

## **VIII. CARACTERIZACIÓN DEL MATERIAL TRATADO**

## VIII.1. INTRODUCCIÓN:

Los productos de tratamiento de la piedra más habituales son de dos tipos: consolidantes e hidrofugantes.

Como “consolidación” se entiende un tratamiento utilizado para mejorar las características de cohesión y de adhesión entre los constituyentes del material lapídeo (Torraca, 1975; Dukes 1972; Gutt, 1973 y Alessandrini, 1976).

Un tratamiento de consolidación debe mejorar la resistencia mecánica del material, sobre todo a la tracción y a la compresión, al mismo tiempo que su estructura interna se modifica haciendo más difícil el acceso de agua y la circulación de las soluciones salinas o ácidas.

En definitiva, el tratamiento de consolidación debe aumentar la resistencia a los procesos de alteración que comportan cambios de volumen en la red porosa del material y que implican esfuerzos mecánicos que afectan a la estructura interna del material (hielo-deshielo, cristalización de sales, ecc.).

Todo consolidante utilizado tiene, en función de su composición química, ciertas características de hidrofugante, lo que se traduce en una disminución de la penetración de agua ya sea en forma líquida o en forma de vapor. Por esta razón los procesos físicos y las reacciones químicas que se desarrollan debido a la presencia de agua tienen una menor incidencia (Lazzarini, 1986).

Aunque sea posible obtener mediante la utilización de un único producto una doble acción, consolidante e hidrofugante, hay que señalar que el objetivo de la consolidación es bien distinto al de un tratamiento de protección (Rossi-Doria, 1985). Estas diferencias tienen importancia no solamente teórica sino también práctica, sobretodo en orden a la evaluación y elección de productos a aplicar.

Un material lapídeo expuesto a la atmósfera se deteriora más en su superficie que en sus partes más internas. Este deterioro puede ir acompañado de una formación de costras superficiales duras y poco porosas. Las zonas más internas apenas están afectadas por la alteración y mantienen una porosidad inferior a la que presenta la zona que se encuentra inmediatamente por debajo de las costras.

El tratamiento ideal de consolidación debe crear un límite progresivo dentro del material, de tal manera que se produzca un reparto gradual del producto dentro de la roca, pasando gradualmente de una zona muy rica a una zona donde el producto está prácticamente ausente. De este modo se evita un cambio brusco en las características de la piedra que puede

provocar en muchos casos un desprendimiento de la capa tratada. Por este motivo, se considera que cuanto más penetre el producto más eficaz resultará el tratamiento (Gutt, 1973; Warnes, 1928; Arnold et al., 1976; Munnikendam, 1967; Price, 1975; Torraca, 1975)

Hay que resaltar que es muy difícil controlar la distribución del consolidante en el interior de la piedra del monumento. Además, el análisis posterior de dicha distribución es en la práctica difícilmente realizable mediante métodos no destructivos. Este control si que es posible en el caso de probetas de laboratorio aunque los resultados no son del todo extrapolables.

Un consolidante puede rellenar, de forma más o menos completa, el espacio poroso. Teóricamente se podría obtener una fuerte reducción de la porosidad de manera que impidiera el desarrollo de todos los procesos de alteración que puedan tener lugar en el interior de la red porosa. En la práctica, en cambio, difícilmente se puede tener la seguridad de haber tratado homogéneamente todo el volumen de la piedra. En el caso de una aplicación no homogénea habrá una mayor penetración de agua en la zona que ha quedado más porosa sin posibilidad de evaporar a través de la capa tratada, esta reducción de la permeabilidad al vapor, puede crear tensiones en el interior del material con el peligro de formación de fracturas y desprendimientos. Por esta razón, actualmente, los consolidantes preferidos son los que reducen solo parcialmente la porosidad, disminuyendo la penetración del agua líquida y dejando el material tratado suficientemente permeable al vapor de agua.

Una propiedad muy importante que deben tener los consolidantes es la ausencia total de productos secundarios que puede generarse por interacciones entre el material y el producto, como por ejemplo las sales solubles que se forman por hidrólisis. Tales productos pueden perjudicar con el tiempo el tratamiento conservativo. Finalmente hay que hacer énfasis sobre el problema de la reversibilidad y, dejando al margen la eficacia del producto, siempre será preferible usar un producto reversible, es decir soluble en cualquier solvente que permita su extracción del interior de la piedra.

En el caso de los consolidantes que generan productos nocivos como consecuencia de su envejecimiento hay que tener en cuenta que estos productos pueden acelerar los fenómenos de alteración. Por tanto la reversibilidad en este caso es una característica importante que siempre permite efectuar un nuevo tratamiento. La reversibilidad se vuelve imprescindible en el caso de la limpieza de una zona muy deteriorada que requiera una preconsolidación.

En el caso de la consolidación el éxito de un tratamiento depende no solamente del producto que se utiliza sino también del modo de aplicación del mismo, así como de las características intrínsecas y del estado de conservación del material a tratar.

Teniendo en cuenta todas las consideraciones anteriormente expuestas podemos afirmar que un buen tratamiento debe tener las siguientes características:

- ser compatible con el tipo de piedra.
- tener una buena adhesión.
- penetrar como mínimo 25 mm (Price, 1975), sobretodo si se con hidrofugantes (Young, 1999).
- tener una baja viscosidad (Munnikendam, 1967 y 1973), una moderada tensión superficial (Munnikendam, 1970), un bajo peso molecular y una baja reactividad en las primeras horas después de la aplicación (Sasse et al., 1993). Estos factores favorecen la penetración del tratamiento dentro de la roca aunque un material con un muy bajo peso molecular puede retroceder hacia la superficie al evaporarse el disolvente.
- resistir todo el intervalo de variación térmica que se pueden dar en las superficies de la piedra.
- no cerrar la porosidad o reducir de una manera significativa el transporte de humedad en la roca.
- no alterar la porosidad y especialmente no debe aumentar el porcentaje de poros pequeños ya que aumenta la vulnerabilidad de la roca al deterioro por acción de sales o del hielo-deshielo (Dukes, 1973; Garston, 1975; Hudec, 1978)
- no modificar de una manera significativa las propiedades físicas de la piedra alterada cuando está aplicado sobre la misma (Esbert y Alonso, 1995; Villegas et al., 1991 Rivas et al., 1998; Marcos, 1992)
- no causar cambios en el color (Biscontin et al., 1976).
- no ser vulnerable a las sales, las lluvias ácidas, los gases y los microorganismos.
- no formar productos secundarios nocivos para la piedra. Muchos consolidantes inorgánicos se forman como resultado de la reacción entre dos compuestos (Torraca, 1975; Warner, 1926; Marsh, 1926). Además del precipitado, si se forma una sal soluble como producto secundario, esta puede recristalizar formando eflorescencias en la superficie de la roca tratada.
- debe alterarse de manera similar a la de la piedra sana.
- contener una pequeña cantidad de disolvente (por razones ecológicas) (Young, 1999).
- no rebajar de manera significativa la permeabilidad al vapor del material (Borselli, 1990; Dell'Agli et al., 2000).

### VIII.1.1. MÉTODOS DE APLICACIÓN DEL PRODUCTO:

- La elección del método de aplicación del producto se hace de manera que obtengamos una mejor penetrabilidad en el material, ya que es una característica fundamental que condiciona la eficacia del producto. Esta penetrabilidad está influenciada, a parte de por las características del consolidante, por el modo de aplicación del producto, el tipo de solvente, el tiempo de contacto, la humedad relativa y la presión y temperatura bajo las que se hizo el trabajo (Acarrado et al., 1981)

- Existen diferentes metodologías para la aplicación del producto que varía para objetos pequeños, que pueden ser tratados en el laboratorio, o bien para obras de gran tamaño o bienes inmuebles que requieren, lógicamente, un tratamiento “in situ”. Los métodos de aplicación de producto “in situ” son dos:

- Con pincel.
- Con vaporizador.

Estos dos métodos no consiguen una buena penetrabilidad ya que no mantienen en contacto la solución y el material durante largo tiempo. Es por ello que es aconsejable utilizar soluciones muy diluidas para mejorar el grado de penetración del producto.

Los métodos de aplicación en laboratorio son más diversos y más eficaces:

Tratamiento por capilaridad hasta inmersión completa.

Inmersión completa a presión y a temperatura ambientales.

Inmersión completa al vacío.

Existen métodos para mejorar la penetrabilidad del producto sin afectar a su polimerización y a sus prestaciones. Por ejemplo, en el caso de la aplicación con pincel de un consolidante orgánico se puede vaporizar por aspersion, previamente, el solvente puro sobre la superficie del material (Hempel y Moncriefe, 1971). Con este método se puede facilitar la penetración posterior del consolidante al darse un fenómeno de difusión osmótica en la roca a través de la red capilar, ya que en el exterior hay una concentración más elevada que en el interior donde hay solvente puro. El método de vaporización por aspersion se ha mejorado mediante la aplicación en un espacio resistente a la acción del solvente y con continuas pulverizaciones de la solución durante varios días hasta que no pueda absorber más producto. También un ligero calentamiento del objeto facilita la difusión del consolidante hacia el interior de la roca.

## VIII.1.2. PRODUCTOS UTILIZADOS EN CONSOLIDACIÓN Y HIDROFUGACIÓN:

### INORGÁNICOS

Sustancias de naturaleza inorgánica que por reacción química precipitan un compuesto también inorgánico en el sistema poroso de un material pétreo, mortero o cerámico, el cual aglutina las partículas o componentes minerales realizando una función cementante. Este compuesto puede tener tanto naturaleza amorfa como cristalina. La reacción química puede realizarse entre los componentes aplicados, o entre estos y los componentes del material que se quiere consolidar. Su naturaleza puede ser muy diversa, ya sea de carbonatación aérea, hidratación, hidrólisis, neutralización alcalina, etc.

- Tratamientos a la cal y derivados: Agua de cal.
- Hidróxidos de bario.
- Aluminatos alcalinos.
- Silicatos alcalinos.
- Fluorosilicatos.

### - ORGÁNICOS

Compuestos de naturaleza orgánica que precipitan una fase aglutinante o cementante compuesta por un polímero orgánico en el sistema poroso de los materiales citados.

- Organosilícicos.
- Resinas fluoradas
- Resinas vinílicas
- Resinas acrílicas
- Resinas de poliuretano.
- Resinas epoxi

Tanto el silicio como el flúor forman compuestos productos con ambas propiedades. Históricamente se han aplicado como sales alcalinas o en medio alcalino. Posteriormente, con el desarrollo de la química industrial de los polímeros, se sintetizaron compuestos de naturaleza mixta. Estos productos precipitan geles vítreos inorgánicos como sílice o bien polímeros de composición mixta.

### **VIII.1.2.1. Consolidantes inorgánicos:**

Los consolidantes inorgánicos fueron utilizados ampliamente durante el siglo XIX pero actualmente sólo se utilizan ocasionalmente.

El mecanismo de la consolidación mediante productos inorgánicos consiste en la precipitación química dentro del espacio poroso de un nuevo producto, débilmente soluble, generado por la reacción del consolidante con algún componente del material, con el CO<sub>2</sub> atmosférico o con el agua. Estos productos gracias a su afinidad con el material lapídeo se adhieren perfectamente a las paredes de los capilares, reduciendo el espacio vacío y creando puntos de conexión entre dichas paredes. En definitiva, intentan hacer la función de un cemento mineral inexistente en origen o perdido por la alteración. La mejora de las propiedades mecánicas de la roca depende, en este caso, de la abundancia de enlaces o puntos de anclaje que se establecen entre el compuesto precipitado y los componentes del material lapídeo (Lazzarini, 1986). Generalmente esta mejoría es inferior a la obtenida con consolidantes orgánicos, sobre todo para aquellas propiedades que se relacionan con el comportamiento mecánico, ya que los productos inorgánicos son más frágiles y menos elásticos.

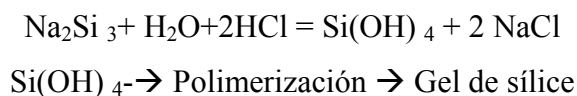
En la consolidación del material pétreo con productos inorgánicos no siempre se han obtenido resultados. En muchos casos han acelerado el proceso de alteración (Laurie y Rankan, 1918; March, 1926; Warnes, 1926). Algunas de las razones dadas para explicar el bajo rendimiento de los consolidantes inorgánicos son su facilidad para producir costras superficiales duras (Warnes, 1926; Torraca, 1976; Heaton, 1921), la formación de sales solubles como producto secundario (Torraca, 1975; Warnes, 1926; Torraca et al., 1976; Lehman, 1970; Knopman, 1975), el crecimiento disruptivo e incontrolado de los cristales formados (March, 1926) y la escasa capacidad para unir las partículas entre ellos (Washington, 1976; Laurie, 1922). Se puede concluir que el principal problema de los consolidantes inorgánicos es la formación de una capa dura en la superficie por su baja penetrabilidad que, en la mayoría de los casos, es debida a la precipitación rápida del compuesto aplicado.

#### **VIII.1.2.1.1. Consolidantes silícicos:**

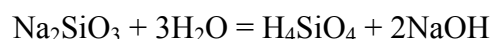
##### ***VIII.1.2.1.1.1. Silicatos alcalinos, silicatos de sodio y potasio.***

Este tratamiento conocido desde mediados del siglo XIX como “silicatización” consiste en aplicar una sal alcalina del ácido silícico disuelta en agua acidulada, generalmente

con ácido clorhídrico, que precipita un gel vítreo y transparente de sílice junto con otras sales, las cuales generan a medio plazo mecanismos de deterioro.



En el caso de los silicatos de sodio o potasio, la hidrólisis produce, además del gel de sílice, hidróxidos de acuerdo con la siguiente reacción:

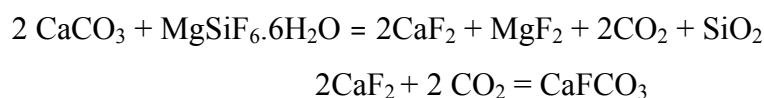


Este producto secundario (NaOH) puede reaccionar con el CO<sub>2</sub> o el SO<sub>3</sub> para dar lugar a sales solubles (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) muy nocivas para el material consolidado. El hidróxido de sodio puede reaccionar también con los componentes de la roca, acelerando así el proceso de alteración (Warner, 1926).

