



Trabajo Fin de Grado

Grado en Química

# Estudio de la viabilidad de la limpieza de manchas metálicas generadas por lixiviados de bronce sobre mármol utilizando geles naturales

Autora:

Inés Barbier de Olano

Directora:

Nagore Prieto Taboada

Co-Director:

Gorka Arana Momoitio

© 2022, Inés Barbier de Olano

Leioa, 22 de julio de 2022





TRABAJO FIN DE GRADO  
GRADO EN QUÍMICA

**Estudio de la viabilidad de la limpieza de  
manchas metálicas generadas por  
lixiviados de bronce sobre mármol  
utilizando geles naturales**

**MEMORIA PRESENTADA POR  
Inés Barbier de Olano**

**FECHA DE MATRICULACIÓN Y DEFENSA: 22/07/2022**

**DIRECTORA: Nagore Prieto Taboada**

**CO-DIRECTOR: Gorka Arana Momoitio**

**DEPARTAMENTO: Química Analítica**





## Resumen

---

El patrimonio cultural es un ámbito que requiere un buen cuidado de sus bienes. Tanto su conservación como restauración deben hacerse de la forma menos invasiva posible, a fin de no estropear las obras de arte. Pero esta tarea no siempre es fácil. En lo que implica la aparición de manchas de lixiviados de cobre en superficies de mármol, una de las alternativas más novedosas para su limpieza es el uso de geles semirrígidos de Agar. Estos geles, gracias a su adhesividad y poder de absorción, permiten la extracción de los metales sin provocar daños en la superficie. Por ello, es un campo de interés, en el cual se encuentran opciones similares como el Kudzu y el Konjac. Además, el añadir quelantes a estos geles, puede incrementar su capacidad de extracción.

Este trabajo comprueba la efectividad en la limpieza de lixiviados de cobre con geles semirrígidos de Agar, Kudzu y Konjac, realizándose dos aplicaciones de 8 h cada una. Los aditivos que presentaron mejores extracciones fueron el citrato sódico, EDTA y ácido glucónico.

Se utilizaron técnicas como colorimetría, XRF y espectroscopía Raman para la caracterización de las probetas de mármol, así como ICP-MS para analizar el contenido de los diferentes geles.

Palabras clave: patrimonio cultural, gel, Agar, Kudzu, Konjac, lixiviados, cobre.



## Abstract

---

Cultural heritage is an area that requires good care of its assets. Both its conservation and restoration must be done in the least invasive possible way, so as not to damage the artworks. But this task is not always easy. In what involves the appearance of copper leachate stains on marble surfaces, one of the newest alternatives for their cleaning is the use of semi-rigid Agar gels. These gels, due to their adhesiveness and absorption power, allow the extraction of metals without causing damage to the surface. This is therefore a field of interest, in which similar options such as Kudzu and Konjac are found. Moreover, the addition of chelating agents to these gels can increase their extraction capacity.

This labwork tests the effectiveness in the cleaning of copper leachates with semi-rigid Agar, Kudzu and Konjac gels, with two applications of 8 h each. The chelating agents that showed the best extractions were sodium citrate, EDTA and gluconic acid.

Techniques such as colorimetry, XRF and Raman spectroscopy were used to characterize the marble mock-ups, as well as ICP-MS to analyze the content of the different gels.

Key words: cultural heritage, gel, Agar, Kudzu, Konjac, leachates, copper.



## ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS .....	1
1.1. ANÁLISIS DE MATERIALES PÉTREOS .....	1
1.2. LOS GELES.....	2
1.2.1. Agar .....	3
1.2.2. Konjac .....	3
1.2.3. Kudzu.....	4
1.3. MÉTODOS DE ANÁLISIS .....	5
1.3.1. Colorimetría .....	5
1.3.2. Rayos X.....	8
1.3.3. Espectroscopía Raman .....	9
1.3.4. Espectroscopía de masas con acoplamiento inductivo de plasma..	10
1.4. OBJETIVOS .....	11
2. DESARROLLO .....	12
2.1. PARTE EXPERIMENTAL.....	12
2.1.1. Materiales y reactivos.....	12
2.1.2. Aparatos e instrumentos.....	13
2.1.3. Procedimiento .....	13
2.1.3.1. Optimización de la concentración de gelificante y temperatura .....	13
2.1.3.2. Estudio de la adición de quelantes .....	14
2.1.3.3. Caracterización de las probetas .....	15
2.1.3.4. Generación de lixiviados artificiales en las probetas ( $t_1$ ) .....	15
2.1.3.5. Limpiezas de las probetas.....	16
2.1.3.5.1. Primera aplicación ( $t_2$ ) .....	16
2.1.3.5.2. Segunda aplicación ( $t_3$ ) .....	17
2.1.3.6. Análisis de los geles .....	17
2.2. RESULTADOS Y DISCUSIONES.....	17
2.2.1. Preparación de geles .....	17
2.2.2. Generación de lixiviados y limpieza en las probetas .....	18
2.2.3. Caracterización de las probetas.....	21
2.2.3.1. Colorimetría.....	21
2.2.3.2. XRF .....	23



2.2.3.3. Espectroscopía Raman.....	26
2.2.4. Análisis de los geles.....	29
3. CONCLUSIONES.....	32
4. REFERENCIAS.....	33
ANEXO .....	I
Anexo 1. Limpieza de las probetas.....	I
Anexo 2. Colorimetría .....	II
Anexo 2.1. Colores de las probetas .....	II
Anexo 2.2. Variación de color de las probetas .....	V
Anexo 3. XRF .....	VI
Anexo 4. Espectroscopía Raman.....	VII
Anexo 5. Análisis de los geles por ICP.....	VIII
Anexo 5.1. Contenido de las disoluciones en el proceso de digestión .....	VIII
Anexo 5.2. Resultados del análisis .....	X



## 1. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

La arqueometría es la disciplina de ciencia aplicada al estudio del arte y la arqueología mediante técnicas físicas y químicas. Algunos de los propósitos son datar, autentificar, conservar o restaurar objetos dentro del ámbito de patrimonio cultural. Para ello, es primordial el uso de técnicas de caracterización que permitan un análisis no destructivo y mínimamente invasivo, tarea que en muchas ocasiones supone todo un reto por las características del trabajo en particular [1].

Con el paso del tiempo se han ido desarrollando nuevas técnicas para tratar muestras dentro de esta área, cuyo objetivo suele ser el análisis estructural o la determinación de la composición química entre otros. Estos métodos deben ser sensibles a nivel microscópico a fin de poder distinguir detalladamente el material a estudiar [1].

### 1.1. ANÁLISIS DE MATERIALES PÉTREOS

En el tema que nos concierne, edificios y/o esculturas, uno de los factores que más afecta es la meteorización de sales. Estas sales pueden provenir de diferentes fuentes, tales como la composición de la piedra, la contaminación atmosférica o si se ha hecho uso de algún material de preservación [2].

Comúnmente estas sales son eliminadas con agua, disolventes orgánicos, quelantes o resinas de intercambio iónico [3, 4]. Aunque estos procedimientos pueden suponer ataques muy agresivos sobre el material a fin de obtener la mejor limpieza.

En zonas urbanas, la piedra se ve afectada por factores físicos como el viento, la lluvia, contaminantes corrosivos o el ataque de microorganismos, como pueden ser bacterias u hongos [5].

El uso de metales y piedra en una misma obra suele conducir a problemas de conservación. El cobre y sus aleaciones, como el bronce, se caracterizan por corroerse, sobre todo al exponerse al aire libre [6]. Con ello, surgen manchas azuladas o verdosas, características de lixiviados de cobre, las cuales suponen un inconveniente. En algunos casos puede derivarse en problemas estructurales



como falta de cohesión o pulverización, aunque principalmente supone un problema estético [3, 6].

Lamentablemente, la limpieza de estos lixiviados de cobre suele ser una tarea ardua, sobre todo en piedras calizas, como el mármol, ya que la calcita contenida en ellas es sensible al ataque de los productos utilizados para la solubilización del cobre. Actualmente, uno de los compuestos más empleados son las sales de amonio, mayormente en forma de carbonato o bicarbonato [6].

## 1.2. LOS GELES

Los hidrogeles son ampliamente aplicados en campos como la biología, biomedicina o farmacia entre tantos [7]. Actualmente, suponen una de las técnicas más novedosas para la limpieza de patrimonio cultural [8, 9]. Son utilizados para limpiar diferentes superficies, como pueden ser esculturas, cuadros o incluso fragmentos de papel [4, 10].

