amarillo. Estas variaciones implican una diferencia de color total ( $\Delta E^*$ ) de 7,26±1,72 en el caso del espray, 5,63±0,33 en el caso de la brocha y 9,1±0,7 en el caso de la perforación y goteo; por lo tanto, son visibles a simple vista, ya que  $\Delta E^*$  es superior a 5 (NORMAL 20/85, 1996) o superior a 3 según otros autores (Delgado Rodriguez y Grossi 2007; Benavente *et al.* 2003). Esto significa una posible incompatibilidad en cuanto a los criterios que debe seguir un producto consolidante utilizado en la restauración del patrimonio arquitectónico, ya que la piedra no debe sufrir cambios de color o brillo a causa de un tratamiento (VV.AA. 2013; Villegas *et al.* 2003).

**Tabla 6.-** Variaciones ( $\Delta$ ) en los parámetros cromáticos (parámetros  $\Delta L^*$ ,  $\Delta a^*$ ,  $\Delta b^*$  y  $\Delta E^*$ ) de las muestras tras 15 días de la aplicación del tratamiento de consolidación con nanopartículas de  $\text{SiO}_2$ .

Muestra	Método de aplicación	$\Delta L^*$	$\Delta$ Medio	$\Delta a^*$	$\Delta$ Medio	$\Delta b^*$	$\Delta$ Medio	$\Delta E^*$	$\Delta$ Medio
S1	Espray	-6,4		2,29		5,27		8,6	
S2		-4,01	$-5,93 \pm 1,74$	1,41	$1,83 \pm 0,44$	3,22	$3,49 \pm 1,67$	5,33	$7,26 \pm 1,72$
S3		-7,39		1,79		1,97		7,85	
B1	Brocha	-5,76		0,83		0,68		5,86	
B2		*	$-5,56 \pm 0,29$	*	$0,71 \pm 0,17$	*	$0,46 \pm 0,32$	*	$5,63 \pm 0,33$
B3		-5,35		0,59		0,24		5,39	
G1	Perforación y Goteo	-9,16		2,16		3,06		9,9	
G2		-8,08	$-8,44 \pm 0,62$	1,96	$1,96 \pm 0,2$	2,87	$2,78 \pm 0,34$	8,8	$9,1 \pm 0,7$
G3		-8,08		1,75		2,4		8,6	

Al producirse cambios cromáticos perceptibles al ojo humano, adquiere relevancia el factor de la uniformidad del cambio cromático producido a la hora de aplicar el producto in situ. Los métodos de aplicación con espray y brocha, aunque han producido un cambio de color uniforme, se ha de tener en cuenta que se han aplicado de forma horizontal en las muestras y que, en el caso de su aplicación in situ la verticalidad juega un papel importante a la hora de consolidar, ya que, el producto debido a su baja viscosidad y a la gravedad tiende a desplazarse hacia abajo dificultando su control pudiendo generar diferencias en la cantidad de producto aplicado y grado de absorción pudiendo producir un cambio de color no uniforme en la superficie tratada. En el caso del método de aplicación por perforación y goteo el cambio cromático producido no es homogéneo, sino que el producto consolida desde la zona central hacia las esquinas generando un cambio cromático circular difícilmente corregible [figura 5].

**Figura 5.-** Aspecto final de la muestra G3 tratada mediante perforación y goteo con nanopartículas de  $\text{SiO}_2$ .

Según el estudio llevado a cabo por La Russa *et al.* (2014), los cambios cromáticos producidos por el Nano Estel pueden variar según la concentración a la que se aplique el producto concluyendo que la concentración que menores cambios produce es la del 20% de residuo seco. Por otro lado, en los estudios llevados a cabo por Lucolano *et al.* (2019) y Zornoza-Indart *et al.* (2016), donde diluyeron el producto a una concentración de 15% de residuo seco, la aplicación del producto sobre diferentes sustratos pétreos no provocó variaciones cromáticas detectables al ojo humano ( $\Delta E^* < 3$ ). En este estudio el producto se ha diluido en 3 partes de agua, llevando el residuo seco a una concentración de 3,75%, obteniendo valores de  $\Delta E^*$  mayores a 5 en los tres métodos de aplicación. El cambio cromático superior producido en las muestras tratadas mediante perforación y goteo ( $\Delta E^* 9,1 \pm 0,7$ ) podría relacionarse con las propiedades intrínsecas del material pétreo y su estado de descohesión, que provocarían cambios cromáticos mayores que en los otros dos métodos de aplicación (brocha y espray). La aplicación del producto desde la parte interna del material pétreo hacia las partes externas, provocaría un transporte hacia las zonas exteriores de elementos disgregados con el consiguiente cambio cromático en la superficie [figura 5].