Dado los problemas generados por este tipo de consolidantes y concretamente los alcali-silicatos, desde los años 70 su uso se encuentra muy restringido (Riederer, 1976) y casi no se utilizan actualmente.

#### ***VIII.1.2.1.1.2. Los fluosilicatos:***

Las sales más utilizadas son las de magnesio y de zinc. Se usan como consolidante por cuanto liberan silicio. En el caso concreto de rocas carbonatadas se forma además un fluoruro de calcio y posteriormente un fluorocarbonato de calcio.



Los fluosilicatos han sido calificados como consolidantes no efectivos dado el daño que hacen a la roca (Stambolou, 1970; Heaton, 1921; Shore, 1957; Penkala, 1964). Además de los cambios provocados en el color, el estado de conservación de algunos monumentos tratados con estos productos en Italia no se considera satisfactorio (Franchi et al., 1978) lo que ha reducido considerablemente su uso.

El defecto de este tipo de consolidantes es su baja penetrabilidad debido a la precipitación rápida de productos insolubles y a la evolución del CO<sub>2</sub> que genera la formación



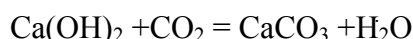
del fluorocarbonato. Todos estos minerales precipitados hacen que penetre una nueva solución consolidante. Esta baja penetración puede provocar también la formación de una capa dura y compacta fácilmente desprendible por encima de un material no consolidado.

#### **VIII.1.2.1.2. hidróxidos alcalinos:**

##### ***VIII.1.2.1.2.1. Cal y bicarbonato de calcio:***

El carbonato de calcio se puede obtener de dos maneras:

- Por carbonatación con el CO<sub>2</sub> según la reacción:



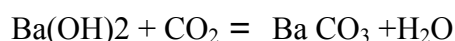
- Por decarbonatación y deshidratación del bicarbonato de calcio según la reacción:



El carbonato de calcio formado como fase cementante artificial es susceptible a los procesos de deterioro de forma similar a las rocas calcáreas (ataques ácidos, etc.).

##### ***VIII.1.2.1.2.2. Hidróxido de bario:***

El hidróxido de bario reacciona con el CO<sub>2</sub> para formar el carbonato de bario, muy poco soluble en agua, según la reacción siguiente:

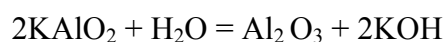


Debido a su bajo poder de penetración ha generado muchos problemas de exfoliación y desplazación de la capa tratada (Heaton, 1921; Marsh, 1926; Schnabel, 1992).

Lewin, atribuye el su mal comportamiento con las calizas y el mármol al secado rápido de la solución del hidróxido de bario, que genera la formación de un polvo de carbonato de bario (Ba CO<sub>3</sub>) que rellena los poros sin ningún efecto consolidante.

##### ***VIII.1.2.1.2.3. Aluminato de potasio:***

La acción consolidante del aluminato de potasio es debida a la formación del óxido de aluminio como producto de la reacción de hidrólisis:



El aluminio precipita en el espacio poroso y se adhiere a la superficie polar de los minerales mediante enlaces secundarios de tipo electrostático.

Este consolidante presenta un inconveniente que es la formación de hidróxido de potasio que si no se elimina puede transformarse en sulfato que es una sal soluble nociva. (Lazzarini, 1986)

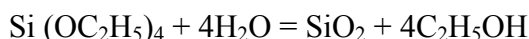
### VIII.1.2.2. Alcoxisilanos (silico-orgánicos):

Los alcoxisilanos son monómeros que reaccionan con el agua para formar sílice amorfa o un polisiloxano, dependiendo de la naturaleza del monómero utilizado.

En presencia de agua se hidrolizan para dar lugar a la formación de sílice hidratada que precipita como material amorfo. También puede adherirse, mediante enlaces de carácter electrostático, a los radicales polares de los minerales que constituyen el material lapídeo, o bien puede establecer enlaces químicos con los eventuales grupos hidróxilos de tales minerales. Posteriormente la sílice hidratada sufre un lento proceso de deshidratación y de polimerización mediante reacciones químicas entre grupos hidroxilos.

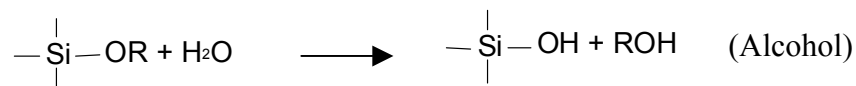
#### VIII.1.2.2.1. Silicato de etilo:

- En el caso del silicato de etilo el producto secundario resultante de la reacción por hidrólisis es un alcohol, sustancia no nociva y volátil, por lo que no crea problemas posteriores al tratamiento.

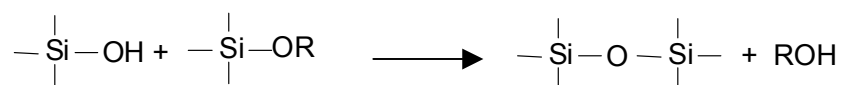


En realidad esta reacción se hace en dos etapas:

#### 1. Hidrólisis



#### 2. Polimerización propiamente dicha:

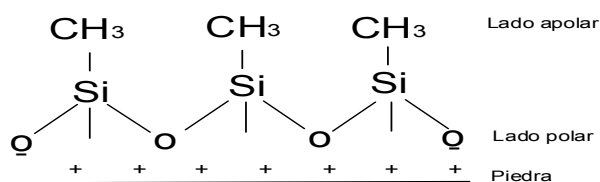


El proceso de hidrólisis puede presentar algunas dificultades debido a su gran dependencia de la humedad ambiental. La hidrólisis se ve facilitada por la presencia de sustancias básicas y también por la presencia de sustancias ácidas. Actualmente, el silicato de etilo viene preparado en una solución normalmente de etanol y contiene el catalizador para la hidrólisis. La hidrólisis no debe ser muy rápida para no afectar al grado de penetración del producto. En general se considera que la hidrólisis completa del silicato de etilo se produce después de tres semanas de su aplicación. En realidad, las medidas realizadas en laboratorio parecen indicar que, después de un intervalo de tiempo determinado, el efecto consolidante continua aumentando (Laurenzi-Tabasso y Santamaría, 1985). Si añadimos a un silicato de etilo un alquilalcoxisilano, el producto adquiere un efecto hidrofugante, además del efecto consolidante conseguido por el primero.

El uso del silicato de etilo se ha difundido bastante, por los buenos resultados actualmente obtenidos en su aplicación, especialmente en el caso de areniscas (Wheeler, 1992; Marchesini y Bonora, 1988; Laurenzi Tabasso, 1988; Charola, 1988; Fascina et al., 1989). También se han obtenido resultados satisfactorios con calcáreas (Laurenzi Tabasso y Santamaría, 1985; Laurenzi Tabasso et al., 1988; Weiss et al., 2000).

#### **VIII.1.2.2.2. Alquil-alcoxisilano y Alquil-aril-polisiloxano:**

En el caso del alquil-alcoxisilano, el enlace Si-O-C se hidroliza fácilmente y el producto de la hidrólisis se polimeriza para formar estructuras lineares más o menos ramificadas:



El enlace Si-C, no hidrolizable, hace que en el producto final permanezcan los grupos alquilo (-CH<sub>3</sub>), no polares, que confieren al producto un efecto hidrofugante. El bajo peso molecular del monómero y la baja viscosidad de la solución permiten obtener una buena penetración del producto.

El único aspecto problemático, como ha sido comentado en el caso del silicato de etilo, es la notable influencia de la humedad ambiental sobre el proceso de hidrólisis (Lewin y Wheeler, 1985). Por ejemplo, la disminución de la velocidad de la hidrólisis hace que aumente la pérdida de monómero por evaporación.

A parte de los Alquil-alcoxisilanos monómeros se pueden utilizar productos parcialmente polimerizados que disponen de un cierto porcentaje de enlaces Si-O-C. Estos productos prepolimerizados sufren una hidrólisis, y posteriormente una polimerización, una vez que ha penetrado en el material para formar una resina de silicona. Por lo tanto, su aplicación produce menores pérdidas de materia activa (20 a 30 %). La polimerización es menos delicada y poco relacionada con la naturaleza del sustrato. El producto TEGOSIVIN HL100, por ejemplo, está comercializado como un alcoxisilano modificado, apropiado para formar barrera contra la humedad (Shamberg y Fritsch, 1982).

Se pueden utilizar también productos completamente polimerizados (resinas de silicona), donde la acción hidrofugante se obtiene por adhesión al sustrato de las moléculas mediante grupos hidrófobos orgánicos una vez evaporado el solvente (TEGOSIVIN HE328).

Las propiedades y las características del producto varían notablemente en función del producto de partida (monómero, prepolímero, polímero), de la naturaleza de la sustancia resultante del proceso de consolidación (sílice, polímero, siloxánico), del tipo, del número y de la relación entre radicales aromáticos y alifáticos que están ligados al silicio.

Los polímeros de alquil-arilpolisiloxano tienen una baja tensión superficial y eso significa que “mojan” la mayor parte de la superficie con la cual entran en contacto. Una buena humectabilidad indica una buena adherencia, característica muy importante en un consolidante.

Las propiedades físicas de los polímeros de silicona varían relativamente poco en función de la temperatura y eso le vuelve particularmente resistente el estrés térmico. En general tienen una buena elasticidad y una alta hidropelencia.

El poder consolidante, en relación al material lapídeo, se explica por la formación de enlaces secundarios de naturaleza electrostática, más o menos fuertes, entre las paredes de los capilares del material poroso por consolidar y la parte polar de la cadena silicónica. En el caso de los alcoxisilanos se debe a la formación de enlaces químicos con los grupos hidrolizados y todavía no polimerizados. Generalmente la parte inorgánica y polar se une a las paredes del material, mientras que aquella orgánica y no polar se orienta hacia el centro del capilar creando una barrera no polar y por tanto no hidrófila que confiere hidropelencia al material tratado.

Los grupos no polares representan una barrera impermeable al agua cuyas moléculas son incapaces de atravesarla.

Los productos hidropelentes forman una barrera capaz de impedir el paso del agua en forma líquida pero no al agua en forma de vapor. Esto es posible por el hecho de que las

moléculas de H<sub>2</sub>O en forma de vapor están separadas las unas de las otras, en cambio, en el caso del agua líquida las moléculas se encuentran en forma de “iones disueltos” de dimensiones mucho más importantes que la molécula sola en forma de vapor. Por ello, esta película de naturaleza microporosa permite el paso de las moléculas de agua en forma de vapor (Lazzarini, 1986) y no en forma líquida.

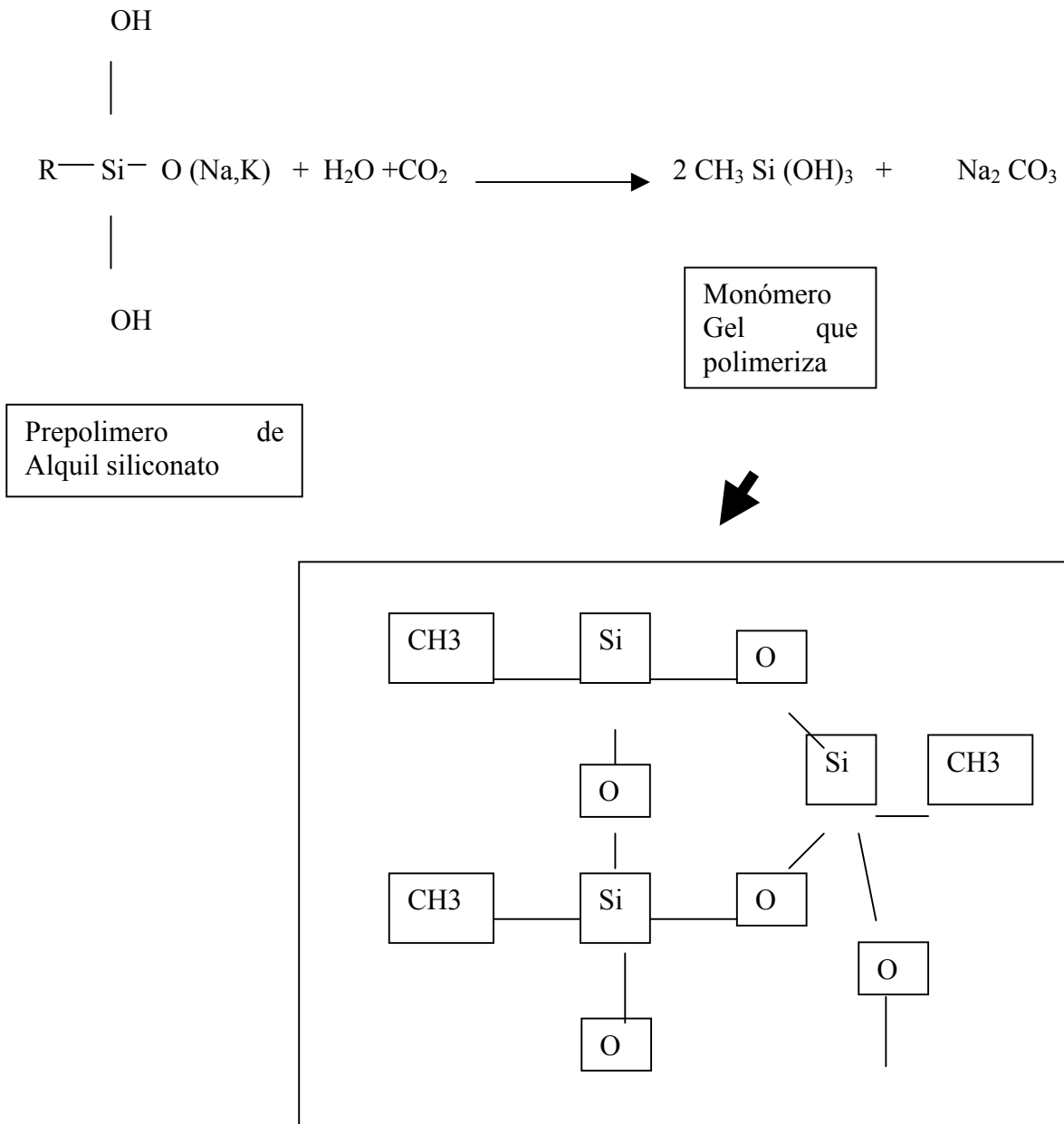
Por lo que se refiere al problema de durabilidad de los tratamientos con polímeros de silicona, la mayor parte de los datos bibliográficos indican que estos productos resisten bastante bien a los diversos ensayos de envejecimiento acelerado

Según algunos autores una mezcla de siloxanos ha mostrado una óptima resistencia a los contaminantes ácidos, particularmente al SO<sub>2</sub> (Sramek y Kralová, 1981). Según otros, la acción protectora y la estabilidad no son satisfactorias (Sauri y Appa, 1978; Mavrov, 1983).