Algunas de las ventajas que presentan los hidrogeles es que cuentan con una aplicabilidad muy fácil, consiguiendo limpiezas muy efectivas, además de que la reproducibilidad del proceso puede controlarse vigilando el tiempo de contacto con la superficie. También permiten controlar la cantidad de fluido que se libera al sustrato, minimizando la posibilidad de contaminación [3, 4]. Por el contrario, el proceso se ve afectado por la dificultad a la hora de retirar el producto de la superficie, teniendo que realizarse lavados con algodón y disolventes adecuados. Aunque este inconveniente puede solucionarse con el uso de geles semirrígidos [3]. Los más estudiados son los geles de Agar, aunque en el presente trabajo se estudiarán otros gelificantes como el Kudzu o Konjac.

Los geles pueden prepararse añadiendo surfactantes o quelantes, de forma que su uso pueda realizarse dependiendo de las características del sustrato [9]. Así, se encuentran estudios que demuestran que la eliminación de los lixiviados de cobre es doblemente efectiva al añadir quelantes como ácido etilendiaminotetraacético (EDTA), citrato de amonio tribásico (TAC) o alanina (ALA) [3, 4, 7, 11]. De hecho, la ALA presenta una gran selectividad de extracción de cobre tanto en forma de disolución acuosa como en gel [6, 11].

### 1.2.1. Agar

El Agar, cuya estructura química se ve en la **Figura 1**, es un polisacárido natural, soluble en agua y neutro, que es extraído de diferentes especies de algas rojas de la clase de las *Rhodophyceae* (del orden de las *Gelidiales* y *Gracilariales*) [3, 4, 9]. Se forma por dos tipos de polisacáridos: agarpectina y agarosa [9]. Así, es capaz de formar geles hidrofílicos, termorreversibles y semirrígidos [3, 4]. Este tipo de geles presentan una microestructura ordenada y muy porosa, cuya distribución de tamaño de poro es homogénea, lo que le permite retener agua y favorecer la migración de líquidos dentro de ellos. De esta forma, al aplicarlo en una superficie, actúa como una esponja, disolviendo los compuestos solubles que pueda presentar dicha superficie [9].

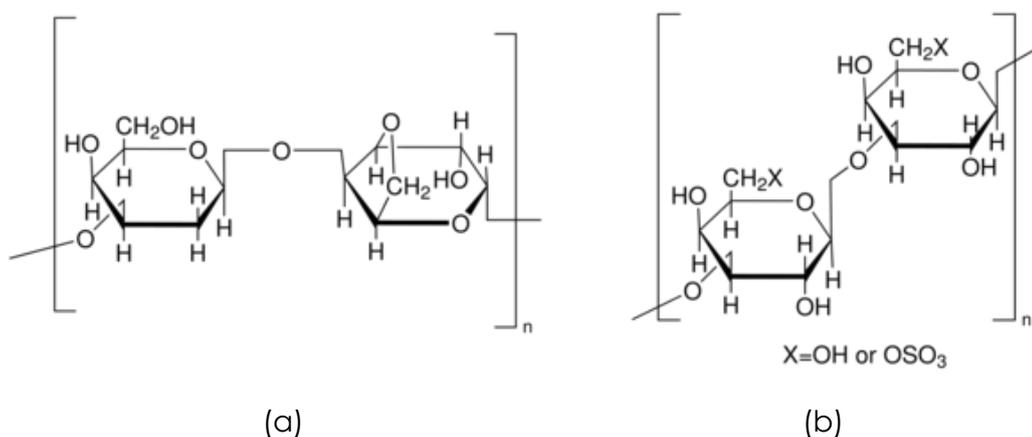


Figura 1. Estructura química del Agar: estructuras de la agarosa (a) y agarpectina (b) [12].

Los geles de Agar son conocidos por ser muy versátiles. En el ámbito de patrimonio cultural, resultan ser una muy buena opción para la limpieza de lixiviados ya que apenas generan impacto en las obras de arte, tienen un bajo coste, su aplicabilidad es muy diversa y puede llevarse a cabo en diferentes condiciones ambientales, además de que resultan ser una opción más “verde” [4, 7].

### 1.2.2. Konjac

El Konjac glucomanano, cuya estructura química se muestra en la **Figura 2**, es un polisacárido soluble en agua y neutro que se extrae de tubérculos de Konjac *Amorphophallus*. La cadena principal se compone de monómeros de D-manosa y D-glucosa [13-15]. Dado que es un polímero natural, se caracteriza

por su biodegradabilidad, biocompatibilidad y no toxicidad, lo que lo convierte en un compuesto seguro. Además, tiene una buena capacidad para formar films, aparte de que es capaz de absorber agua y gelificar. Es por ello que ha sido utilizado en campos como la cocina, farmacia o cosmética [13, 14].

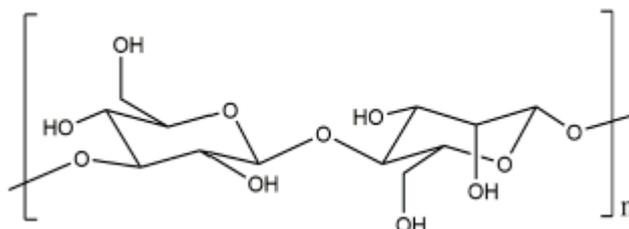


Figura 2. Estructura química del Konjac glucomanano [13].

De este compuesto se obtienen geles porosos y ultraligeros de muy baja densidad y gran fuerza mecánica. Estos hidrogeles pueden combinarse con iones metálicos u otros compuestos o contaminantes mediante enlaces de hidrógeno. De hecho, los hidrogeles de Konjac combinados con ácido poliacrílico son efectivos en la adsorción de  $\text{Cu}^{2+}$  de disoluciones acuosas [14].

Aunque parece ser un compuesto prometedor, en el ámbito de patrimonio cultural apenas hay estudios de este tipo de gel. De todas formas, se ha comprobado su efectividad para la limpieza de suciedad y sudor sobre superficies de madera en instrumentos musicales [13].

### 1.2.3. Kudzu

El almidón de Kudzu es un extracto que se obtiene por procesamiento natural de la planta *Pueraria lobata*. Su principal aplicación es en la industria alimenticia y farmacéutica. Presenta buena capacidad adhesiva y, gracias a su contenido en daidzeína, un compuesto natural anti microbiológico, es resistente al ataque de microorganismos [16, 17].

Sin embargo, aunque sus características lo sustentan como una gran alternativa para la restauración y conservación de patrimonio cultural, apenas hay estudios de ello. Por el momento, se han registrado trabajos que demuestran su eficacia en la conservación de papel [17].



### 1.3. MÉTODOS DE ANÁLISIS

En el presente trabajo se utilizaron diferentes técnicas analíticas. Para caracterizar las probetas de mármol, se hizo uso de colorimetría, fluorescencia de rayos X (XRF) y espectroscopía Raman. Para estudiar el contenido de los geles se utilizó espectrometría de masas por plasma acoplado inductivamente (ICP-MS).

#### 1.3.1. Colorimetría

La colorimetría es la ciencia que estudia y desarrolla métodos de cuantificación del color a fin de obtener valores numéricos que permitan clasificarlos y normalizarlos. En química, es un método ampliamente utilizado para medir la intensidad del color de una disolución [18].

En esta técnica se estudian las tres propiedades que hacen que cada color sea único [18]:

- Tono. Se define como el recorrido que hace un color en el círculo cromático, siendo lo que diferencia a un color de otro.
- Luminosidad. Hace referencia a que tan oscuro o claro es un color, de forma que una mayor luminosidad lo acerca al blanco y una menor, al negro.
- Saturación. Representa la intensidad cromática o pureza de un color, determinada por la cantidad de luz que contiene el color.

Una de las formas más comunes para el análisis del color es el uso de un colorímetro. El colorímetro es un dispositivo que permite realizar la cuantificación de un color mediante la medición de 3 variables, permitiendo así la comparación entre ellos [18]. Para entender mejor su mecanismo, se debe definir lo que es un espacio de color.

Un espacio de color se trata de una forma de expresar el color de un objeto utilizando algún tipo de símbolo, como un número. La Comisión Internacional de Iluminación (CIE), una organización sin ánimo de lucro considerada la autoridad en ciencia de la luz y el color, es quien ha definido espacios de color, como CIE XYZ, CIE L\*C\*h\* y CIE L\*a\*b\*, para poder expresar el color de forma objetiva. En

este trabajo nos centraremos en los dos últimos, ya que son los más empleados [19].

El espacio de color  $L^*a^*b^*$ , también conocido como CIELAB, es el más utilizado ya que correlaciona los valores numéricos y la percepción humana de forma consistente. En este espacio, se definen tres parámetros diferentes, los cuales se muestran en la **Figura 3**:  $L^*$ , luminosidad;  $a^*$ , coordenadas rojo-verde; y  $b^*$ , coordenadas amarillo-azul. Los equipos de análisis de color, como los espectrofotómetros o los colorímetros, pueden cuantificar dichos parámetros fácilmente, determinando así el color de un objeto [19].