### Conclusiones

Los resultados del estudio de la eficacia consolidante del producto mediante el empleo de técnicas de análisis portátiles no destructivas o microdestructivas, pone de manifiesto la posibilidad de realizar estudios sobre la eficacia e idoneidad de los tratamientos y productos de conservación-restauración mediante este tipo de técnicas que pueden utilizarse de una forma sencilla in situ pudiéndose emplear en las obras de restauración arquitectónica permitiendo realizar estudios previos in situ para determinar los tratamientos y productos más adecuados en cada caso.

Los resultados obtenidos demuestran que el método de aplicación influye en la efectividad del producto

consolidante basado en nanopartículas de sílice, por lo tanto, su selección es determinante a la hora de realizar tratamientos de consolidación y estos deben de ser escogidos según el estado de conservación del material pétreo (deterioro superficial, interno o ambos).

En los tres métodos de aplicación se observa que su distribución no es homogénea ni abarca toda la muestra pétreo, como puede verse en las diferencias entre los cambios producidos en las zonas internas y en las propiedades superficiales. Esta distribución no homogénea ha de tomarse en consideración ya que puede generar comportamientos diferenciales entre las zonas en las que ha penetrado o se acumula el consolidante y las zonas sin tratar. Sin embargo, en este caso como la reducción en la cantidad de agua absorbida, así como el coeficiente capilar, es un cambio muy leve, no se observan cambios que puedan relacionarse con modificaciones drásticas en la porosidad interna, reduciendo la posibilidad de producirse comportamientos diferenciales.

En el caso de la aplicación del producto mediante spray, este tiene una eficacia elevada en la consolidación superficial, como demuestra el hecho de que la cantidad de material liberado disminuya. Sin embargo, también se observa eficacia consolidante en el interior del material pétreo ya que se produce un aumento de la velocidad de propagación de ultrasonidos y un descenso en la cantidad de agua absorbida lo que suponen un relleno de la porosidad. Esta consolidación interna también se observa en el incremento de las propiedades mecánicas con el aumento de la resistencia a la microperforación.

En el caso de la aplicación del producto mediante brocha la eficacia consolidante se centra en la superficie como puede observarse en la reducción del material liberado. Por lo tanto, este método sería adecuado en el caso de aplicar un tratamiento consolidante en superficies descohesionadas donde el material interno se encuentre en buen estado. En el caso de tener como objetivo la consolidación del material pétreo más allá de su superficie, este método no parece resultar adecuado ya que, es el que menos cambios produce en la parte interna del material (menores aumentos en la velocidad de propagación de ultrasonidos y en la resistencia a la microperforación). Además, comparándolo con el spray, se observa una menor penetración del producto y una mayor acumulación en superficie ya que posiblemente ésta se satura con más facilidad por la fricción de la herramienta removiendo los componentes descohesionados ocluyendo la superficie de las muestras dificultando la penetración.

En el caso de la aplicación del producto mediante el sistema de perforación y goteo, la eficacia consolidante se centra en la parte interna del material. Estos resultados pueden observarse debido a que la disminución del material liberado es mucho menor que en los otros dos casos mientras que, el incremento en las propiedades relacionadas con los aspectos internos del material

(velocidad de propagación del ultrasonidos y resistencia a la microperforación) son los más elevados. Por lo tanto, este método de aplicación es más adecuado para materiales pétreos en los que el deterioro se centre en la zona interna. Sin embargo, se ha de tener en cuenta que este sistema supone la realización de perforaciones en el material pétreo y su posterior relleno mediante morteros, suponiendo una problemática mayor en materiales descohesionados.