#### **VIII.1.2.2.3. Los siliconatos:**

Los siliconatos son productos utilizados para hacer hidrófugo la superficie expuesta y han sido aconsejados como barrera contra la humedad que asciende en los muros por capilaridad. El prepolímero está compuesto por un radical orgánico (OR), un hidróxido de sílice y un metal alcalino. Son, por tanto, sustancias de naturaleza mixta que al reaccionar con el CO<sub>2</sub> atmosférico forman un polímero reticulado de tipo polisiloxánico con doble función consolidante e hidrófugo.

El mecanismo es análogo al de los silicatos alcalinos. La presencia de grupos alquilo no polares mejora la calidad de hidrófugo y el efecto consolidante también es muy satisfactorio (Rossi Manaresi y Tucci, 1984). Los inconvenientes de los siliconatos consisten en la formación de hidróxidos y, por tanto, de carbonatos alcalinos que son sales altamente solubles e higroscópicas y por eso causan alteraciones posteriores a la aplicación del producto.



### VIII.1.2.3. Consolidantes orgánicos:

La utilización de polímeros orgánicos comenzó en 1960 y por ello son mucho más resistentes que los consolidantes inorgánicos.

#### VIII.1.2.3.1. Resinas acrílicas:

Son materiales termoplásticos obtenidos de la polimerización del ácido acrílico, del ácido metacrílico y de sus derivados (Brusie, 1964). Las características de estos productos varían en función del tipo del monómero y del peso molecular del polímero. Por otro lado, las resinas acrílicas son solubles en la mayoría de los solventes orgánicos, tienen una buena

resistencia al envejecimiento y particularmente a los agentes químicos y a la luz. El poder adhesivo es bueno gracias a la discreta polarización de las moléculas.

La plasticidad varía con el tipo de monómero de partida. Debido a estas características las resinas acrílicas han sido utilizadas desde hace mucho tiempo en el sector de materiales rocosos y generalmente los resultados obtenidos son satisfactorios. Entre las resinas acrílicas más utilizadas se encuentran el Acryloïd o Paraloïd B72.

Como en otros tipos de polímeros también en el caso de las resinas acrílicas uno de los problemas principales que se plantean es la dificultad de obtener una buena penetración. En las condiciones más favorables se ha observado penetraciones del orden de 0,5-1cm (Lazzarini, 1986). Un estudio comparativo ha mostrado que los disolventes alifáticos clorurados se hallan entre los mejores disolventes ya que permiten una correcta penetración de las resinas acrílicas (Accardo et al., 1981). En el caso del Paraloïd B72, el poder hidrorrepelente es muy bueno inicialmente pero decrece bastante rápido cuando la piedra permanece mucho tiempo en contacto con el agua (Charola et al., 1985).

Otras observaciones experimentales mostraron que la dilatación hídrica de muestras tratadas con un poli-metilmetacrilato es mucho mayor que la de las muestras no tratadas. Este fenómeno no ha sido observado en el caso de consolidantes a base de silicato de etilo (Burlan y Pancella, 1981). También en este trabajo se señala una particular sensibilidad de los polímeros acrílicos al agua.

La mejora de las propiedades mecánicas obtenidas con este tipo de consolidantes es bastante satisfactoria (Laurenzi-Tabasso y Santamaría, 1985; Burlan y Pancella, 1981), aunque es muy aconsejable proteger el consolidante acrílico con un producto de mayor estabilidad hidrorrepelente.

Según otros autores (Wheeler et al., 1984; Hanna, 1984) la dilución de una mezcla de acril-silicónica con un silano monómero mejora la profundidad de penetración y probablemente la cohesión entre los minerales, mientras que se reduce la pérdida de consolidante debida a la evaporación del silano.

#### **VIII.1.2.3.2. Resinas epoxy:**

Son materias plásticas termoendurescentes obtenidas por reacciones entre monómeros o prepolímeros con al menos dos grupos epóxidos y una sustancia endurezadora conteniendo grupos  $-NH_2$  o grupos ácidos  $-COOH$  o sus derivados, y que reacciona con los grupos epoxydos formando enlaces cruzados.

La reacción entre los grupos aminos de las sustancias endurezadoras y los grupos epóxidos es muy fácil a temperatura ambiente y no hay formación de productos secundarios.

En general se puede afirmar que las resinas epoxidas tienen una buena resistencia química al agua y a los solventes orgánicos y, en menor medida, a las radiaciones UV. Por exposición a la luz solar presentan una tendencia a sufrir una pulverización superficial (Lee y Neville, 1967). La resistencia a las radiaciones UV es relativamente mejor en los productos que no tienen grupos aromáticos (Down, 1973).

La particularidad principal de las resinas epoxy reside en sus óptimas características mecánicas (resistencia a la compresión, a la tracción y a la flexión), y también una excelente adhesión al sustrato.

La utilización de las resinas epoxys como consolidantes de materiales lapídeos esta muy extendida pero presenta un inconveniente que es la dificultad de penetración en la estructura porosa debido a su alta viscosidad.

La mayoría de los productos utilizados son polímeros de peso molecular muy elevado y que poseen moléculas con dimensiones del mismo orden que los microporos donde deben penetrar. Por esta razón, los productos orgánicos tienen dificultades de penetración, ya que el polímero viene disuelto en un solvente que después de la aplicación se elimina por evaporación a través la superficie externa, arrastrando de nuevo hacia el exterior una parte del polímero todavía no polimerizado. El efecto consolidante se obtiene gracias a la formación de una película más o menos continua de material orgánico que tapiza las paredes de los capilares. Estos polímeros tienen un gran poder adhesivo y se caracterizan por un buena hidropelencia, ejerciendo al mismo tiempo un efecto consolidante. Además, los productos orgánicos envejecen mucho más fácilmente que los inorgánicos. Los factores que provocan este envejecimiento son el oxígeno y las radiaciones U.V (Torraca, 1975), las radiaciones térmicas y el agua, sin subestimar la biodegradación causada por las algas, los líquenes y las bacterias.

El oxígeno y el ozono, por ejemplo, provocan la oxidación del polímero con formación de grupos ácidos. El agua provoca reacciones de hidrólisis y las radiaciones UV y IR pueden generar radicales libres que inician reacciones en cadena que aportan profundas modificaciones en la estructura original del polímero (Hawkins, 1981). Estas variaciones de tipo químico están acompañadas de cambios físicos como el cambio de color, la disminución del poder adhesivo y un progresivo aumento del carácter frágil del polímero. Los productos orgánicos también tienen un coeficiente de dilatación térmico notablemente más elevado que



el de los materiales lapídeos lo que puede generar tensiones y fisuras (Torraca, 1981; Hosek y Panek, 1985).

## **VIII.2. TRATAMIENTO DEL MATERIAL DE LA CANTERA:**

### **VIII.2.1. TRATAMIENTOS APLICADOS:**

Comparando las ventajas y los inconvenientes de cada tipo de producto a partir de los datos bibliográficos se puede concluir que los productos organosilícicos son generalmente los que mejor se adaptan a los requisitos de un buen consolidante (Satler y Snethlage, 1988; Brus y Kolik, 1996; Leroux 2000; Puterman, 2000)

Hemos descartado la utilización de productos inorgánicos por el riesgo a que se formen sales solubles como consecuencia de su aplicación ya que la piedra ha mostrado una resistencia muy baja a la acción de estas sales (ver capítulo de alteración acelerada). En este caso, la penetración no supone un problema, ya que el carácter macroporoso y la alta comunicabilidad de la red porosa de la roca estudiada facilitan en gran medida la penetración de estos productos.

Hemos eliminado también los productos orgánicos por su baja resistencia mecánica, su rápido envejecimiento causado por su sensibilidad al oxígeno, a las radiaciones UV, a las radiaciones térmicas y sobretodo al agua, y además por la biodegradación a la que se ven sometidos con el tiempo. También las dilataciones térmicas que sufren, generalmente, son muy superiores a las del material lapídeo lo que genera tensiones y por tanto, fracturas.

#### **VIII.2.1.1. Productos consolidantes escogidos:**

- TEGOVAKON V (TV): Producto de naturaleza organosilícica (silicato de etilo).
- KEIM-SILEX OH (KSOH): Producto de naturaleza organosilícica (silicato de etilo).

#### **VIII.2.1.2. Productos hidrofugantes escogidos:**

- TEGOSIVIN HE 328 (THE): Emulsión acuosa de un polimetilsiloxano.
- TEGOSIVIN HL 100 (THL): Oligómero de metil-metaxisilano.

### VIII.2.1.3. Productos de mezclas escogidos:

- KEIM-SILEX H (KSH): Consolidante y hidrofugante incoloro a base de éster de ácido silícico con aditivo de siloxanos.
- Se ha utilizado también, una combinación del TV con el THL (TVTHL).

### VIII.2.2. PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS:

Para acercarse más a las condiciones reales, las probetas de 5x5x5 cm han sido tratadas por cuatro caras dejando las caras superior e inferior en blanco para poder saturar las muestras y estudiar mejor su comportamiento frente al agua. Apenas hemos encontrado referencias sobre esta metodología y los problemas principales en los tratamientos son debidos al agua retenida en el interior del muro y a la dificultad de transpiración a través de las superficies una vez tratadas. Por este motivo se han dejado dos caras sin tratar con el objetivo de facilitar que el agua penetre y sature la porosidad interna y así de esta manera poder estudiar su comportamiento. Además, esta decisión también fue adoptada basándose en la normativa RILEM en que aparecen diversos casos de tratamiento parcial de las muestras por cuatro caras buscando esta misma finalidad.

De todas maneras, si el objetivo que se busca en los ensayos es reproducir al máximo la realidad, quizás lo más adecuado hubiera sido tratar las muestras por una sola cara para así reproducir mejor la superficie de la piedra tratada en el monumento.

La realización de los ensayos físicos se desarrolló al cabo de un mes de la aplicación de los productos.

Los productos han sido aplicados mediante una brocha siendo éste el método más utilizado a la hora de aplicar el producto en el monumento.

### VIII.2.3. GRADO DE PENETRACIÓN DE LOS PRODUCTOS:

El grado de penetración de un producto en la roca es un proceso muy importante que condiciona la idoneidad del producto, garantizando así mejores resultados (Price, 1975; Brus y Kutlík, 1996)

Existen diferentes métodos para determinar el grado de penetración de los productos de conservación (Lise Leroux, 2002):

- **Detección directa de los productos:** Generalmente los productos se pueden detectar mediante análisis químicos o mediante tinciones específicas. Numerosos autores han intentado con éxito buscar la materia orgánica utilizando el método F.T.I.R o I.R (Butlin et

al., 1995). Otros han intentado caracterizar la parte mineral del producto de tratamiento usando el S.E.M (Ausset y Philippon, 1988). El principio de la tinción consiste en una coloración específica de la capa tratada usando reactivos químicos. Por ejemplo, Kumar y Ginell (1997) usaron el vapor de yodo que es físicamente absorbido por la superficie de muchos productos orgánicos y que produce una coloración amarilla a marrón clara. Esta técnica es difícil de realizar ya que necesita una cámara especial para proteger a la persona que realiza el ensayo del efecto tóxico del yodo. El reactivo diphenylthiocarbazone, llamado también ditizona, tiene la propiedad de fijarse específicamente sobre el agente catalizador que contienen la mayoría de los productos consolidantes hechos a base de resinas de silicona. En efecto, la ditizona, puede reaccionar con elementos metálicos como: Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Se, Pd, Ag, Cd, In, Sn, Te, Pt, Au, Hg, Ti, Pd, Bi, Po, aunque también puede dar falsos resultados positivo con las rocas que contengan un porcentaje de Fe.

Como método directo se utiliza también con mucho éxito el microscopio electrónico SEM-BSE (Alvarez de Buego y Fort, 2000; Giorgi et al., 2000)

- **Detección indirecta de los productos:** consiste en revelar la presencia del producto a través del cambio producido en las propiedades de la roca, ya que el producto rellena los poros y por consecuencia, reduce la porosidad y la absorción de agua. Si la muestra se corta perpendicularmente a la superficie tratada el grado de penetración puede ser evaluado con ensayos hídricos como por ejemplo el tiempo de absorción de microgotas, la absorción de agua por capilaridad, la permeabilidad al vapor, medida de la variación del ángulo de contacto y del color antes y después del tratamiento (Delgado Rodríguez et al., 1994; Leroux et al., 2000; Maxová, 2000; Croveri et al., 2000; Cassar et al., 2000). Los productos presentan algunas propiedades hidrófobas que pueden ser fácilmente destacables aplicando microgotas de agua en la superficie tratada. Domaslowski (1991) propuso el uso del ácido clorhídrico en rocas carbonatadas para destacar la capa tratada de la no tratada. Diferentes ensayos mecánicos permiten también detectar indirectamente el grado de penetración de un consolidante. Por ejemplo, el ensayo de abrasión descrito en las recomendaciones RILEM (1980) puede servir para determinar el grado de penetración del producto consolidante mediante la interpretación de la curva de pérdida de peso en función del tiempo. Los ultrasonidos son una técnica no destructiva usada frecuentemente para determinar la cohesión de una roca. La velocidad de propagación de los ultrasonidos depende del contenido en agua pero también de la densidad y de la porosidad del sustrato. En muchos casos es posible detectar la interfase roca tratada (alta densidad – alta velocidad) roca sin tratar (baja velocidad) (Delgado Rodríguez y Costa, 1994; Simon, 1996). La microdureza Knoop es un

ensayo bastante antiguo (Nishiura y De Witte, 1985) cuya metodología ha evolucionado mucho en esta última década (Tiano y Maganelli del Fà, 1994; Wendler y Sattler, 1996; Lotzman y Sasse, 1999). Se utiliza para evaluar la eficacia del tratamiento de consolidación en función de la profundidad de penetración y, por lo tanto, se puede distinguir la interfase roca tratada-roca sin tratar observando la forma de la curva fuerza / profundidad de penetración (Lise Leroux, 2002). Sattler y Snethlage (1988) usaron el coeficiente de flexión bilaxial como metodología para determinar el grado de penetración de un silicato de etilo.