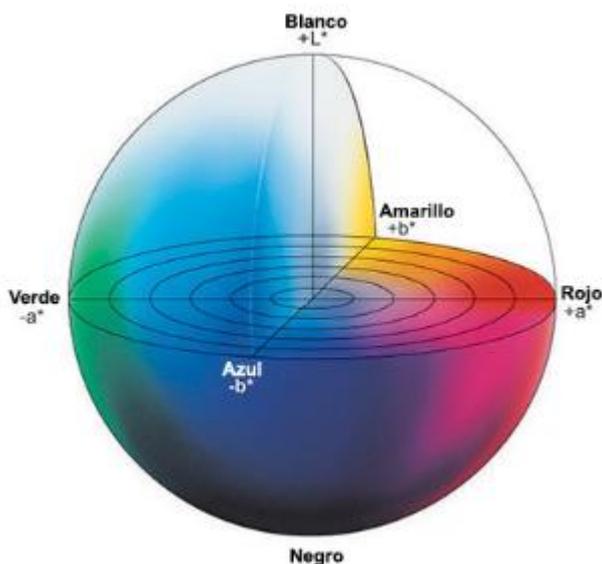


Figura 3. Esquema del espacio de color CIELAB [19].

En cuanto al espacio de color  $L^*C^*h^*$ , también ampliamente utilizado, es similar al CIELAB ya que cuenta con el mismo diagrama, pero en lugar de utilizar coordenadas rectangulares, usa coordenadas cilíndricas. Así, se definen los parámetros que se muestran en la **Figura 4**:  $L^*$ , luminosidad;  $C^*$ , croma o saturación, representada por la distancia desde el eje de luminosidad; y  $h^*$ , ángulo de matiz, que comienza en el eje  $+a^*$  [20]. Este espacio de color resulta ser más intuitivo ya que el parámetro  $C$  se relacionan directamente con la saturación y el  $h$ , con el tono.

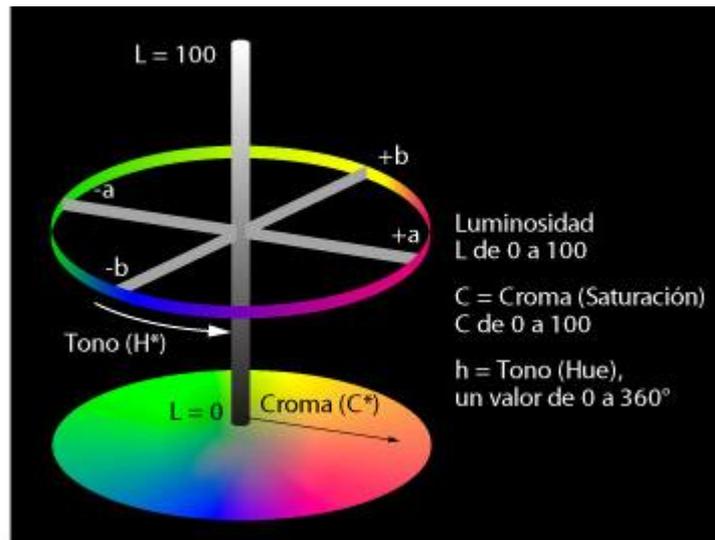


Figura 4. Esquema del espacio de color CIE L\*C\*h [21].

Para obtener los valores L\*C\*h partiendo de los datos obtenido por L\*a\*b\*, se utilizan las siguientes ecuaciones:

$$C^* = \sqrt{a^{*2} + b^{*2}} \quad (1)$$

$$h = \arctan\left(\frac{b^*}{a^*}\right) \quad (2)$$

El valor de h se expresa en grados (0 – 360°), siendo la correspondencia de los tonos y los ángulos obtenidos la que se muestra en la **Figura 5** [21].

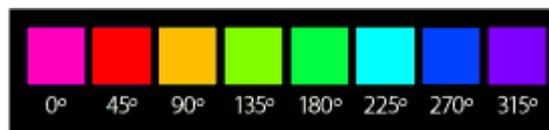


Figura 5. Correspondencia de tonos y ángulos de matiz [21].

A la hora de realizar las comparativas de color entre dos muestras, se define la diferencia de color según la siguiente ecuación:

$$\Delta E = \sqrt{\Delta L^{*2} + \Delta a^{*2} + \Delta b^{*2}} \quad (3)$$

Estas diferencias de color se rigen según la **Tabla 1**, estableciéndose si son grandes o no [22].

Tabla 1. Evaluación para los componentes de diferencia de color.

$\Delta E$	Grado de diferencia
0	Diferencia no apreciable
1	Diferencia muy ligera, justo apreciable
2	Diferencia ligera, claramente apreciable
3	Diferencia moderada
4	Diferencia considerable
5	Diferencia muy grande

### 1.3.2. Rayos X

Si se bombardea un átomo con electrones lo suficientemente energéticos, o con radiación X, se expulsa un electrón de los niveles internos de dicho átomo. El lugar de este electrón se ocupa rápidamente por un electrón de un nivel externo, cuyo lugar a su vez se ocupa por un electrón de un nivel aún más externo [23].

Como se muestra en la **Figura 6**, cada una de estas transiciones supone la liberación de un fotón de rayos X, cuya energía caracteriza al elemento al cual pertenece. Midiendo la energía de estos fotones producidos al excitar la muestra, pueden identificarse los elementos de los que se compone. Así, el recuento de fotones permite la cuantificación de dichos elementos; se consigue realizar análisis semicuantitativos de las muestras [23].

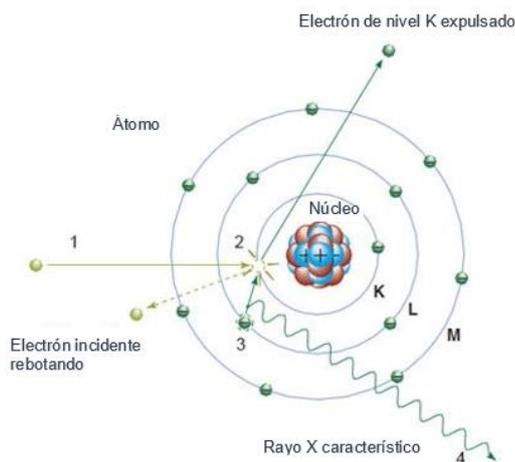


Figura 6. Proceso de generación de rayos X [24]

Los espectros de rayos X no dependen ni del estado físico ni de la composición química de la muestra. Aunque esto sirve de excepción para los elementos más

ligeros, ya que sus electrones internos no participan en el enlace químico y, por ello, no les afecta significativamente el comportamiento de los electrones de valencia [23].

Cuando el haz de radiación X que se bombardea a la muestra contiene longitudes de onda más cortas que el borde de absorción de las líneas espectrales de interés, se emiten espectros de rayos X fluorescentes. Tras esta absorción fotoeléctrica, el átomo se encuentra en un estado muy excitado [23].

La fluorescencia de rayos X permite analizar los elementos directamente de la superficie de muestras sólidas [23]. Así, dentro del campo de patrimonio cultural, es ampliamente utilizada para el análisis de pinturas, tintas, pigmentos, papiros... [1]. También se encuentran estudios sobre análisis in-situ de esculturas de bronce [25].

### 1.3.3. Espectroscopía Raman

Esta técnica permite la determinación de la composición y estructura molecular de compuestos tanto orgánicos como inorgánicos. Se puede llevar a cabo con muestras líquidas, sólidas o gas [23].

La muestra se ilumina con una fuente de luz monocromática de alta energía, que suele ser un láser. Algunos fotones incidentes colisionan con las moléculas de la muestra y se dispersan con una energía invariable; las colisiones son elásticas, donde la frecuencia de la luz dispersa ( $\nu$ ) es la misma que la de la luz original ( $\nu_0$ ). Este efecto se denomina dispersión Rayleigh, mostrado en la **Figura 7** [23].

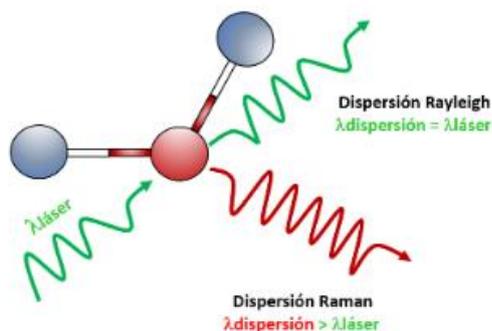


Figura 7. Dispersiones Rayleigh y Raman producidas tras incidir una muestra con láser [26].