Otra cuestión a tener en cuenta es que, en los tres métodos de aplicación, en especial en el método de perforación y goteo, se producen cambios cromáticos visibles a simple vista. Siguiendo los criterios utilizados para evaluar la idoneidad de los tratamientos de conservación, las variaciones producidas se consideran no adecuadas ya que, la aplicación de un tratamiento no debería ser detectado visualmente y afectar significativamente a los parámetros cromáticos del material tratado.

La comparación con otros estudios pone en relevancia la importancia de las propiedades intrínsecas del material, ya que la penetración del producto es elevada comparando los datos con otras investigaciones debido al grado de deterioro del sustrato y a la elevada porosidad del material pétreo.

Por último, cabe mencionar que para la realización del estudio se ha empleado arenisca original extraída de la zona interna de uno de los fustes del claustro, con una notable descohesión, aunque en cualquier caso menor a la existente en las zonas más externas y ornamentales. Esto hace que los resultados obtenidos sean orientativos, debido a la enorme variabilidad del estado de conservación del monumento y la imposibilidad de reproducir este estado en las muestras, por lo que los resultados se centran en poner de relieve la influencia del método de aplicación en la eficacia del producto consolidante. Además, se ha de tener en cuenta también que los resultados obtenidos muestran la eficacia consolidante del producto según el método de aplicación tras su aplicación y que, será necesario realizar ensayos de envejecimiento acelerado para determinar si los cambios producidos aumentan la durabilidad de los materiales pétreos bajo condiciones ambientales agresivas a largo plazo.

### Agradecimientos

Las autoras agradecen a Violeta Romero de la Institución Príncipe de Viana (Gobierno de Navarra), por la donación de uno de los fustes retirados del claustro de la Catedral de Pamplona, Blanca Sagasti de la empresa SAGARTE por el trabajo llevado a cabo en el claustro, Blanca Narbona, Basilio Fernández y Beatriz Arrugaeta del Laboratorio General de la Diputación de Álava por su ayuda en análisis de las muestras y a Gonzalo Diarce y Ane Miren García de la Escuela de Ingeniería de Bilbao por su ayuda en el desarrollo del peeling test.