#### Técnicas o Metodologías utilizadas:

En nuestro caso y dependiendo de las características del material rocoso y de los productos utilizados se han aplicado diversas técnicas para poder establecer el límite de penetración de cada producto. Además de las técnicas señaladas anteriormente, se ha utilizado el ensayo de alteración acelerada mediante ciclos de cristalización del sulfato sódico. Este ensayo puede detectar la interfase entre roca tratada-roca sin tratar si existe cualquier mejora en la resistencia a la alteración con sales solubles de la roca tratada. También se puede ver dicha interfase si el material tratado se altera de una manera diferente a la del material sin tratar.

##### - Consolidantes:

Para los consolidantes, se han utilizado dos ensayos:

- Coloración de la parte tratada con ditizona.
- Ciclos de alteración con sales solubles.

##### - Hidrofugantes:

En el caso de los hidrofugantes para la determinación del grado de penetración de los productos se han usado métodos indirectos utilizando sus características de hidrorepelencia. No se ha realizado el test de ditizona porque en un ensayo preliminar ha dado resultados negativos debido probablemente a la ausencia de catalizador en el mismo. Por lo tanto, se han utilizado los ensayos siguientes:

- Ciclos de alteración con sales solubles.
- Ensayo de microgotas.
- Cambio de aspecto al mojar la piedra.

##### - Mezcla de consolidante y hidrofugante:

En el caso de producto de doble acción se han utilizado las técnicas aplicadas a los hidrofugantes y a los consolidantes:

- Ditizona.
- Ciclos de alteración con sales solubles.

- Ensayo de microgotas.
- Cambio de aspecto al mojar la piedra.

### VIII.2.3.1. Grado de penetración de los consolidantes:

Se ha intentado establecer el grado de penetración de los consolidantes al aplicar diferentes cantidades de producto. A continuación se presentan los resultados obtenidos.

Tabla VIII.1: Grado de penetración de los consolidantes al aplicar de 2ml de solución:

consolidante	Tipo de muestra	ditizona (cm)	sales (cm)
TV	fina con arcillas	1,5	1,5
KSOH	gruesa con arcillas	3,5	--
	fina con arcillas	--	1,5

Tabla VIII.2: Grado de penetración de los consolidantes al aplicar 5ml de solución:

consolidante	Tipo de muestra	ditizona (cm)	sales (cm)
TV	fina con arcillas	2	2
	fina sin arcillas	3	3
KSOH	fina con arcillas	2	2
	fina sin arcillas	3	3

Tabla VIII.3: Grado de penetración de los consolidantes al aplicar 7ml de solución:

consolidante	Tipo de muestra	ditizona (cm)	sales (cm)
TV	fina sin arcillas	4	--
	media con arcillas	--	3,5
KSOH	fina sin arcillas	--	4
	media sin arcillas	4	--

La Tabla VIII.2 muestra que las técnicas utilizadas para establecer el grado de penetración de cada uno de los productos coinciden perfectamente (Fig. VIII.1. E y Fig. VIII.2. H, G), por lo tanto podemos considerar que el límite determinado es correcto.

Observando las Tablas VIII.1, VIII.2 y VIII.3 se observa que si se comparan muestras de la misma textura para los productos TV y KSOH el grado de penetración es similar (Fig. VIII.2. I).



Fig. VIII. 1: (A), (B), (C) Tinción con ditizona, la parte tratada de la muestra se colore en rojo, mientras que la parte no tratada guarda el color original de la solución de ditizona, Se observa también, que el límite marcado por la ditizona coincide con el límite cromatográfico de la penetración del solvente de la solución consolidante. (C) la foto muestra que la coloración con ditizona en el caso del KSH es menos intensa debido a que el producto es una mezcla de silicato de etilo y polisiloxano. (D), (E) el límite de penetración de los consolidantes dado por la ditizona coincide con el límite de alteración obtenido por alteración acelerada con el sulfato sódico. (F) el grado de penetración es casi similar en el caso de los dos consolidantes (izquierda y centro) y también en el caso del producto a doble acción (derecha) para una misma cantidad aplicada.

Comparando las Tablas VIII. 1, VIII. 2 y VIII. 3 se observa que para un mismo tipo de muestra cuando aumenta la cantidad de producto aplicada, aumenta el grado de penetración (Fig. VIII.2. G y H).

Podemos decir también que el grado de penetración para una misma cantidad de producto aplicado depende de la naturaleza de la muestra (Fig. VIII.1. I), concretamente de la granulometría, de la presencia de arcillas y de las laminaciones, ya que estas características texturales afectan al tamaño de poro y a la comunicabilidad de la red porosa (ver capítulo VII).

Cuando se trata de una muestra sin arcillas de tamaño de grano fino el producto penetra más que en las muestras con arcillas. Eso es debido a que las arcillas tapan o reducen el acceso a los poros y dificulta la comunicabilidad entre ellos.

El aumento del grado de penetración en relación con la cantidad de producto utilizado indica que en esta roca la aplicación de una cantidad elevada de producto no solo no perjudica a la roca sino que además aumenta la penetrabilidad y por tanto, mejora la efectividad del producto. En este sentido se ha comprobado que en los casos en que la aplicación de una cantidad elevada de consolidante genera una capa con características físicas y de alterabilidad muy diferentes a las de la roca sin tratar, en la mayoría de los casos se produce el desprendimiento de la capa tratada. Esto es resultado de la acumulación de la cantidad aplicada en la subsuperficie tratada debido al bajo porcentaje de porosidad y/o a la mala comunicación de la red porosa, a las características del consolidante utilizado o a los dos factores a la vez. En nuestro caso, la configuración de la red porosa (macroporosidad, alta comunicabilidad, única dimensión fractal., etc....) y las características del consolidante (monómero, bajo peso molecular, baja viscosidad, ect...) permiten una difusión completa de toda la cantidad aplicada por todo el volumen de la roca lo que evita su concentración en una parte de la misma y la formación de una capa dura.

Por el contrario, en las muestras de tamaño de grano muy fino con arcillas, la penetración del producto es menor debido a que en estas muestras los poros son más pequeños y peor comunicados. Esto provoca que, al envejecer las muestras artificialmente con sales, se diferencie una capa menos alterable correspondiente al límite de penetración del producto, ya que este no se distribuye de la misma manera que en el caso de las muestras gruesas con o sin arcillas y las muestras finas sin arcillas. Por lo tanto, obtenemos una pequeña disminución en el grado de penetración y al mismo tiempo, un aumento de la cantidad de producto polimerizado en esta zona. Como esta disminución es pequeña, la capa

generada no está muy marcada ya que el producto a pesar de todo penetra profundamente en la muestra.

En las muestras sin arcillas este límite no aparece debido a que el producto se extiende por toda la muestra. Se observa un retraso en la alteración (correspondiente a uno o dos ciclos de cristalización de sales) en la parte tratada de la muestra con respecto a la parte donde no ha llegado el producto consolidante, lo que nos ha permitido la localización del límite de penetración (Fig. VIII.3. Q).

### VIII.2.3.2. Grado de penetración de los hidrofugantes:

Los resultados obtenidos con las diferentes cantidades de productos aplicados en cada caso están resumidos en las Tablas VIII.4, 5 y 6.

Como se puede observar en estas tablas el grado de penetración depende del tamaño de grano y de la presencia de arcillas en la muestra. Podemos decir que cuanto más grandes son los poros más profundamente penetra el producto. Cuando la muestra no contiene arcillas el producto penetra más.

Tabla VIII.4: Grado de penetración de los hidrofugantes al aplicar 2 ml de solución.

	Tipo de muestra	sales (cm)	microgotas (cm)	aspecto mojado
THE	gruesa sin arcillas	1 – 1,5	1 – 1,5	1 – 1,5
THL	gruesa sin arcillas	4,5 – 5	4,5 – 5	4,5 – 5

Tabla VIII. 5: Grado de penetración de los hidrofugantes al aplicar 5ml de solución.

	Tipo de muestra	sales (cm)	microgotas (cm)	aspecto mojado
THE	fina sin arcillas	--	2,5	2,5
	gruesa sin arcillas	1 - 1,5	1 - 1,5	1 - 1,5
THL	gruesa sin arcillas	4,5 – 5	4,5 – 5	4,5 – 5

Tabla VIII. 6: Grado de penetración de los hidrofugantes al aplicar 7ml de solución.

	Tipo de muestra	sales (cm)	microgotas (cm)	aspecto mojado
THE	gruesa sin arcillas	--	2,5	2,5
	gruesa con arcillas	--	2,5	2,5
	fina sin arcillas	2-2,5	--	--
THL	gruesa sin arcillas	--	5	5
	fina con arcillas	--	2,5 -3	2,5 -3



Comparando los resultados obtenidos con los datos de los consolidante se puede considerar que el grado de penetración es muy importante ya que se ha obtenido casi la misma profundidad de penetración con el mismo tipo de muestra a pesar del importante peso molecular del polímero en el caso del hidrofugante. Esto es debido al carácter macroporoso y a la ausencia de microporos en la roca. También influye notablemente la gran comunicabilidad de la red porosa que ha permitido la penetración con facilidad de moléculas de ese tamaño y que, generalmente, presenta el mismo tamaño que los microporos (Tabasso y Lazzarini, 1986).

Comparando los hidrofugantes entre si se puede decir que a condiciones iguales, el grado de penetración del THL es superior al del THE (Fig. VIII.3. N, P, Q). Eso se explica por la naturaleza de los productos, ya que el primero es un producto parcialmente polimerizado y el segundo es un producto completamente polimerizado es decir, de tamaño y de peso molecular mucho mayor, lo que disminuye su movilidad y su poder de penetración.

### VIII.2.3.3. Grado de penetración de la mezcla:

Las Tablas VIII 7, 8, 9 muestran que en este caso el grado de penetración es más parecido al de los consolidantes (Fig. VIII.1. F). No se ha producido una disminución en el grado de penetración a pesar de la presencia del polisiloxano con efecto hidrofugante, como era de esperar teóricamente debido a su gran peso molecular (Brus y Kotlík, 1996).

Todos los ensayos realizados presentan el mismo grado de penetración (Figs. VIII.1. C, D y VIII.3. M) y, como en el caso de los productos anteriores, éste depende de la naturaleza de la muestra y de la cantidad de producto aplicado.

Tabla VIII. 7: Grado de penetración de la mezcla al aplicar de 2ml de solución.

	Tipo de muestra	ditizona (cm)	sales (cm)	microgotas (cm)	aspecto mojado
KSH	gruesa sin arcillas	2,5		3,5	3,5
	fina sin arcilla	--	3	--	--

Tabla VIII.8: Grado de penetración de la mezcla al aplicar 5ml de solución.

	Tipo de muestra	ditizona (cm)	sales (cm)	microgotas (cm)	aspecto mojado
KSH	fina sin arcillas	2,8 – 3	3	3	3

Tabla VIII. 9: Grado de penetración de la mezcla al aplicar 7ml de solución.

	Tipo de muestra	ditizona (cm)	sales (cm)	microgotas (cm)	aspecto mojado
KSH	gruesa sin arcillas	4,5-5	--	5	5
	fina sin arcillas		5	--	--

En resumen, el grado de penetración de todos los productos utilizados se considera muy satisfactorio. Los mismos productos aplicados a otras rocas, han dado profundidades de penetración mucho más bajas. Leroux et al., (2000) establecen el grado de penetración del ester de sílice para rocas de diferentes naturaleza y diferente porosidad. El grado de penetración obtenido varía entre 1,5 y 16 mm. Puterman (2000) ha obtenido un grado de penetración que varía entre 2,5 y 3 cm para muestras de diferentes tipos de morteros a alta porosidad de tamaño 7x7x7 cm. aplicando dos polisiloxanos disueltos en “*White spirit*” y en agua destilada. Por lo tanto, esa alta profundidad de penetración obtenida es debida a la naturaleza de la red porosa de la arenisca ensayada.

El grado de penetración del hidrofugante THL se considera sorprendente ya que es parecido al de los consolidantes, característica poco común en un producto con función hidropelente. Esto es debido a que los hidrofugantes suelen presentar problemas de penetración como consecuencia de su gran peso molecular y su alta viscosidad (Young, 1999).

El grado de penetración del hidrofugante THE es mucho más bajo que el del hidrofugante THL (Fig. VIII.3. R), lo que facilita la formación de una capa fina fácilmente desprendible.

El grado de penetración de la solución hidrofugante o consolidante, o mejor dicho del solvente en el cual están disueltos los polímeros, es igual al grado de penetración del polímero en cada caso (Fig. VIII.1. A, B y C). Por lo tanto, el límite de penetración del producto aplicado, marcado por la franja mojada de la muestra tratada, corresponde al límite de penetración real del polímero. En este caso, no existe el efecto cromatográfico señalado por Puterman (2000), correspondiente a una penetración real del polímero inferior a la marcada por el límite de penetración del solvente.