Aunque también puede ocurrir otro tipo de dispersión conocido como efecto Raman. Este efecto toma lugar cuando el haz de radiación incide en una muestra que contiene moléculas polarizables. Como se muestra en la **Figura 8**, la molécula absorbe la energía de la radiación incidente, excitándose a estados de mayor energía vibracional (líneas Stokes), o cede esa energía a los fotones incidentes, de modo que la molécula vuelve a su estado vibracional base (líneas anti-Stokes). La diferencia entre la radiación incidente y la dispersión Raman produce el espectro vibracional de interés [23].

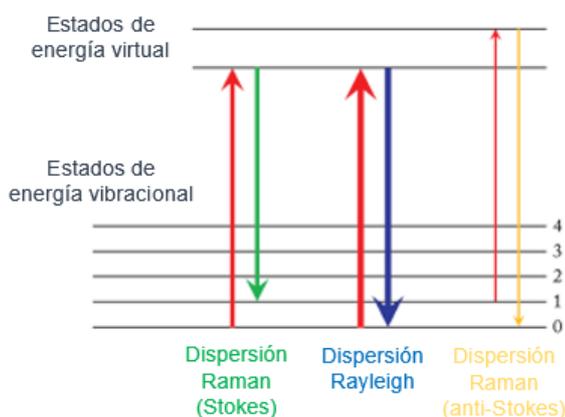


Figura 8. Esquema de los estados energéticos de las dispersiones Rayleigh y Raman [1].

### 1.3.4. Espectroscopía de masas por plasma acoplado inductivamente

En el análisis de disoluciones y muestras gaseosas se suelen utilizar fuentes de plasma. Las antorchas de plasma de argón de acoplamiento inductivo (ICAP o ICP) obtienen su potencia de la interacción de un campo magnético de alta frecuencia y el gas argón ionizado [23].

En la espectrometría de masas por plasma acoplado inductivamente (ICP-MS), la muestra, que suele estar en forma líquida, se bombea al sistema de introducción de muestras, que consta de una cámara de spray y un nebulizador. Sale en forma de aerosol y se dirige a través de un inyector de muestra hacia la base del plasma. Al pasar por las diferentes zonas de calentamiento de la antorcha de plasma, se seca, se vaporiza, se atomiza y se ioniza [27].

La antorcha, que se coloca en posición horizontal, se utiliza para generar iones con carga positiva en lugar de fotones, como ocurre en otras técnicas. Los dispositivos de separación de masas permiten que los iones del analito de una

determinada relación masa-carga ( $m/z$ ) pasen al detector y filtran todos los iones interferentes del analito y la matriz. El proceso final consiste en convertir los iones en una señal eléctrica [27].

Esta técnica ofrece límites de detección extremadamente bajos en el rango de partes por trillón (ppt), además de la cuantificación en el nivel de partes por millón (ppm) [27].

Todo el esquema del proceso se muestra en la **Figura 9**.

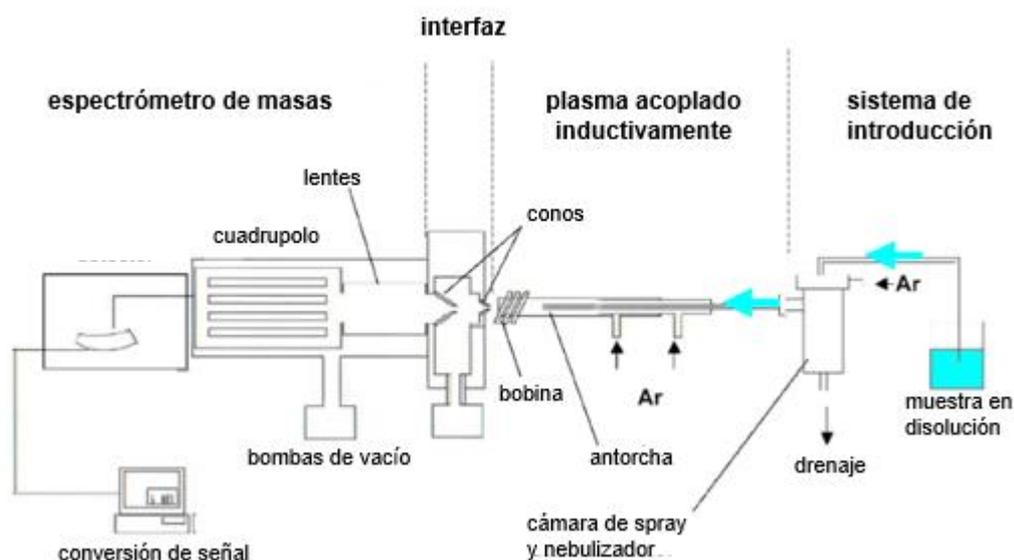


Figura 9. Esquema de un ICP-MS [28].

#### 1.4. OBJETIVOS

El objetivo principal de este trabajo es el estudio de la eficacia de la limpieza de lixiviados de cobre sobre mármol utilizando geles de Agar, Konjac y Kudzu.

Se estudiarán las condiciones óptimas de concentración de gelificante y temperatura, necesarias para la obtención de geles con la suficiente rigidez y adhesividad para su uso sobre superficies. Además, se establecerá la viabilidad de la adición de diferentes quelantes, analizando si suponen cambios significativos en cuanto a las características físico-químicas de los geles.

Tras establecer la validez del método, se examinarán las posibles diferencias existentes en la limpieza de las probetas con los distintos quelantes añadidos. Para ello, el mármol será caracterizado mediante diferentes técnicas



(colorimetría, XRF y Raman), mientras que el contenido de los geles se analizará vía ICP-MS.

## 2. DESARROLLO

### 2.1. PARTE EXPERIMENTAL

#### 2.1.1. Materiales y reactivos

Como gelificantes se usaron Agar-agar para microbiología de Fluka Analytical (España), raíz de Kudzu de Mitoku Co. (Tokio, Japón) y raíz de Konjac de Biotiva (Alemania).

Los quelantes empleados fueron citrato sódico dihidrato 99% ( $C_6H_5Na_3O_7 \cdot 2 H_2O$ ) de Sigma-Aldrich (Austria), oxalato sódico 99.5% ( $C_2Na_2O_4$ ) de Sigma-Aldrich (España), sal sódica de ácido glucónico para síntesis ( $C_6H_{11}NaO_7$ ) de Sigma-Aldrich (Francia), ácido salicílico 99% ( $C_7H_6O_3$ ) de Sigma-Aldrich (China) y sal disódica de ácido etilendiaminotetraacético dihidrato 99% (EDTA,  $C_{10}H_{14}N_2Na_2O_6 \cdot 2 H_2O$ ) de Panreac Química S.A. (Barcelona, España).

En la preparación de los geles se emplearon una probeta 50 mL de BRAND ( $\pm 0.8$  mL, 20°C), un vaso de precipitados 150 mL, vidrios de reloj, varilla, termómetro, un mortero de ágata y placas Petri de plástico ( $\varnothing = 8.5$  cm).

Se usaron 15 probetas de mármol blanco de dimensiones 4 x 4 x 1.5 cm.

Para la formación de la pátina de cobre en las probetas se utilizó  $CuSO_4 \cdot 5 H_2O$  99% de Scharlau (Alemania). Como material, se requirió de un recipiente de plástico (20 x 18 x 6.5 cm) y un vaso de 600 mL VWR.

La digestión ácida de los geles se llevó a cabo con ácido clorhídrico 36% (HCl, Tracepur®) y ácido nítrico 69% ( $HNO_3$ , Tracepur®) de Merck (Alemania). Las digestiones se filtraron con jeringas Omnifix® de 20 mL de Braun y filtros de 0.45  $\mu m$  ( $\varnothing = 25$  mm) de Teknokroma. Las disoluciones finales se realizaron con micropipetas Eppendorf Research® de 500-5000  $\mu L$ .

El almacenamiento de los geles tras las limpiezas y las disoluciones finales se realizaron en tubos Falcon de 50 mL. Las disoluciones de  $CuSO_4$  para analizar por ICP se realizaron en matraces aforados de 25 mL ( $\pm 0.4$  mL) y 50 mL ( $\pm 0.6$  mL) de Endo Glassware.



## 2.1.2. Aparatos e instrumentos

Los reactivos se pesaron en una balanza de precisión Sartorius ( $\pm 0.1$  mg).

En la preparación de los geles se utilizó un agitador magnético digital con calefacción H03D de Labbox Instruments.

El pH de los geles fue medido con un pHmetro de contacto FieldScout SoilStik- 2105 ( $\pm 0.01$  upH), calibrado a pH 4 y pH 7.

La colorimetría se realizó con un colorímetro PCE-CSM5, calibrado en blanco. Se midieron los valores correspondientes al espacio de color CIELAB ( $L^*a^*b^*$ ) con observador de 10 grados e iluminante D65.