## Referencias

- AENOR (2005). UNE-EN 14579:2005. *Métodos de ensayo de piedra natural. Determinación de la velocidad de propagación del sonido*. Madrid, España.
- AENOR (2010). UNE-EN 15801:2010. *Conservación del patrimonio cultural. Métodos de ensayo. Determinación de la absorción de agua por capilaridad*. Madrid, España.
- AENOR (2011). UNE-EN 15886:2011. *Conservación del patrimonio cultural. Métodos de ensayo. Medición del color de superficies*. Madrid, España.
- ARBOTANTE (2008). *Estudio del material pétreo y su patología en el claustro y sobreclaustro de la Catedral de Pamplona*. Informe. Departamento de ciencias de la tierra. Universidad de Zaragoza.
- BAGLIONI, P., CHELAZZI, D., GIORGI, R. (2015). *Nanotechnologies in the Conservation of Cultural Heritage. A compendium of materials and techniques*. Springer Netherlands.
- BARAJAS, M., BOSCH, P., MALVAÉZ, C., BARRAGÁN, C., LIMA, E. (2010). "Stabilization of the Tlaltecuhli monolith pigments", *Journal of Archaeological Science*, 37: 2881-2886. <https://doi.org/10.1016/j.jas.2010.06.029>
- BENAVENTE, D., MARTÍNEZ-VERDU, F., BERNABEU, A., VIQUEIRA, V., FORT, R., GARCÍA DEL CURA, M. A., ORDOÑEZ, S. (2003). "Influence of surface roughness on color changes in building stones", *Color Research & Application*, 28: 343-351. <https://doi.org/10.1002/col.10178>
- BRIFFA, S., SINAGRA, E., VELLA, D. (2012). *Teos based consolidants fro maltese globigerina limestone: Effect of hydroxyl conversion treatment*. Paper presented at the 12th International Congress on the Deterioration and Conservation of Stone, New York.
- BUJ, O., GISBERT, J. (2007). "Cuantificación de la porosidad en Areniscas mediante análisis digital de imágenes", *Geoceta*, 41: 35-38.
- C.T.S. ESPAÑA. (2015a) Ficha técnica Estel 1000.
- C.T.S. ESPAÑA. (2015b). Ficha técnica Nano Estel.
- CNR-ICR. (1996). NORMAL 20/85. Interventi conservativi: progettazione esecuzione e valutazione preventiva. Milan (Italy).
- COMMISSION INTERNATIONALE DE L'ECLAIRAGE (CIE). (1986). *Colorimetry*. Vienna, Austria.
- CULTRONE, G., Y MADKOUR, F. (2013). "Evaluation of the effectiveness of treatment products in improving the quality of ceramics used in new and historical buildings", *Journal of Cultural Heritage*, 14: 304-310. <https://doi.org/10.1016/j.culher.2012.08.001>
- DELGADO-RODRIGUES, J., GROSSI, A. (2007). "Indicators and ratings for the compatibility assessment of conservation actions", *Journal of Cultural Heritage*, 8: 32-43. <https://doi.org/10.1016/j.culher.2006.04.007>
- DOEHNE, E., PRICE, C. (2010). *Stone Conservation. An Overview of Current Research*. Los Angeles: The Getty Conservation Institute.
- DRDÁCKÝ, M., LESAK, J., RESCIC, S., SLÍZKOVÁ, Z., TIANO, P., VALACH, J. (2012). "Standardization of peeling tests for assessing the cohesion and consolidation characteristics of historic stone surfaces", *Materials and Structures*, 45: 505-520. <https://doi.org/10.1617/s11527-011-9778-x>
- FERNÁNDEZ-LADREDA, C., MARTÍNEZ, C.J., MARTÍNEZ, J., LACARRA, M.C. (2015). *El arte gótico en Navarra*. Pamplona: Ediciones Gobierno de Navarra.
- FERREIRA, A. P., DELGADO, J. (2008). "Stone consolidation: The role of treatment procedures", *Journal of Cultural Heritage*, 9: 38-53. <https://doi.org/10.1016/j.culher.2007.06.004>
- FERREIRA, A. P., DELGADO, J. (2012). "Consolidation of carbonate stones: Influence of treatment procedures on the strengthening action of consolidants", *Journal of Cultural Heritage*, 13: 154-166.
- FORT, R. (2009). "La piedra natural y su presencia en el patrimonio arquitectónico", *Enseñanzas de las Ciencias de la Tierra*, 17.1: 16-25.
- FORT, R. (2011). "Tratamientos de conservación y restauración de geomateriales: tratamientos de consolidación e hidrofugación". En *La conservación de los geomateriales utilizados en el patrimonio*. Madrid: Programa Geomateriales, 125-132.
- GHENO, G., BADETTI, E., BRUNELLI, A., GANZERLA, R., MARCOMINI, A. (2018). "Consolidation of Vicenza, Arenaria and Istria stones: A comparison between nano-based products and acrylate derivatives", *Journal of Cultural Heritage*, 32: 44-52. <https://doi.org/10.1016/j.culher.2018.02.013>
- GIRGINOVA, P. I., GALACHO, C., VEIGA, R., SANTOS SILVA, A., CANDEIAS, A. (2018). "Inorganic Nanomaterials for Restoration of Cultural Heritage: Synthesis Approaches towards Nanoconsolidants for Stone and Wall Paintings", *ChemSusChem*, 11: 4168-4182. <https://doi.org/10.1002/cssc.201801982>
- IUCOLANO, F., COLELLA, A., LIGUORI, B., CALCATERRA, D. (2019). "Suitability of silica nanoparticles for tuff consolidation", *Construction and Building Materials*, 202: 73-81. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.01.002>
- LA RUSSA, M. F., RUFFOLO, S. A., ROVELLA, N., BELFIORE, C. M., POGLIANI, P., PELOSI, C., MIROCLE, G. (2014). "Cappadocian ignimbrite cave churches: stone degradation and conservation strategies", *Periodico di Mineralogia*, 83: 187-206. <https://doi.org/10.2451/2014PM0011>
- LICHELLI, M., MALAGODI, M., WETHTHIMUNI, M., ZANCHI, C. (2014). "Nanoparticles for conservation of biocalcarene Stone", *Applied Physics A*, 114: 673-683. <https://doi.org/10.1007/s00339-013-7973-z>