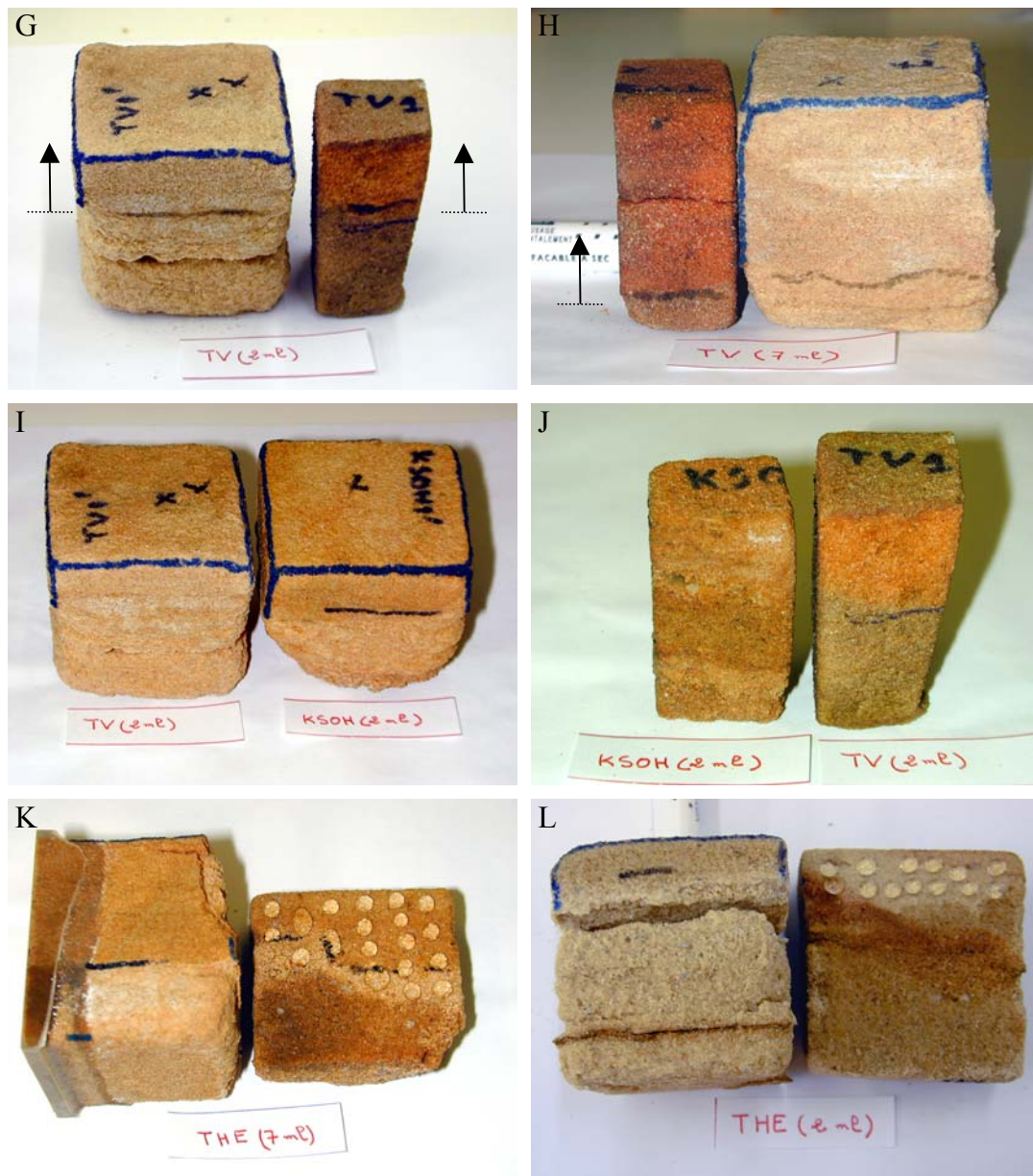


Fig. VIII.2: (G), (H) las fotos muestran que el grado de penetración del consolidante TV evidenciado por la alteración con sales y por la coloración con ditizona aplicando 2ml y 7ml aumenta considerablemente. (I) la aplicación de la misma cantidad de los consolidantes TV y KSOH para el mismo tipo de roca implica la misma profundidad de penetración. (J) la foto muestra que cuando más gruesa es la roca (izquierda) más profundamente penetra el producto. (K) se observa una comparación del grado de penetración del hidrofugante acuoso THE mediante dos técnicas (alteración con sales y microgotas). (L) la foto muestra que la capa desprendida durante el ensayo de alteración con sales soluble corresponde a al límite real de penetración del producto.

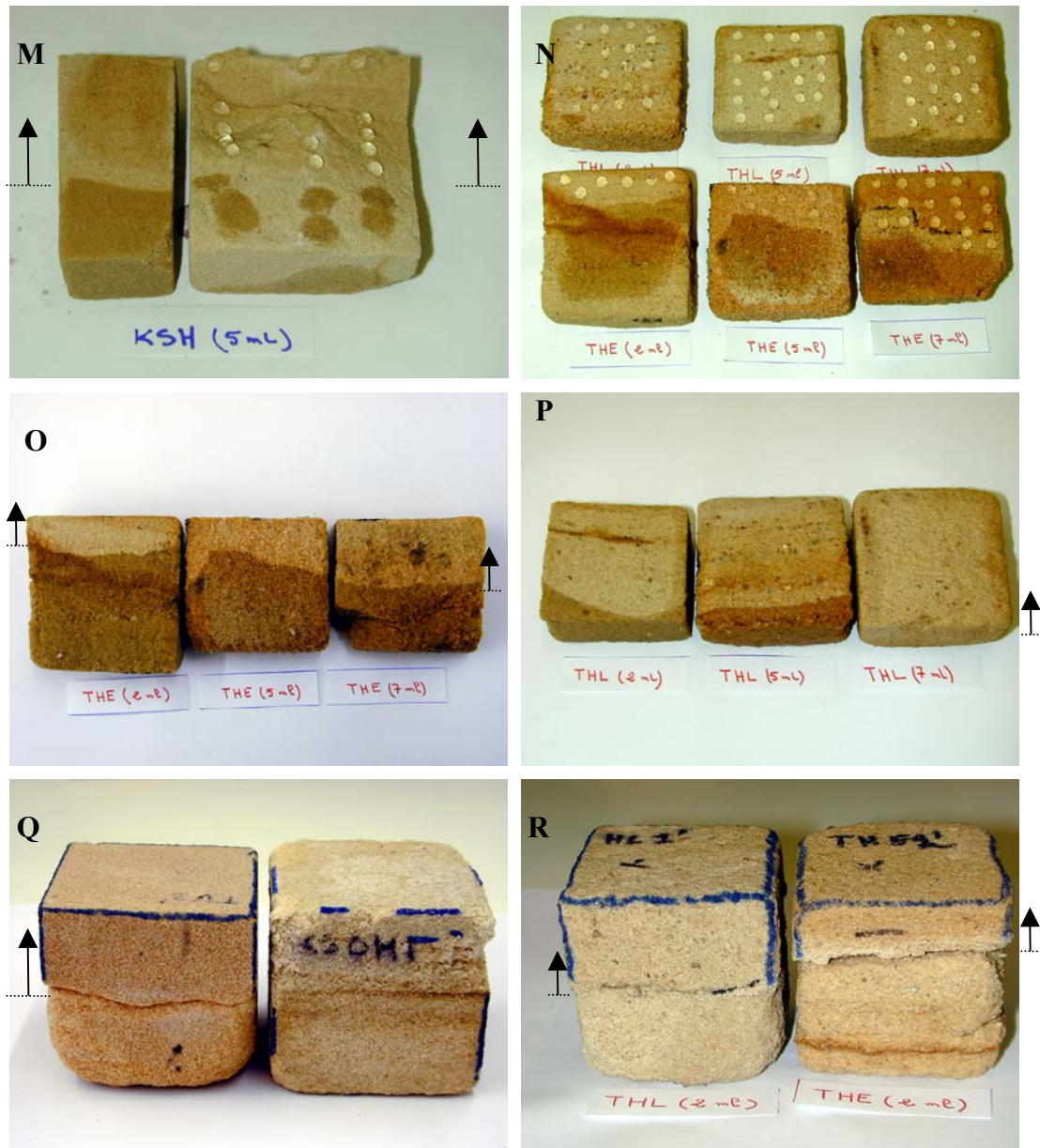


Fig. VIII.3: (M) Se observa el límite de penetración del KSH utilizando sus propiedades hidropelente (aspecto mojado, microgotas). (N) la foto muestra la diferencia en el grado de penetración del hidrofugante THL y THE mediante el ensayo de microgotas. (O) en la foto se observa el aumento del grado de penetración del hidrofugante THE en función de la cantidad de producto aplicada mediante el ensayo de mojado. (P) la foto muestra de izquierda a derecha el aumento del grado de penetración del hidrofugante THL en función de la cantidad de producto aplicada mediante el ensayo de mojado. (Q) la formación de una capa distinguible solo en la muestra fina y con arcillas. (R) se observa que el hidrofugante THE penetra menos que el hidrofugante THL para el mismo tipo de roca y la misma cantidad de producto aplicada. El límite de penetración se ha detectado por la diferenciación de una capa no alterada durante los ciclos de cristalización de sales.

## **VIII.2.4. ESTUDIO PETROFÍSICO DEL MATERIAL TRATADO:**

### **VIII.2.4.1. Repartición de los polímeros en el sistema poroso:**

Brus y Kotlis (1996) afirman que el aumento relativo del diámetro medio de los poros de las muestras tratadas con consolidantes es debido a una obstrucción de los poros de diámetro inferior a  $0,9\ \mu\text{m}$ . Mingarro et al., (1996) muestran que la aplicación de un silicato de etilo a un granito provoca la disminución de la porosidad total de la roca, lo que se traduce esencialmente en la disminución de la microporosidad. Littmann y Sasse (1993) describen que el consolidante forma un film continuo que tapa la microporosidad que se encuentra entre los minerales de arcilla. Además observaron que los poros por debajo de  $5\ \mu\text{m}$  disminuyen, mientras que los poros grandes no presentan cambios significativos. Mingarro et al. (1996) muestran que la aplicación de un ester de sílice a una caliza produce un aumento relativo de la macroporosidad debido a la disminución de los poros cuyo diámetro es superior a  $100\ \mu\text{m}$  y que además, estos no eran detectables por porosimetría de mercurio.

En todos estos trabajos, y frecuentemente en la bibliografía específica del tema, cuando se describe el efecto del consolidante en una roca se hace de una manera indirecta, basándose en los datos de porosimetría de mercurio y las conclusiones suelen ser específicas para una roca en particular y en ningún caso extrapolables a otro tipo de rocas o de contextos como ocurre en nuestro caso. De esta manera, nunca se aborda la problemática de forma directa y completa ya que no se describe el mecanismo de actuación del consolidante. Para explicar cual es el mecanismo se debe tener en cuenta la naturaleza química del consolidante y las características del sistema poroso que lo albergará y que condiciona su distribución. Cualquier tipo de estudio orientado en este sentido conllevará necesariamente la realización de un buen estudio del sistema poroso de la roca y la visualización del polímero dentro del mismo. De este modo se podrá llegar a entender y predecir exactamente cómo actúa un consolidante en cualquier tipo de roca.

En este trabajo se ha decidido ir en este sentido y, por tanto, se ha querido profundizar en el mecanismo de actuación de los productos organosilícicos con efectos consolidantes e hidrofugantes. Por este motivo, en capítulos precedentes se ha llevado a cabo una descripción petrográfica exhaustiva de la configuración de la red porosa (ver VII-1-1-2.) y en este apartado se describirá la repartición de los polímeros en la misma, combinando diferentes técnicas analíticas de microscopía entre las que cabe destacar la microscopía confocal de fluorescencia, el microscopio electrónico de barrido y la porosimetría de mercurio.

Recapitulando los resultados de la porosimetría de mercurio y del estudio microscópico se explica a continuación el mecanismo de actuación del consolidante en esta roca.

### **VIII.2.4.1.1. Consolidantes:**

#### ***VIII.2.4.1.1.1. Resultados de la porosimetría de mercurio:***

Se han estudiado mediante la porosimetría de mercurio las variaciones en el sistema poroso producidos por la aplicación de cada uno de los productos utilizados en este apartado. Los resultados obtenidos muestran una disminución de la porosidad total de las muestras tratadas con respecto a las muestras sin tratar. Dependiendo de las propiedades del producto se observa diferencias en la distribución porométrica del material tratado.

En el caso de las muestras tratadas con consolidantes (KSOH, TV) se detecta una disminución moderada de la porosidad total (Tabla. VIII.10). Se observa una disminución significativa de la macroporosidad y de la infraporosidad. Por el contrario se detecta un aumento de la microporosidad y de la porosidad atrapante. Las curvas y los histogramas de distribución de la porosidad en función de los tamaños de acceso de poros (Fig.VIII. 4) muestran una distribución bimodal que es debida a la aplicación de los productos. Esta distribución es el resultado de la aparición de dos nuevas poblaciones de accesos de poro. El diámetro de la primera está comprendido entre 10 y 18  $\mu\text{m}$  y el de la segunda lo está entre 3 y 7  $\mu\text{m}$  (solo distinguible en la curva).

Tabla VIII.10: Resultados comparativos de la repartición porométrica antes (MB) y después de la aplicación de los consolidantes TV y KSOH.

	Porosidad total (%)	Macro (%) (>15 $\mu\text{m}$ )	Micro (%) (<15 $\mu\text{m}$ )	Infra (%) (<0,1 $\mu\text{m}$ )	Porosidad atrapada	diámetro medio de poro ( $\mu\text{m}$ )
MB1	22,35	89,18	8,65	1,36	1,27	33,4
RD.	20,8	82,43	13,35	4,22	0,60	19,82
KSOH1	17,49	69,53	29,06	1,41	4,23	29,44
KSOH2	19,42	78,6	19,9	1,49	5,77	31,73
TV3	16,21	42,06	55,55	1,45	1,98	10,74
TV7	18,99	74,2	29,06	1,42	7,24	31,93

Los parámetros antes expuestos (Tabla VIII.10) y la comparación de las curvas de repartición porosa de las muestras sin tratar y tratadas con consolidantes muestran que cuanto más pequeño es el tamaño de acceso de poro más reducción de diámetro sufre (poros de 20-30  $\mu\text{m}$ ).