La caracterización mediante XRF se llevó a cabo con un M4 Tornado de Bruker Española S.A. Se empleó un tubo de rayos X de rodio. Las condiciones de operación fueron 50 kV y 700  $\mu$ A.

La espectroscopía Raman fue analizada con un instrumento innoRam de B&W Tek conectado a un microscopio con una lente 20x/0.40 (láser 785 nm).

La digestión ácida se realizó en un baño de ultrasonidos Ultrasons de P-Selecta®.

El análisis ICP-MS se llevó a cabo con un NexION 300 de Perkin Elmer, con nebulizador neumático OneNeb, cámara de nebulización ciclónica y conos de níquel. El instrumento se utilizó con una potencia de 1600 W y tiempos de integración de 1000 ms divididos en 20 barridos de 50 ms. Los calibrados se realizaron con disoluciones Specpure® de Alfa Aesar, usando  $^9\text{Be}$ ,  $^{45}\text{Sc}$ ,  $^{115}\text{In}$  y  $^{209}\text{Bi}$  como patrones internos y He como gas de colisión (4 mL/min).

La superficie de las probetas fue observada con un microscopio digital USB 1600x.

## 2.1.3. Procedimiento

### 2.1.3.1. Optimización de la concentración de gelificante y temperatura

Se estudió la concentración de gelificante, a fin de lograr geles lo suficientemente rígidos para su colocación sobre las probetas. Estudios previos demuestran que los geles de Agar operan mejor en concentraciones 0.5-5 % (w/v), siendo la óptima al 3 % [3, 4]. Para ello, se estudiaron geles en un rango



de concentración 2-10 % en peso en un volumen de 40 mL de agua MilliQ. La preparación de los geles varió ligeramente según el tipo de gel ya que hubo que optimizar las temperaturas de preparación.

En el caso de los geles de Agar, siguiendo la información experimental obtenida en trabajos previos [3, 4], se calentó el agua a 85 °C y se disolvió el gelificante necesario para lograr un porcentaje en peso del 2 %. La mezcla se vertió en una placa Petri y se dejó enfriar, obteniéndose un gel transparente y homogéneo de buena rigidez. Éste fue utilizado de referencia, como se ha mencionado previamente.

Con el Konjac, se observó una gelificación bastante rápida, teniendo que transferirlo a la placa en forma gel. También se obtenía un gel transparente, aunque con un mayor contenido de burbujas. La rigidez también se vio comprometida, ya que, a menor concentración de gelificante, más blando y pegajoso era el gel.

Finalmente, el Kudzu, nada más ponerse en contacto con el agua caliente, formaba pequeños conglomerados de gel, imposibles de disolver u homogeneizar. A fin de evitarlo, se disolvió en frío para calentar posteriormente hasta 65 °C, teniendo que transferirlo de nuevo a la placa en forma gel. En este caso, se obtuvo un gel más blanquecino. La rigidez era mucho menor que la del resto de gelificantes, por lo que se trabajaron concentraciones más elevadas entre 10 y 15 %.

#### 2.1.3.2. Estudio de la adición de quelantes

Se encontró en trabajos previos [3, 4] que la efectividad de extracción de cobre de los geles aumentaba considerablemente con la adición de quelantes en concentración en peso del 3 %. Por tanto, se estudió el comportamiento de los geles con la adición de diferentes quelantes: ácido salicílico, citrato sódico, EDTA, oxalato sódico y sal sódica de ácido glucónico.

Una de las cuestiones a tener en cuenta es la estabilidad de los complejos formados entre los quelantes y nuestro analito, Cu (II). Las constantes de complejación se muestran en la **Tabla 2** de modo que, a mayor valor de la constante, mayor estabilidad presentará el complejo ya que se verá favorecida su formación.



Tabla 2. Constantes de formación ( $K_f$ ) para complejos de Cu(II) con diferentes ligandos.

Ligando (quelante)	Log $K_f$	Ref.
Ácido salicílico	18.45	[23]
Citrato sódico	14.20	[23]
EDTA	18.70	[23]
Oxalato sódico	8.50	[23]
Ácido glucónico	6.08	[29]

Por otra parte, se analizó su solubilidad y se midió el pH de los geles resultantes.

### 2.1.3.3. Caracterización de las probetas

Se prepararon probetas de mármol de dimensiones 4 x 4 x 1.5 cm, se lavaron con agua MilliQ y se dibujaron en ellas secciones circulares de 2.95 cm de diámetro. Dicha sección se marcó para favorecer el estudio de la misma zona mediante diferentes metodologías a fin de comparar cualitativamente el mármol antes ( $t_0$ ) y después ( $t_1$ ) de generarse las manchas de lixiviado artificiales, así como tras las limpiezas con los geles ( $t_2$ ,  $t_3$ ). Para ello, se utilizaron las técnicas descritas previamente: colorimetría, XRF y espectroscopía Raman.

En la colorimetría, se analizaron los colores de las probetas, obteniendo valores medios de 3 medidas.

En XRF, se midieron áreas de 29.5 x 29.5 mm. Para poder establecer una comparativa de los resultados a diferentes tiempos, se comprobó que la señal Compton se normalizase en todos los resultados.

En la espectroscopía Raman, la naturaleza de las especies presentes en las probetas se estableció por el análisis de mínimo 3 zonas diferentes, a fin de asegurar homogeneidad en los resultados.

### 2.1.3.4. Generación de lixiviados artificiales en las probetas ( $t_1$ )

Se siguió un método encontrado en literatura para generar pátinas de cobre sobre las probetas [3]. Para ello, se prepararon 550 mL de una disolución 0.1 M de  $\text{CuSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ . Se colocaron las probetas en el recipiente, de forma que no se superpusiesen, y se cubrieron con la disolución. El proceso duró 72 h; al finalizar, se dejaron secar a temperatura ambiente.



Las probetas obtuvieron un tono azul-verde, característico del cobre, muy similar al que puede verse en estatuas que sufren lixiviaciones de este tipo; pero, en nuestro caso, de forma homogénea.

### 2.1.3.5. Limpiezas de las probetas

#### 2.1.3.5.1. Primera aplicación ( $t_2$ )

Para la aplicación de los geles, éstos se prepararon siguiendo la metodología optimizada y descrita en el **Apartado 2.1.3.1**, usando lo siguientes quelantes en concentración 3% en peso: citrato sódico, EDTA, oxalato sódico y ácido glucónico, así como geles sin quelante. Se prepararon el día anterior a su aplicación, para garantizar la mejor consistencia. Además, se mantuvieron refrigerados y recubiertos con Parafilm a fin de evitar la formación de hongos y la menor pérdida de humedad.

El día de aplicación, se recortaron los geles y se aplicaron sobre las probetas en las áreas previamente marcadas, apretando ligeramente para asegurar un buen contacto, el cual es necesario para la extracción. Cada probeta fue limpiada con un tipo de gel, siendo identificadas según la numeración que se encuentra en la **Tabla 3**.

*Tabla 3. Asignación gel-probeta*

	<b>Konjac</b>	<b>Kudzu</b>	<b>Agar</b>
Gelificante	Probeta 1	Probeta 6	Probeta 11
+ citrato sódico	Probeta 2	Probeta 7	Probeta 12
+ EDTA	Probeta 3	Probeta 8	Probeta 13
+ oxalato sódico	Probeta 4	Probeta 9	Probeta 14
+ ácido glucónico	Probeta 5	Probeta 10	Probeta 15

Se hizo un seguimiento y control cada hora, siendo el tiempo total de la extracción de 8 h. Se estableció este tiempo de aplicación por ser el tiempo habitual de una jornada laboral. Asimismo, se descartaron aplicaciones más largas por la tendencia de los geles al secado. Al finalizar, se retiraron los geles de las probetas y se almacenaron en tubos Falcon, recubiertos con Parafilm, con cuidado de no rascar las probetas. Los tubos fueron pesados vacíos y con los geles.



#### 2.1.3.5.2. Segunda aplicación ( $t_3$ )

Se llevó a cabo una segunda limpieza de las mismas características que la primera aplicación para ver el efecto de una segunda aplicación.

#### 2.1.3.6. Análisis de los geles

A fin de analizar el contenido de cobre de los geles, éstos se sometieron a una digestión ácida con 5 mL de una mezcla HCl:HNO<sub>3</sub> (1:3) en un baño ultrasonidos durante 30 min. Posteriormente, el contenido fue filtrado a unos nuevos tubos Falcon, llevándolo a un volumen de 25 mL. Los tubos fueron pesados sin contenido y con la disolución final. Finalmente, se realizó una dilución 1:10 de las disoluciones en viales para ICP de 10 mL, siendo el contenido de HNO<sub>3</sub> del 1%. Se tomaron los pesos de los volúmenes del extracto y la disolución final.