- LÓPEZ-ARCE, P., ZORNOZA-INDART, A. (2015). "Carbonation acceleration of calcium hydroxide nanoparticles: induced by yeast fermentation", *Applied Physics A*, 120: 1475-1495. <https://doi.org/10.1007/s00339-015-9341-7>
- LÓPEZ-ARCE, P., GOMEZ-VILLALBA, L. S., PINHO, L., FERNÁNDEZ VALLE, M. E., ÁLVAREZ DE BUERGO, M., FORT, R. (2010). "Influence of porosity and relative humidity on consolidation of dolostone with calcium hydroxide nanoparticles: Effectiveness assessment with non-destructive techniques", *Materials Characterization*, 61: 168-184. <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2009.11.007>
- MARTÍNEZ, S., BLANCO, M.T. (2011). "Caracterización de morteros históricos". En *La conservación de los geomateriales utilizados en el patrimonio*. Madrid: Programa Geomateriales, 55-61.
- MONTOTO, M. (1996). "Técnicas no destructivas aplicadas a la conservación del patrimonio histórico". En *Cuadernos Técnicos: Técnicas de Diagnóstico Aplicadas a la Conservación de los Materiales de Construcción en los Edificios Históricos*. Sevilla: Junta de Andalucía, Conserjería de Cultura, Instituto andaluz del patrimonio histórico, 85-94.
- MOSQUERA, M. J. (2013). "Nuevos productos para restauración y conservación del Patrimonio Cultural RIIPAC", *Revista sobre Patrimonio Cultural: Regulación, Propiedad Intelectual e Industrial*, 2: 153-172.
- MOSQUERA, M. J., DE LOS SANTOS, D. M., MONTES, A., VALDEZ-CASTRO, L. (2008). "New Nanomaterials for Consolidating Stone", *Langmuir*, 24: 2772-2778. <https://doi.org/10.1021/la703652y>
- NAIDU, S., LIU, C., SCHERER, G. W. (2015). "Hydroxyapatite-based consolidant and the acceleration of hydrolysis of silicate-based consolidants", *Journal of Cultural Heritage*, 16: 94-101. <https://doi.org/10.1016/j.culher.2014.01.001>
- POZO-ANTONIO, J.S., OTERO, J., ALONSO, P., I BARBERÀ, X. M. (2019). "Nanolime- and nanosilica-based consolidants applied on heated granite and limestone: Effectiveness and durability", *Construction and Building Materials*, 201: 852-870. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.12.213>
- RODRIGUEZ-NAVARRO, C., RUIZ-AGUDO, E. (2018). "Nanolimes: from synthesis to application", *Pure and Applied Chemistry*, 90: 523-550. <https://doi.org/10.1515/pac-2017-0506>
- SCHERER, G. W., WHEELER, G. (2009). "Silicate Consolidants for Stone", *Key Engineering Materials*, 391: 1-25. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.391.1>
- V.V.A.A. (2013). *Proyecto COREMANS: Criterios de intervención en materiales pétreos*. Madrid, España: Ministerio de Educación, Cultura y Deporte de España.
- VILLEGAS, R., SAMEÑO, M., BAGLIONI, R. (2003). "Tipología de Materiales para Tratamiento". En *Cuadernos Técnicos: Metodología de Diagnóstico y la Evaluación de Tratamientos para la Conservación de los Edificios Históricos*. Granada: IAPH, 168-193.
- WEISS, N., SLAVID, I., WHEELER, G. (2000). *Development and Assessment of Conversion Treatment for Calcareous Stone*. Paper presented at the 9th International Congress on Deterioration and Conservation of Stone, Amsterdam.
- WHEELER, G. (2005). *Alkoxysilanes and the Consolidation of Stone*. Los Angeles: Getty Conservation Institute.
- ZIEGENBALG, G., DRDÁCKÝ, M., DIETZE, C., SCHUCH, D. (2018). *Nanomaterials in architecture and art conservation*. Singapore: Pan Stanford Publishing
- ZORNOZA-INDART, A., LÓPEZ-ARCE, P. (2016). "Silica nanoparticles (SiO<sub>2</sub>): Influence of relative humidity in stone consolidation", *Journal of Cultural Heritage*, 18: 258-270. <https://doi.org/10.1016/j.culher.2015.06.002>
- ZORNOZA-INDART, A., LÓPEZ-ARCE, P., GÓMEZ-VILLALBA, L. S., VARAS, M. J., FORT, R. (2012). *Consolidation of deteriorated carbonate stones with nanoparticles of Ca(OH)<sub>2</sub>*. Paper presented at the 12th International Conference on the deterioration and conservation of stone, New York (EEUU).
- ZORNOZA-INDART, A., LOPEZ-ARCE, P., LEAL, N., SIMÃO, J., ZOGHLAMI, K. (2016). "Consolidation of a Tunisian bioclastic calcarenite: From conventional ethyl silicate products to nanostructured and nanoparticle based consolidants", *Construction and Building Materials*, 116: 188-202. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.04.114>
- ZORNOZA-INDART, A., LÓPEZ-ARCE, P., LÓPEZ-POLÍN, L. (2017). "Durability of traditional and new nanoparticle based consolidating products for the treatment of archaeological stone tools: Chert artifacts from Atapuerca sites (Burgos, Spain)", *Journal of Cultural Heritage*, 24: 9-21. <https://doi.org/10.1016/j.culher.2016.10.019>
- ZORNOZA-INDART, A., LÓPEZ-ARCE, P., ZOGHLAMI, K., LEAL, N., SIMÃO, J. (2018). "Marine Aerosol weathering of Mediterranean calcarenite stone: Durability of ethyl silicate, nano Ca (OH)<sub>2</sub>, nano SiO<sub>2</sub>, and nanostructured consolidating products", *Studies in Conservation*, 64: 73-89. <https://doi.org/10.1080/00393630.2018.1477654>