En la Tabla VIII. 12 se puede observar que las muestras con arcillas tratadas con consolidante generan más microporosidad que las muestras sin arcillas (Fig. VIII.4, B). Esto es debido al pequeño tamaño de poro inicial (muestras sin tratar) de las muestras con arcillas con respecto a las muestras sin arcillas (Tabla VIII. 13, MB1, RD), ya que estas últimas reducen de una manera significativa el tamaño de poro.

En las muestras sin arcillas se observa una ligera disminución del diámetro medio de poro (Tabla VIII. 12). Esto es debido al aumento de la microporosidad generada a partir de la disminución del tamaño de la mayoría de los poros como consecuencia de la aplicación de los consolidantes.

En el caso de las muestras con arcillas se observa un ligero aumento del poro medio (Tabla VIII. 12) debido a la obstrucción de los microporos de diámetro comprendido entre 1 y 4  $\mu\text{m}$  y de la infraporosidad existente originalmente en la roca y que no aparece en la roca sin arcillas o existe con un porcentaje mucho más bajo.

En el caso de las muestras tratadas con Tegovakon V los resultados muestran que este consolidante tiene el mismo efecto que el Keim-Silex OH pero más acusado, ya que crea más cantidad de poros de diámetro comprendido entre 10 y 18  $\mu\text{m}$  y generalmente se ha observado un aumento importante del porcentaje de microporos generado a expensas de la macroporosidad (Tabla VIII.10), la cual ha sufrido una disminución drástica. Esta diferencia con respecto al consolidante Keim-Silex OH puede ser debida a tres factores:

- Una mayor velocidad de polimerización del Tegovakon V, debido a la existencia de un catalizador diferente al utilizado en el caso del Keim-Silex OH, lo que acelera la reacción de polimerización y evita por lo tanto una gran pérdida del monómero por evaporación.

- La naturaleza del disolvente utilizado en cada uno de los consolidantes. En el caso del Tegovakon V el disolvente puede ser menos volátil que lo utilizado en el Keim-Silex OH y por lo tanto provocar el arrastre del monómero hacia la superficie para que se pierda por evaporación antes de haber polimerizado.

- La presencia de una mayor cantidad de materia activa en la solución del Tegovakon V que en la solución del Keim-Silex OH.

Estos factores o uno de ellos pueden explicar la mayor obstrucción de los poros obtenida en el caso de la aplicación del Tegovakon V.

Comparando los resultados dados por los histogramas y las curvas, se puede decir que la información dada por las segundas es mucho más precisa cuando las variaciones afectan de una manera diferente los poros que pertenecen al mismo intervalo de tamaños de poros representado. Se puede observar que el histograma confunde dos poblaciones de poros bien

distinguidos en el caso de las curvas y que tienen orígenes diferentes. En efecto, tanto en el caso del Keim-Silex OH como en el caso del Tegovakon V existe una tercera población de microporos cuyo tamaño está comprendido entre 7 y 3  $\mu\text{m}$  y que no está diferenciada en el histograma (Fig. VIII.4).

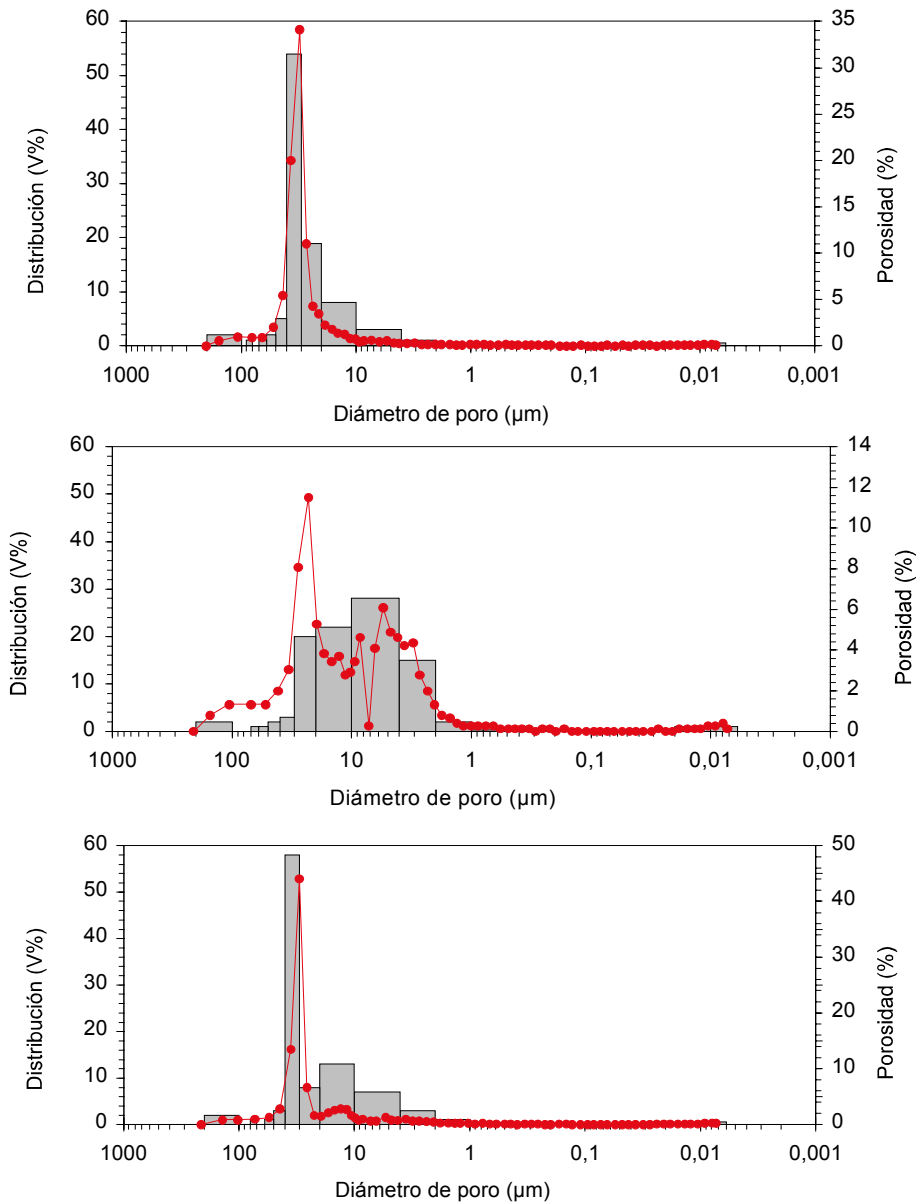


Fig. VIII.4: Distribución de la porosidad en función del diámetro de poro. (A) muestra en blanco. (B) muestra tratada con Tegovakon V. (C) muestra tratada con Keim silex OH. La curva es una representación puntual de los porcentajes de porosidad correspondientes a cada tamaño de poro experimental. Las histogramas representan el porcentaje acumulativo de porosidad correspondiente a los tamaños de poros agrupados por intervalos de 10  $\mu\text{m}$ .



#### **VIII.2.4.1.1.2. Estudio microscópico:**

Las observaciones realizadas con el microscopio electrónico de barrido (MEB) y con el microscopio láser confocal muestran que el consolidante recubre la superficie de los granos de forma discontinua e irregular. (Fig. VIII.5A y Fig. VIII.6). Esencialmente forma meniscos y une los granos cuando estos se encuentran muy próximos o casi en contacto (Fig. VIII.5B). A medida que nos vamos alejando de estas zonas de retención capilar el consolidante forma una película que se va adelgazando hasta desaparecer en cuanto la distancia entre granos se hace mayor. Las mediciones efectuadas en el microscopio electrónico indican que cuando los granos se encuentran a una distancia inferior a 10 micras, el consolidante rellena totalmente este volumen lo que implica que taponan los poros de diámetro inferior (Fig. VIII.5C). Para separaciones entre granos superiores a 10 micras los consolidantes ya no ponen en contacto los granos sino que se disponen en forma de película discontinua y de pocas micras (3-5 $\mu$ m) (Fig. VIII.5F) que va disminuyendo de espesor (1-2  $\mu$ m) a medida que el poro va abriéndose (diámetro superior a 30  $\mu$ m). Es en los poros de esta última medida donde se observa una escasa precipitación del consolidante. En la superficie del consolidante se observan frecuentemente fisuras de hasta 7  $\mu$ m (Fig. VIII.5E) que delimitan formas poligonales similares a las grietas de retracción. Estas fisuras otorgan al consolidante un aspecto muy característico que facilita en gran medida su reconocimiento al microscopio electrónico.

#### **VIII.2.4.1.1.3. Interpretación:**

El aspecto macroporoso y la alta comunicabilidad de la red porosa (comprobada por la microscopia láser confocal), sin olvidar la baja viscosidad del consolidante, evitan su acumulación en los primeros milímetros de la muestra. Por esta razón la cantidad aplicada percola por toda la muestra y solamente queda adsorbida por fuerzas electrostáticas una película de la solución por las paredes de los grandes poros. Es a partir de esta película que se produzca la polimerización del silicato de etilo. Por el contrario, en los capilares más pequeños (diámetro < 10  $\mu$ m), la mayor parte de la solución queda retenida por tensión capilar lo que explica la gran cantidad de polímero depositada en estos estrechamientos (Fig. VIII.5D). Esto genera una disminución en la comunicabilidad de la red porosa y, por lo tanto, puede suponer dificultades para la circulación de fluidos (Fig. VIII.6D).

La polimerización en estos estrechamientos reduce considerablemente el diámetro del poro principal (cuerpo de la neurona) y obstruye los estrechamientos (dendritas) (Fig. VIII.6A y C). Por lo tanto, la aparición de la nueva clase de poros de diámetro comprendido entre 18 y 10  $\mu$ m es debida a la disminución de los diámetros de poros de (20-30  $\mu$ m). Este acceso de

poro es el más afectado ya que es el más pequeño dentro del rango de poros principal. Ese fenómeno explica también el aumento de la microporosidad que es debido a la disminución del diámetro de la mayoría de los poros.

La diferencia en la cantidad de polímero precipitada depende del tamaño del capilar (observada por el microscopio electrónico) y puede ser atribuida, además de a la retención capilar, a la cinética de evaporación en esta arenisca y a las propiedades del consolidante. En efecto, la evaporación del disolvente en los pequeños poros (solución retenida por tensión capilar) es mucho más lenta, lo que favorece la polimerización de una cantidad más importante del monómero presente en la solución. En cambio, en los poros de gran tamaño la evaporación es más rápida, lo que la polimerización del monómero y, por lo tanto, la mayor parte de éste se pierde por evaporación dado su carácter volátil (Young et al., 1999). Este fenómeno se observa en los histogramas de la Fig. VIII.4, ya que no muestran un aumento del porcentaje del acceso de poro por encima de 100  $\mu\text{m}$  como en el caso del hidrofugante. Este fenómeno indica que el producto en estos poros no llega a polimerizar y que el monómero se pierde por evaporación dada la gran velocidad de evaporación que se da en los mismos.

El aumento del porcentaje de acceso de poro cuyo tamaño está comprendido entre 1 y 3  $\mu\text{m}$  se explica por la aparición de las fisuras en el consolidante que poseen las mismas medidas (Fig. VIII.5E y VIII.6C y D).

Las fisuras intrapolímero y la obstrucción de ciertos accesos entre granos explican el aumento de la porosidad atrapante obtenida en las rocas tratadas con los consolidantes.