Por otro lado, se preparó una disolución 40 mg/L de 25 mL en 1% de HNO<sub>3</sub> con el reactivo de CuSO<sub>4</sub> utilizado en la formación de la pátina de cobre para comprobar su contenido.

Todas las disoluciones se analizaron por ICP, realizándose 3 réplicas. Tras obtener los resultados, se hizo un segundo análisis, esta vez realizándose una dilución 1:360 de todas las muestras. Se tomaron los pesos de los volúmenes del extracto y la disolución final.

## 2.2. RESULTADOS Y DISCUSIONES

### 2.2.1. Preparación de geles

Los geles fueron optimizados en cuestiones de concentración y temperatura de preparación, como se describe en el **Apartado 2.1.3.1**, para lograr una rigidez similar a los geles de Agar.

También se estudió el efecto de la temperatura en la gelificación. En el caso del Kudzu no podía modificarse, pero, con los otros dos, se siguió el mismo procedimiento, esta vez calentando el agua hasta 65 °C.

El Agar no se consiguió gelificar, por lo que se descartó el bajar la temperatura. Contrariamente, el Konjac gelificaba de la misma forma, por lo que se consideró bajar a temperatura ambiente, obteniendo resultados satisfactorios.



Se establecieron como óptimas las siguientes condiciones: 2 % a 85 °C para el Agar, 12 % a 65 °C para el Kudzu y 6 % a temperatura ambiente para el Konjac.

En cuanto a los quelantes añadidos, se observó que el ácido salicílico no era soluble en agua, obteniéndose geles no homogéneos e incluso, en el caso del Agar, no gelificados. Por tanto, se descartó el uso de este quelante.

El oxalato sódico solubilizaba en torno a 60 °C y, los restantes, haciendo uso de agitación, a temperatura ambiente. En todos los casos los geles obtenidos mantenían la rigidez necesaria, por lo que se hizo uso de estos 4 quelantes: citrato sódico, EDTA, oxalato sódico y ácido glucónico.

En la **Tabla 4** se recogen los valores de pH de los geles con los diferentes quelantes. No se observaron grandes variaciones de pH en los diferentes geles para cada quelante, lo que implica que el pH es dependiente del quelante añadido, no del gel.

Tabla 4. Valores de pH de los geles con los diferentes quelantes

Quelante/gelificante	Agar	Konjac	Kudzu
Sin quelante	5.64	6.07	5.00
Ác. salicílico	2.49	2.64	2.53
Oxalato sódico	6.67	6.56	6.42
Sal de ác. glucónico	6.30	6.37	6.30
EDTA	4.30	4.51	4.49

En este estudio no se evaluó el uso de disoluciones tampón para controlar el pH ya que existen estudios previos que comprueban que su uso no conlleva una extracción mayor de los metales a estudiar [10, 11]. Además, la mezcla queda simplificada.

### 2.2.2. Generación de lixiviados y limpieza en las probetas

En la generación de lixiviados de cobre, descrita en el **Apartado 2.1.3.4**, se apreció la formación de una sal blanca, la cual fue analizada por espectroscopía Raman. En la **Figura 10** se observan los colores de las probetas, antes ( $t_0$ ) y después ( $t_1$ ) de la generación de lixiviados.



(a)

(b)

Figura 10. Aspecto de las probetas en  $t_0$  (a) y  $t_1$  (b)

En cuanto a la aplicación de los geles, se observó que, nada más aplicarlos, los de Agar empapaban las probetas. Tras 1 h, algunos geles de Kudzu también empaparon las probetas. Pasadas unas 2 h, los geles con EDTA como quelante mostraban un tono azul, lo que podía indicar una mayor extracción de metal. Se muestra en **Anexo 1**. Finalmente, pasado el tiempo de extracción, pudo comprobarse que los geles no estaban completamente secos. Los de Konjac y Kudzu presentaban pegajosidad, sobre todo los primeros. El aspecto final de las probetas se observa en la **Figura 11**.

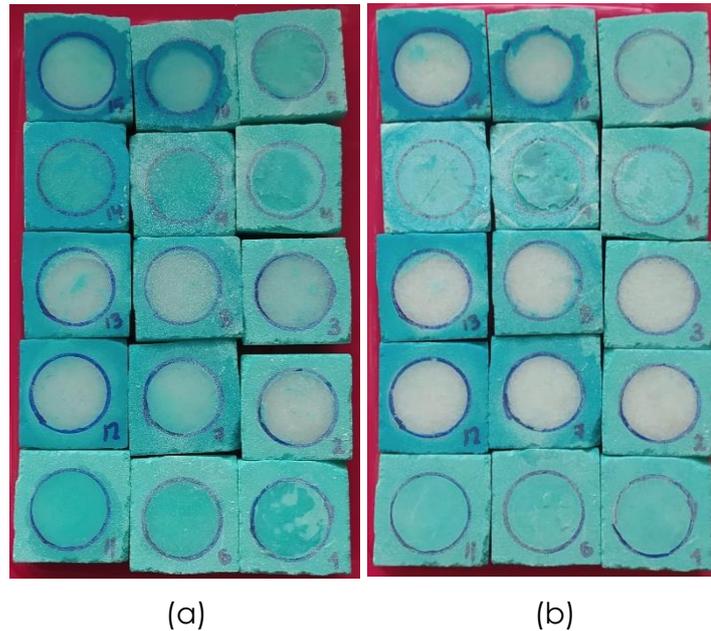


Figura 11. Aspecto de las probetas en  $t_2$  (a) y  $t_3$  (b).

Por otro lado, tras la retirada de los geles y la caracterización de las probetas por las diferentes técnicas mencionadas, se palparon las superficies de las probetas, comprobándose que algunas de ellas presentaban rugosidad mientras que otras no. Por tanto, se estudiaron con un microscopio digital, obteniéndose las imágenes de la **Figura 12**.

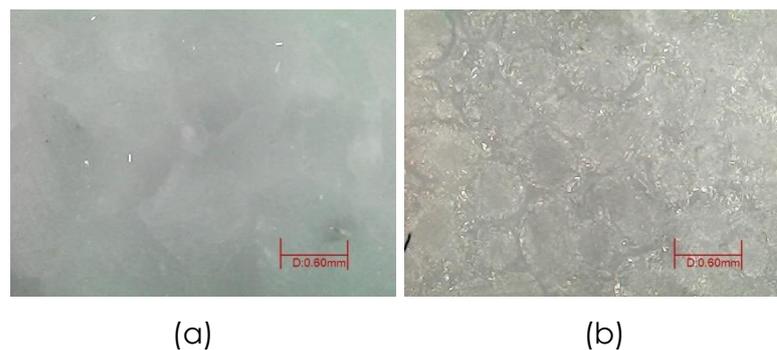


Figura 12. Superficie de las probetas expuestas a geles de Kudzu con citrato sódico (a) y EDTA (b)

Las probetas expuestas a los tres tipos de geles que contenían EDTA como quelante (probetas 3, 8 y 13) presentaban surcos en su superficie, mientras que el resto mostraban una apariencia más lisa. Esto puede deberse a que, como se comentará en los **Apartados 2.2.3.2 y 2.2.3.3**, las probetas se componen de

calcio (calcita), un metal que se compleja favorablemente con el EDTA, mientras que el resto de quelantes presentan constantes de complejación muy inferiores. Los valores se muestran en la **Tabla 5**.

Tabla 5. Constantes de formación ( $K_f$ ) para complejos de Ca con diferentes ligandos.

Ligando (quelante)	Log $K_f$	Ref.
Citrato sódico	4.68	[23]
EDTA	11.00	[23]
Oxalato sódico	3.00	[23]
Ácido glucónico	1.21	[30, 31]

### 2.2.3. Caracterización de las probetas

#### 2.2.3.1. Colorimetría

Las probetas se analizaron antes ( $t_0$ ) y después ( $t_1$ ) de aplicar la pátina de cobre, además de tras la primera ( $t_2$ ) y segunda ( $t_3$ ) aplicación de geles. Los valores recogidos se muestran en **Anexo 2.1**, además de los parámetros  $a^*$  y  $b^*$  en  $t_0$ ,  $t_1$ ,  $t_2$  y  $t_3$  graficados.

Haciendo uso de las **Ecuaciones 1 y 2**, se obtuvieron los valores correspondientes al espacio de color CIE  $L^*C^*h$ , adjuntados en **Anexo 2.1**, representándose los parámetros  $C^*$  y  $h$  tal y como se muestra en la **Figura 13**.