#### Autor/es



**Ainara Zornoza-Indart**

[ainara.zornoza@ehu.eus](mailto:ainara.zornoza@ehu.eus)

Departamento de Pintura, Facultad de Bellas Artes, Universidad del País Vasco (UPV-EHU)

Doctora en Arquitectura por la UPV/EHU con Premio Extraordinario (2017). Máster en Conservación y Restauración de Bienes Culturales (Universidad Politécnica de Valencia 2009) y Licenciada en Bellas Artes con Premio Extraordinario (Universidad de Barcelona 2008). Desde 2016 imparte docencia a tiempo completo en la Universidad del País Vasco en el Grado de Conservación y Restauración de

Bienes Culturales de la Facultad de Bellas Artes, en el máster de Conservación y Exhibición de Arte Contemporáneo (CYXAC) y el Máster en Rehabilitación, Restauración y Gestión Integral del Patrimonio Construido y de las Construcciones existentes de la Escuela Técnica Superior de Arquitectura. Ha trabajado como restauradora tanto de pintura mural como de materiales arqueológicos en diversas empresas e instituciones, en la gestión de proyectos de investigación en la Oficina de Proyecto Europeos de la Universidad Pública de Navarra y como investigadora en el Instituto de Geociencias del CSIC (departamento de Geomateriales). Ha participado en distintos proyectos de investigación tanto nacionales como internacionales y sus líneas de investigación se centran en la caracterización de materiales pétreos, mecanismos de deterioro, técnicas de análisis no destructivas y aplicación de tratamientos especialmente aquellos basados en nanopartículas.

**Irene Samaniego Jiménez**[irenesama15@gmail.com](mailto:irenesama15@gmail.com)

Graduada en Conservación y Restauración de Bienes Culturales, Universidad del País Vasco (UPV-EHU).

Graduada con Excelencia y Premio Extraordinario en Conservación y Restauración de Bienes Culturales por la Universidad del País Vasco (junio 2019). Ha trabajado en prácticas como restauradora del claustro de la Catedral de Pamplona y otros monumentos de la ciudad con la empresa Sagarte.

Artículo enviado el 04/10/2019

Artículo aceptado el 22/04/2020



<https://doi.org/10.37558/gec.v17i1.698>