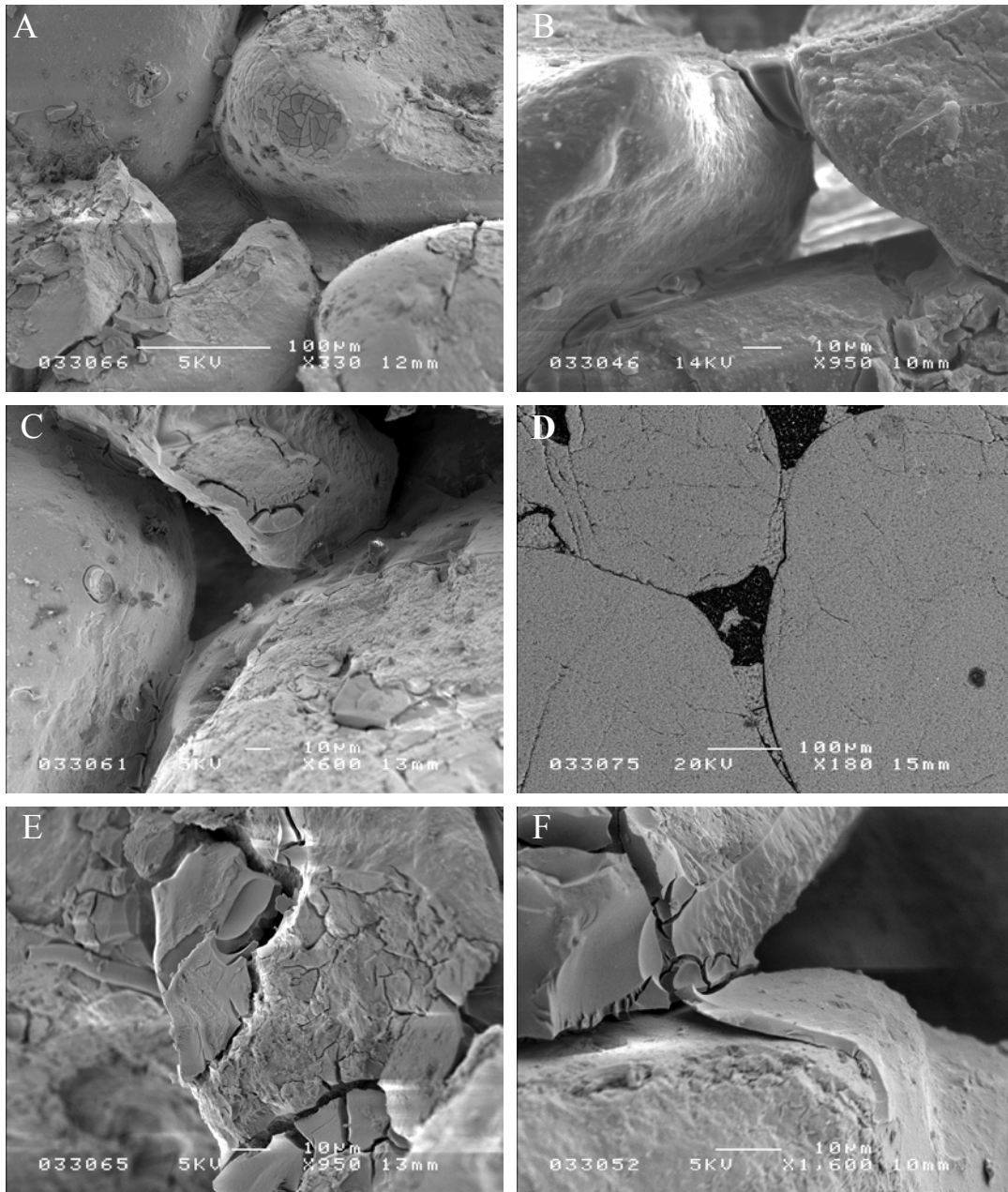


Fig. VIII.5: Aspecto al microscopio electrónico de diversas muestras de arenisca tratadas con los consolidantes KSOH y TV. (A) la foto muestra como la película del consolidante KSOH recubre la mayor parte de la superficie de los granos de cuarzo. (B) se observa como el consolidante TV une los granos muy próximos obstruyendo, por tanto, accesos de los poros afectando a la comunicabilidad de la red porosa. (C) la foto muestra como el consolidante KSOH reduce el diámetro del poro principal mediante la película que forma en la superficie de los granos y obstruye los accesos cuando tienen un diámetro inferior a  $10\ \mu\text{m}$ . (D) la foto realizada sobre lámina delgada muestra como el consolidante KSOH une los granos cerrando los accesos de los poros, lo que afecta a la comunicabilidad. (E) la foto muestra que el consolidante KSOH tiene un aspecto fisurado (grietas de deshidratación). Estas fisuras tienen un tamaño comprendido entre  $1$  y  $7\ \mu\text{m}$ . (F) en esta foto se puede distinguir el espesor de la película del consolidante TV que puede llegar a  $2\ \mu\text{m}$  en la proximidad de las zonas de retención capilar, donde se da la máxima polimerización del consolidante. También se ve que la película pierde espesor cuando más nos alejamos de la zona de retención capilar (canales  $\leq 10\ \mu\text{m}$ ).

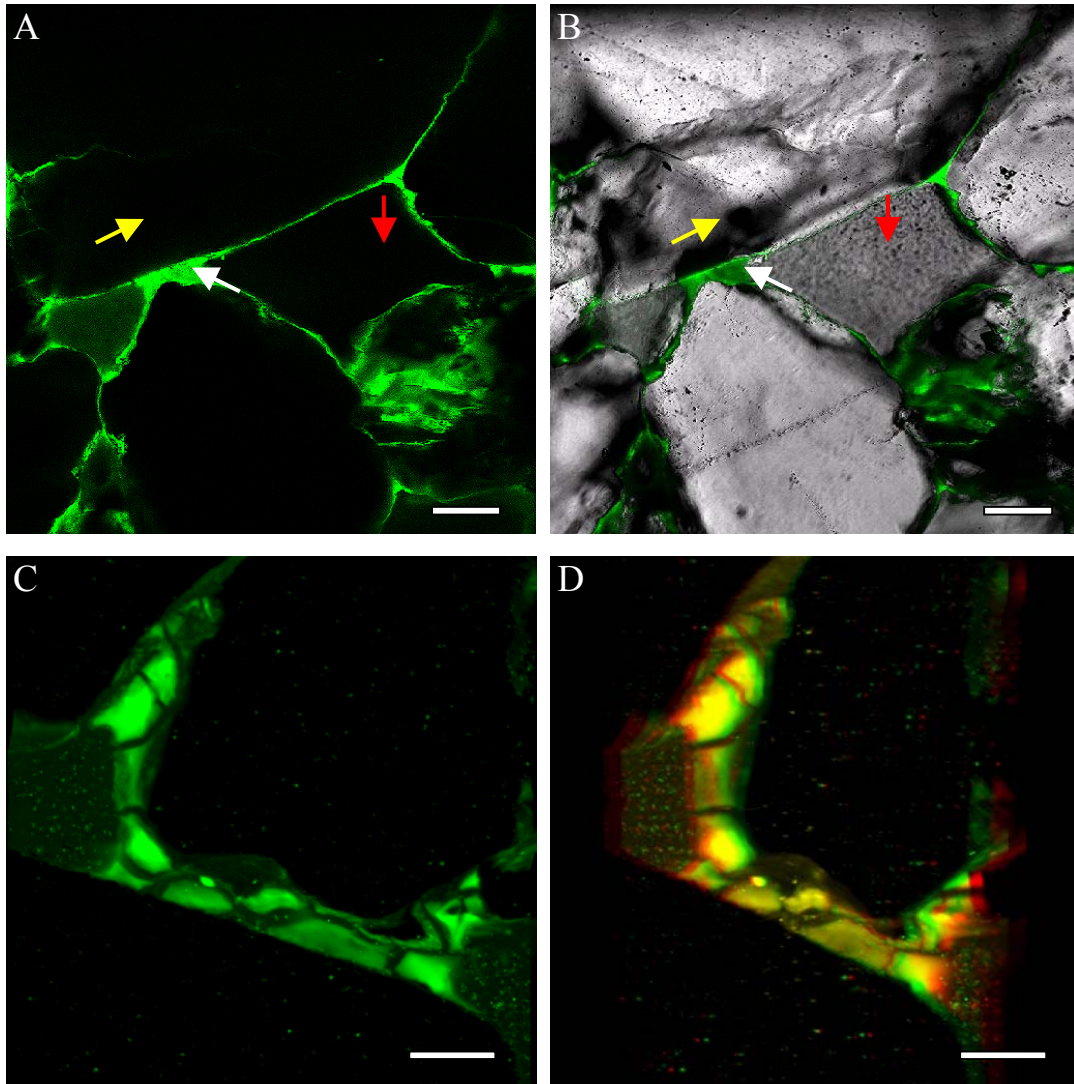


Fig. VIII.6: Distribución del consolidante TV dentro de la red porosa de la roca. (A) Imagen obtenida en el microscopio de fluorescencia (B) imagen combinada (luz reflejada + fluorescencia). En las fotos se observa que el consolidante (fluorescente) forma una película muy fina que recubre los granos y también se ve que la gran cantidad de consolidante se encuentra en los estrechamientos donde tapa los accesos de poros dejando el gran poro libre. (Flecha blanca, consolidante, roja, porosidad y amarilla, cuarzo. Escala: 80  $\mu\text{m}$ . (C) Imagen tridimensional y (D) estéreo de la distribución del consolidante dentro de la red porosa obtenida en el microscopio láser confocal de fluorescencia. Se observa las fisuras de deshidratación que caracterizan el consolidante después de su polimerización. . Escala: 40  $\mu\text{m}$ .

#### **VIII.2.4.1.2. Hidrofugante:**

##### ***VIII.2.4.1.2.1. Resultados de la porosimetría de mercurio:***

Las muestras tratadas con el hidrofugante acuoso THE apenas muestran cambios importantes en la distribución porométrica. La curva de intrusión de mercurio sigue siendo unimodal pero se ha producido una ligerísima disminución de los diámetros de los accesos de poros. Esto se manifiesta también en una pequeña disminución (1-2%) de la porosidad total y de la microporosidad. Como en el caso de los consolidantes este efecto se observa en el caso

de las muestras sin arcillas (Tabla VIII. 12), se produce una disminución del diámetro medio del poro debido al recubrimiento de los granos de cuarzo, o dicho de otra manera, al tapizado de las paredes de los poros por la película del hidrofugante. En el caso de las muestras con arcillas, se observa un aumento del diámetro medio del poro debido a la obstrucción de la porosidad por debajo de 3  $\mu\text{m}$  existente originalmente en esta roca.

Tabla VIII.11: Resultados comparativos de la distribución porométrica antes y después de la aplicación del hidrofugante THE.

	Porosidad total (%)	Macro (%)	Micro (%)	Infra (%)	Porosidad atrapante	Diámetro medio de poro ( $\mu\text{m}$ )
MB1	22,35	89,18	8,65	1,36	1,27	33,4
RD	20,8	82,43	13,35	4,22	0,60	19,82
THE4	19,74	80,46	16,53	3	1,69	20,88
THE7	20,07	91,98	6,91	1,1	2,76	32,21

La curva de distribución de porosidad de la roca tratada con el hidrofugante no muestra una gran diferencia con respecto a la curva de la muestra no tratada. Los histogramas muestran un desplazamiento de la moda del intervalo de 30-40  $\mu\text{m}$  en la roca sin tratar hacia el intervalo 20-30  $\mu\text{m}$  en la roca tratada con hidrofugante. Eso indica que los poros de diámetro 30-40  $\mu\text{m}$  se han convertido en los de 20-30  $\mu\text{m}$  por reducción de tamaño de poro. Eso confirma la hipótesis de una reducción generalizada de los tamaños de los poros. Se observa también en los histogramas que hay una reducción del porcentaje de la porosidad que tiene un tamaño de poro inferior a 3  $\mu\text{m}$ .

Tabla VII. 12. Resultados de la porosimetría de mercurio de las muestras en blanco (con y sin arcillas).

Muestras	Sin tratar		Tratadas									
	MB1	RD	KSOH2	KSOH1	TV7	TV3	KSH2	KSH3	TVHL1	TVHL2	THE7	THE4
Granulometría	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
Selección	MB	MB	MB	MB	MB	MB	MB	MB	MB	MB	MB	MB
Presencia de arcillas	0%	10%	0%	+/+	0%	+/+	0%	+/+	0%	+/+	0%	+/+
Densidad real	2,6	2,6	2,5	2,56	2,57	2,56	2,56	2,56	2,58	2,57	2,61	2,59
Densidad aparente	2,03	2,08	2,07	2,1	2,08	2,14	2,08	2,11	2,09	2,10	2,03	2,08
Porosidad total (%)	22,35	20,8	19,42	17,49	18,99	16,21	18,85	17,74	18,93	18,32	22,07	19,74
Macroporosidad (%)	89,18	82,43	78,6	69,53	72,2	42,06	83,42	70,35	83,52	83,03	91,98	80,46
Microporosidad (%)	8,65	13,35	19,9	29,06	26,37	55,55	14,91	28,11	14,93	15,82	6,91	16,53
Infraporosidad (%)	1,36	4,22	1,49	1,41	1,43	1,45	1,65	1,54	1,55	1,15	1,1	3
Porosidad atrapante	1,27	0,6	5,77	4,23	7,24	1,98	3,35	3,33	0,99	0,34	2,76	1,69
Diámetro medio ( $\mu\text{m}$ )	33,4	19,82	31,73	29,44	31,93	10,74	30,14	25,34	34,05	31,7	32,21	20,88
Moda ( $\mu\text{m}$ )		20-30	30-40	30-40	30-40		30-40	30-40	30-40	30-40	30-40	30-40

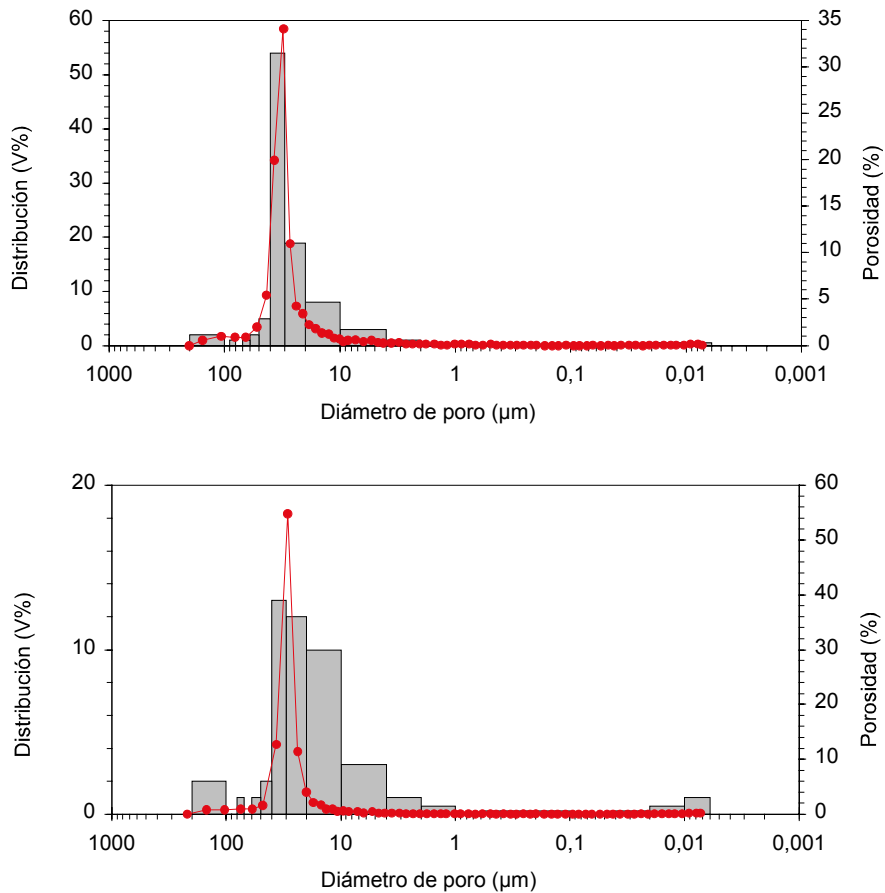


Fig. VIII.7: Distribución de la porosidad en función del diámetro de poro. (A) muestra en blanco. (B) muestra tratada con el hidrofugante Tegosivin HE328.