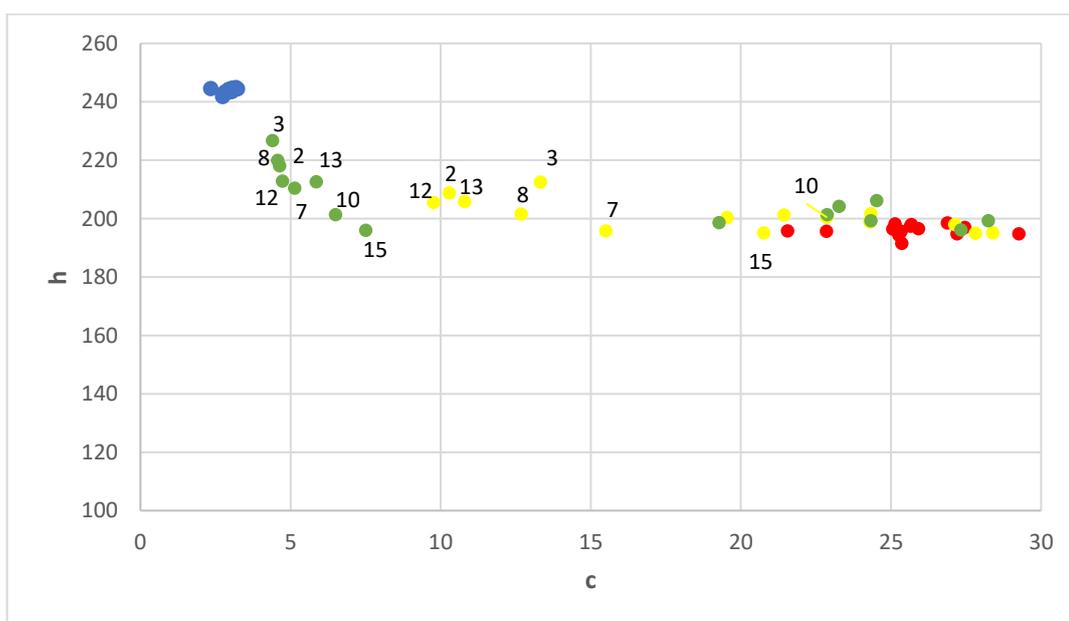


Figura 13. Colorimetría en  $t_0$  (azul),  $t_1$  (rojo),  $t_2$  (amarillo) y  $t_3$  (verde).



Como puede observarse, las medidas en color azul ( $t_0$ ) no se encuentran expandidas, lo que implica homogeneidad. Por otro lado, en rojo ( $t_1$ ) se identifican las probetas con la pátina creada. Aunque estas medidas muestran una mayor dispersión, parece que se ha logrado una coloración bastante similar en todos los casos.

Finalmente, en amarillo ( $t_2$ ) y verde ( $t_3$ ) se observan las limpiezas, cuyos resultados dependen de los geles y quelantes empleados. De esta forma, se obtuvieron valores con diferencias muy notables, las cuales se acentuaron tras la segunda limpieza, donde se lograron valores muy próximos a las probetas iniciales. Esto implica una limpieza óptima de las probetas.

Así, las probetas 2, 3, 7, 8, 12 y 13 son las que presentan una mayor similitud de color respecto al estado inicial tras la primera limpieza. Tras la segunda limpieza, estas probetas mejoran considerablemente y también se incluyen en el grupo las probetas 10 y 15, en las que con una sola limpieza no se habían obtenido resultados tan evidentes.

Empleando el espacio de color CIE  $L^*C^*h$  puede verse claramente la tendencia de los colores. La **Figura 13** señala que en la creación de la pátina de cobre ( $t_1$ , rojo) las muestras presentan valores de  $C^*$  altos, lo que implica un color azul intenso (mayor saturación). En las probetas en las que se llevó a cabo una mejor limpieza, esa intensidad va disminuyendo, aproximándose al color inicial de las probetas ( $t_0$ , azul). Además, esto ocurre sin ver diferencias significativas en el tono, ya que los valores de  $h$  varían mínimamente. Como puede observarse, las probetas en las que la extracción fue menor presentan una disminución en  $C^*$  muy inferior.

Además de la comparación mediante gráficas, se calcularon las variaciones de color de las probetas ( $\Delta E$ , **Ecuación 3**), permitiendo cuantificar las variaciones de color para cada una y pudiendo también determinar si las diferencias de color eran significativas o no. Las gráficas correspondientes a cada limpieza individual se recopilan en **Anexo 2.2**.

De este modo, según los valores de  $\Delta E$  registrados entre la formación de la pátina y la segunda limpieza ( $t_1$ - $t_3$ ), mostrado en la **Figura 14**, puede señalarse que todas las limpiezas generan cambios de color perceptibles a simple vista al

presentar valores superiores a 1, siendo una diferencia de color muy grande cuando el valor es superior a 5 [22]. Sin embargo, los quelantes que parecen extraer más cobre y, por tanto, ser más efectivos para la limpieza de estos lixiviados, son el citrato sódico (probetas 2, 7 y 12), el EDTA (probetas 3, 8 y 13) y el ácido glucónico (probetas 10 y 15), aunque éste último no parece ser efectivo en combinación con Konjac. Quitando esta excepción, la efectividad de la extracción es mayor para el Kudzu, seguido del Konjac y finalmente el Agar. Además, cabe mencionar que, en una sola aplicación, cuyas diferencias de color se muestran en **Anexo 2.2**, el Konjac parece ser el gel más efectivo, obteniéndose resultados similares con el Agar. Ello indica que los gels planteados en este estudio parecen ser una alternativa al Agar.

Mediante esta metodología los mejores resultados se observan en las combinaciones de gel de Kudzu con citrato sódico (probeta 7), gel de Agar con ácido glucónico (probeta 15) y gel de Konjac con EDTA (probeta 3).

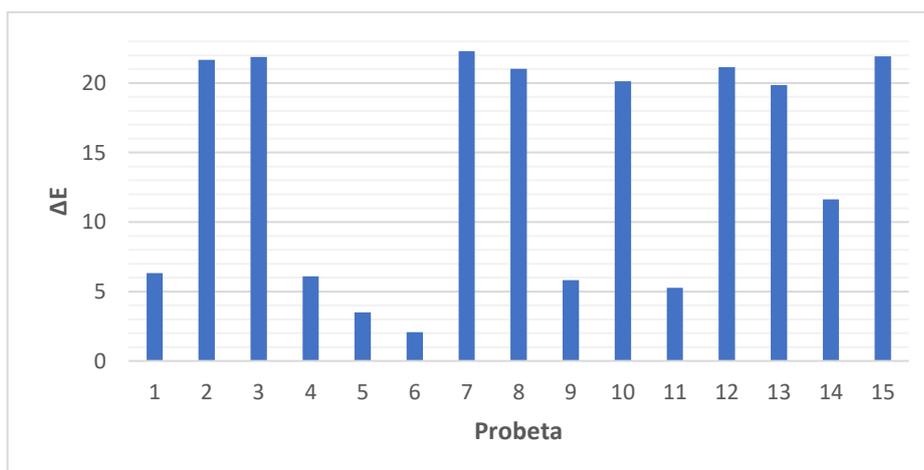


Figura 14. Variación de color tras el conjunto de limpiezas ( $t_1-t_3$ ).

### 2.2.3.2. XRF

En primer lugar, se analizaron las probetas para determinar sus elementos característicos; su composición. Así, se determinó que, principalmente, contenían calcio y estroncio. Los valores recogidos para el estroncio mostraban irregularidad, reflejado en **Anexo 3**. El estudio de las probetas se focalizó en el calcio por ser su componente mayoritario, además de que se encuentra de forma homogénea.

Por otro lado, las probetas también fueron analizadas en el área marcada tras la creación de la pátina de cobre. Como se observa en la **Figura 15**, se puede comprobar que la pátina ( $t_1$ ) enmascara el calcio de la probeta. Esto se deduce porque la intensidad en la señal es menor sin haber cambiado la composición. Además, puede afirmarse que ocurre de forma homogénea, ya que los datos registrados para todas las probetas son similares. Este hecho vuelve a corroborar que la creación de la pátina ha sido homogénea.

Por otro lado, también puede observarse que, al realizarse las limpiezas con los geles ( $t_2$ ,  $t_3$ ), la extracción del cobre supone el desenmascaramiento del calcio, de modo que la intensidad en las señales vuelve a aumentar. En este caso, no existe homogeneidad, pues depende de la efectividad de los geles en la extracción de cobre.