#### VIII.2.4.1.2.2. Estudio microscópico:

Las observaciones al microscopio electrónico y al confocal mostraron que el hidrofugante forma una película continua y regular que recubre todos los granos (Fig. VIII.8. A) y, en consecuencia, tapiza también los paredes de todos los capilares hasta los más pequeños (Fig. VIII.8B, C y D). Se ha observado también que la película hidrofugante forma puentes entre granos muy próximos (distancia de separación inferior a 3 μm) llegando a tapar, por tanto, el acceso de esos poros. Los hidrofugantes (THL y THE) tienen aspectos muy diferentes, el primero rugoso (Fig. VIII.8B) y el segundo como un gel de aspecto más liso (Fig. VIII.8C).

En el microscopio electrónico y en lámina delgada no se observa bien la película del hidrofugante debido a su poquísimos espesor y a sus características ópticas tan similares a las del cuarzo. Mientras que en el microscopio confocal se ve perfectamente la película del hidrofugante rodeando los granos de forma continua (coating) y tapizando así las paredes del poro sin llegar a modificar significativamente las dimensiones del mismo (Fig. VIII 8E y F).

En este sentido se ha podido observar que solo se cierran los microporos que tienen un diámetro por debajo de 3  $\mu\text{m}$ .

**VIII.2.4.1.2.3. Interpretación:**

El hidrofugante TEGOSIVIN HE 328 es una emulsión acuosa de un polimetil siloxano, es decir, un producto polimerizado y con un peso molecular muy superior al del silicato de etilo. Al penetrar en el soporte lapídeo el polímero establece rápidamente enlaces químicos con la superficie del cuarzo lo que inhibe su pérdida por evaporación y así tapiza toda la superficie de los granos con una película continua y regular. Gracias a su baja viscosidad el producto alcanza una buena profundidad de penetración (ver grado de penetración de los hidrofugantes, VIII.2.3.2)

La extrema delgadez de la película de hidrofugante (monomolecular) ha permitido que no se obstruyan los poros ni que se vean reducidas significativamente sus dimensiones. Esto explica la no variación de la forma de la curva de intrusión de mercurio y de los parámetros calculados. La película del hidrofugante es de muy poco espesor tal como muestran las imágenes del microscopio confocal (Fig. VIII. 8E).

La disminución de la microporosidad es debida al cierre de los poros por debajo de 3  $\mu\text{m}$  (distancia entre granos inferior a 3  $\mu\text{m}$ ) mediante la película de hidrofugante.



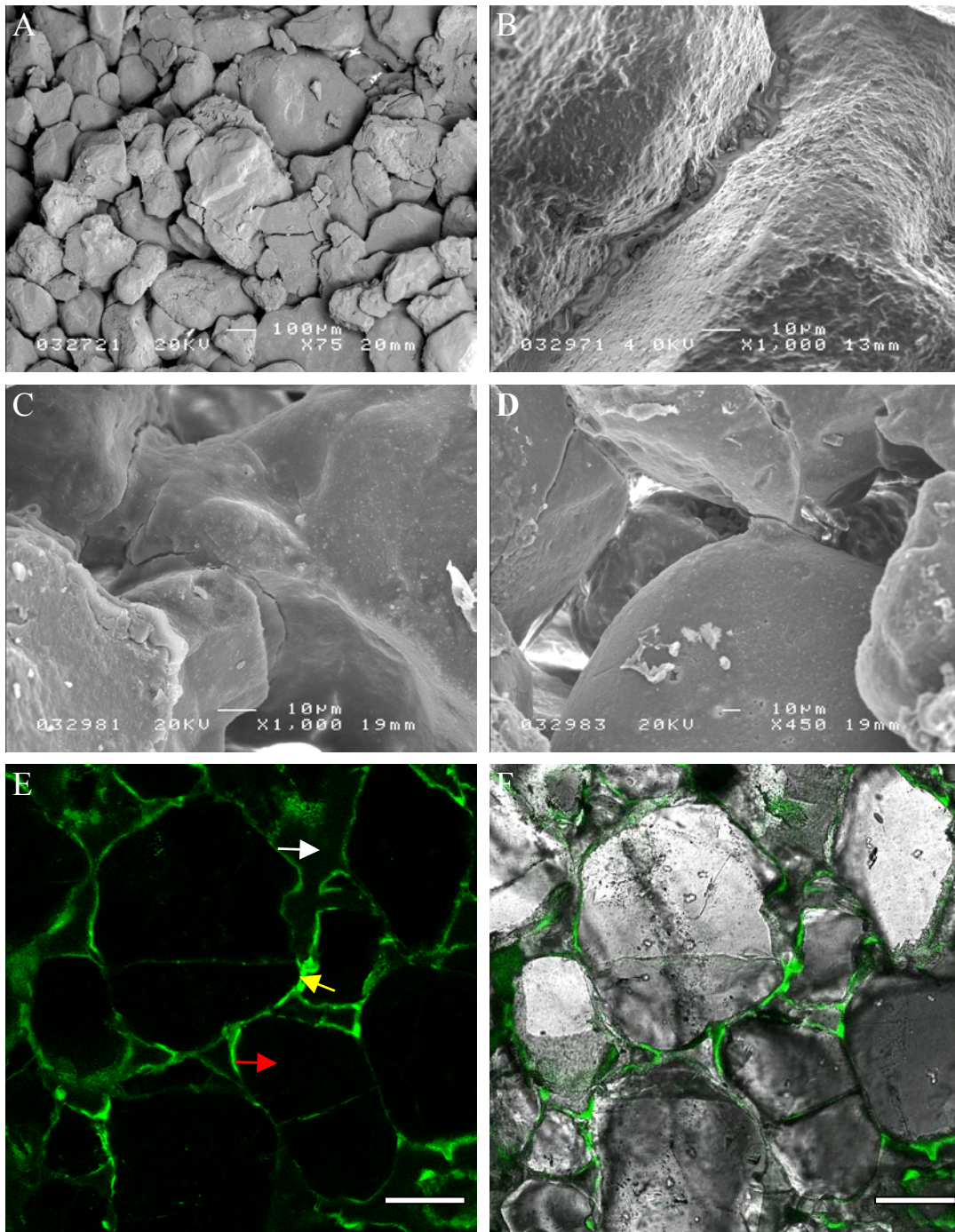


Fig. VIII.8.: Aspecto de los hidrofugantes al microscopio electrónico y confocal. (A) aspecto general de los granos de cuarzo de la arenisca tratada con el hidrofugante THL, se ve que este último recubre todos los granos de cuarzo sin excepción y da a la arenisca un aspecto terroso. (B) la foto muestra el aspecto rugoso del hidrofugante THL y como tapa los accesos de pocas micras. (C) aspecto de gel del hidrofugante THE. (D) la foto muestra que la película del hidrofugante se adhiere perfectamente a la superficie de los granos de cuarzo formando puentes entre los más próximos. (E) imagen de fluorescencia que muestra como la película fluorescente del hidrofugante rodea los granos de cuarzo y delimita los contornos triangulares de los poros. Flecha blanca: porosidad. Flecha roja: grano de cuarzo. Flecha amarilla: hidrofugante Escala:  $40\ \mu\text{m}$ . (F) imagen combinada (luz reflejada + fluorescencia), donde se visualiza la película del hidrofugante y los granos de cuarzo a la vez. Escala:  $40\ \mu\text{m}$ .



### **VIII.2.4.1.3. Mezclas:**

#### ***VIII.2.4.1.3.1. Resultados de la porosimetría de mercurio:***

En el caso de las muestras tratadas con el consolidante Tegovakon más el hidrofugante tegosivin HL100 se produce una moderada disminución en la porosidad, una ligera disminución de la macroporosidad y de la infraporosidad, y un pequeño aumento de la microporosidad. En conjunto, las variaciones observadas con respecto a las muestras en blanco son escasas. Además, los resultados son muy parecidos a los obtenidos por los consolidantes ya que el hidrofugante no produce cambios significativos en la red porosa como ha sido demostrado anteriormente.

En las muestras tratadas con la mezcla Keim-Silex H se produce un aumento de la microporosidad que corresponde a la disminución sufrida por la macroporosidad. También se produce una disminución de la infraporosidad y un aumento significativo de la porosidad atrapada como muestra la Tabla VIII.13.

Tabla VIII.13: Resultados comparativos de la distribución porométrica antes y después de la aplicación de las mezclas KSH y TVHL.

	Porosidad total (%)	Macro (%)	Micro (%)	Infra (%)	Porosidad atrapada	diámetro medio de poro ( $\mu\text{m}$ )
MB1	22,35	89,18	8,65	1,36	1,27	33,4
RD	20,8	82,43	13,35	4,22	0,60	19,82
KSH2	18,85	83,42	14,91	1,65	3,35	30,14
KSH3	17,74	70,35	28,11	1,54	3,33	25,34
TVTHL1	18,93	83,28	15,38	1,35	0,99	34,05
TVTHL2	18,32	83,03	15,82	1,15	0,34	31,7

Los histogramas A y B de la Fig. VIII.9 muestran que la aplicación del Keim-silex H provoca una disminución del porcentaje de poros cuyo diámetro está comprendido entre 20 y 30  $\mu\text{m}$ . De la misma manera se observa un aumento moderado de la microporosidad, muy inferior al obtenido en el caso de los consolidantes. Los resultados obtenidos por el Keim-Silex H son muy parecidos a los del Keim-Silex OH a pesar de la doble acción (consolidante+hidrofugante) que caracteriza este producto.

La comparación del histograma C de la Fig. VIII.9 y del histograma B de la figura VIII.4 muestra que la aplicación posterior del hidrofugante Tegosivin HL 100 tapa la microporosidad por debajo de 4  $\mu\text{m}$  generada por la aplicación del consolidante Tegovakon V. Los histogramas B y C de la Fig. VIII.9 muestran que la aplicación en este caso de un consolidante seguido de un hidrofugante genera menos microporos que la aplicación única de un consolidante o un producto de doble acción.

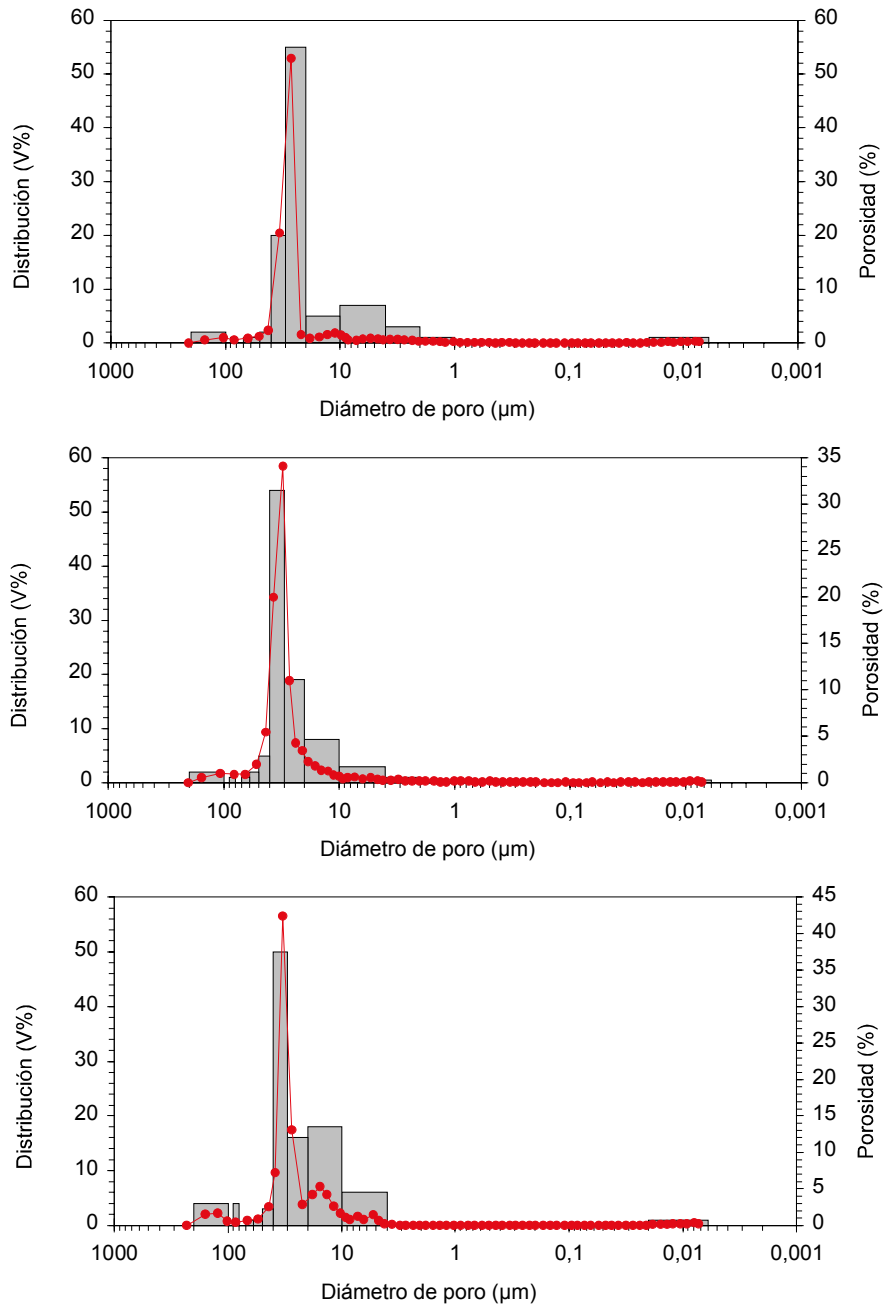


Fig. VIII.9: Distribución de la porosidad en función del diámetro de poro. (A) muestra en blanco. (B) muestra tratada con Keim-Silex H. (C) muestra tratada primero con el Tegovakon V y después con el Tegosivin HL100. La curva es una representación puntual de los porcentajes de porosidad correspondientes a cada tamaño de poro experimental. Las histogramas representan el porcentaje cumulativo de porosidad correspondiente a los tamaños de poros agrupados por intervalos de 10  $\mu\text{m}$ .

#### VIII.2.4.1.3.2. Estudio microscópico:

Tanto en el microscopio electrónico como en el microscopio confocal se observa que el consolidante KSH se comporta de una manera similar a la de los consolidantes Keim-Silex OH y TegovakonV (Fig. VIII. 10).