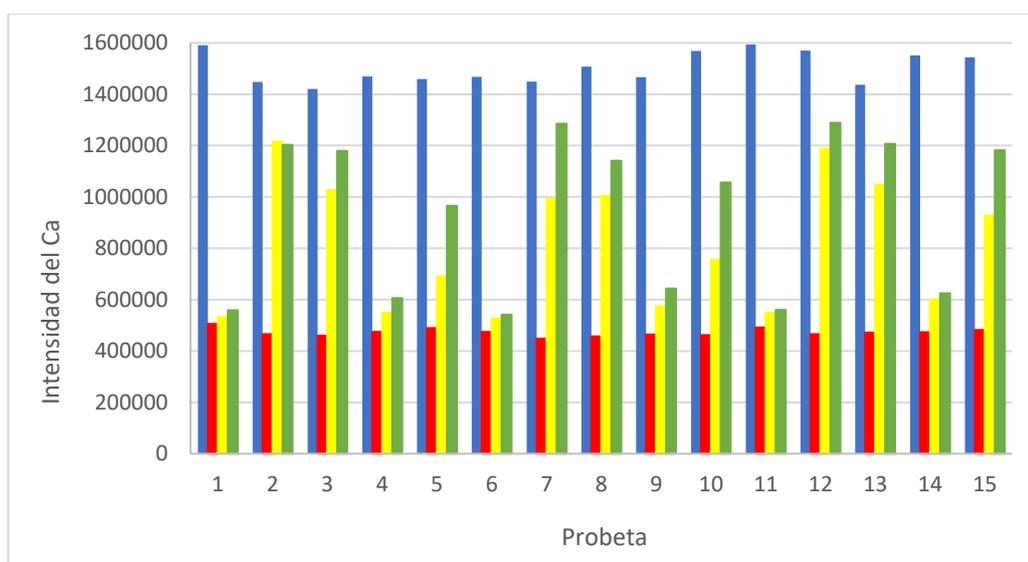


Figura 15. Análisis XRF de las probetas para el calcio en  $t_0$  (azul),  $t_1$  (rojo),  $t_2$  (amarillo) y  $t_3$  (verde).

En cuanto a otros elementos, con la formación de la pátina se observó la presencia de azufre y cobre. El estudio del cobre, al igual que en otras técnicas, se enlaza directamente con la efectividad de extracción de los geles. Las cifras, que se reflejan en la **Figura 16**, muestran nuevamente una creación de la pátina homogénea ( $t_1$ ), debido a que son similares entre sí. Las limpiezas ( $t_2$ ,  $t_3$ ), como puede observarse, suponen una disminución del contenido en cobre.

La existencia de valores de intensidad superiores tras ambas limpiezas frente a la creación de la pátina, cuestión que ocurre en las probetas 6, 9 y 11, es debido

al error de la propia medida ya que no es posible que la cantidad de cobre aumente. Por tanto, en esos casos, no se ha logrado limpieza alguna.

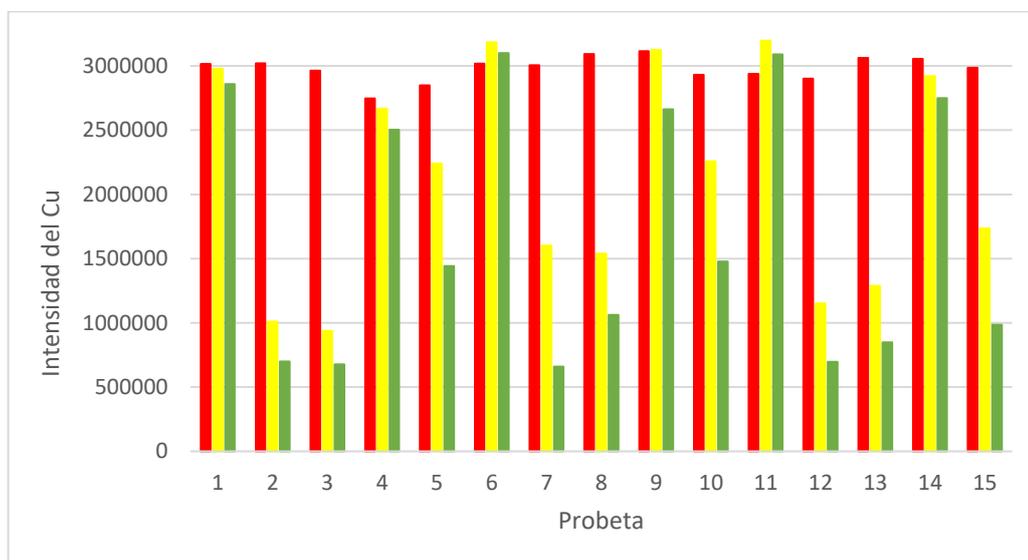


Figura 16. Análisis XRF de las probetas para el cobre en  $t_1$  (rojo),  $t_2$  (amarillo) y  $t_3$  (verde).

Como muestra la **Figura 16**, las extracciones de cobre más notorias se realizan con todos los gels conteniendo citrato sódico, EDTA y ácido glucónico. Éste último resultó ser más efectivo en Agar. Los resultados son similares a los obtenidos mediante colorimetría, resultando en que el gel de Kudzu con citrato sódico (probeta 7) realiza la mayor extracción de cobre.

Cabe mencionar que los resultados obtenidos vía XRF implican una mayor efectividad con el gel de Konjac con ácido glucónico (probeta 5) que la que parece mostrar el análisis por colorimetría, siendo comparable con la probeta 10. Este hecho se debe a que, aunque la extracción sí se lleva a cabo de forma exitosa cualitativamente hablando, la pegajosidad del Konjac dificulta más la separación del gel de la probeta, quedando una ligera capa en la superficie. Por tanto, en cuestiones colorimétricas, no se ve tan limpia como puede verse en otras técnicas.

En **Anexo 3** se recogen los valores del análisis de azufre, que nos sirve para corroborar la discusión realizada para el cobre, así como para comprobar que las señales tras la limpieza son menores que las iniciales, sustentando la viabilidad del fallo por parte del instrumento. También se muestran los datos para el rodio,

los cuales muestran que los análisis sí son comparables ya que las señales están normalizadas.

### 2.2.3.3. Espectroscopía Raman

La espectroscopía Raman se utilizó para caracterizar el mármol escogido, así como la pátina creada en las probetas.

Siendo esto así, se determinó que la composición de las probetas en  $t_0$  era principalmente calcita,  $\text{CaCO}_3$ . En la **Figura 17** se observa la comparativa entre el espectro recogido y el patrón de calcita. El pico principal en el análisis aparece a  $1085 \text{ cm}^{-1}$  y los secundarios a  $711$  y  $281 \text{ cm}^{-1}$ , siendo el del patrón  $1086 \text{ cm}^{-1}$  y las bandas secundarias a  $710 \text{ cm}^{-1}$  y  $278 \text{ cm}^{-1}$ .

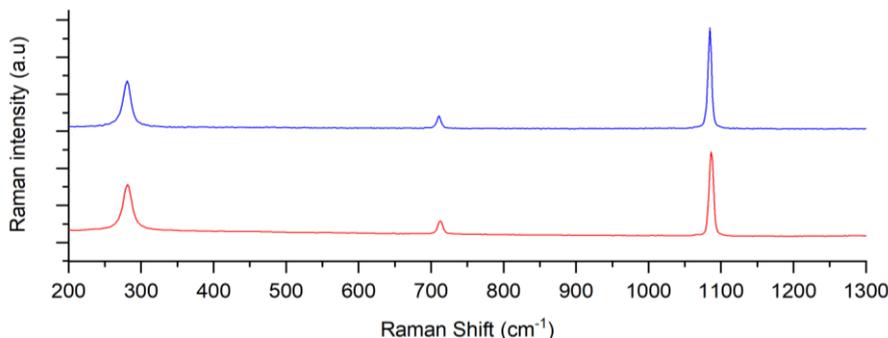


Figura 17. Espectro Raman de calcita: patrón (rojo) y probeta (azul).

A continuación, se estudió la pátina de cobre formada en  $t_1$ . El sulfato de cobre puede encontrarse en diferentes formas, dependiendo de su grado de hidratación y la estructura que adquiera el compuesto. En este caso, por la bibliografía consultada [3, 32], se esperaba encontrar alguno de los siguientes, al ser los más relacionados con este tipo de pátinas: brocantita ( $\text{Cu}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_6$ ), calcantita ( $\text{Cu}(\text{SO}_4) \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ ) o antlerita ( $\text{Cu}^{2+}_3(\text{SO}_4)(\text{OH})_4$ ).

Viendo el espectro registrado, mostrado en la **Figura 18**, se deduce que la muestra contiene tanto brocantita como antlerita. Tras compararlo con los pertinentes patrones, se identificaron sus picos base.

La brocantita, cuyo patrón establece el pico base a  $972 \text{ cm}^{-1}$ , aparece a  $974 \text{ cm}^{-1}$ . La única complicación que presenta su identificación es que el pico aparece en forma de hombro, como se observa en la **Figura 18**, de modo que

se camufla con el pico correspondiente antlerita. El pico base de la antlerita aparece a  $990.1 \text{ cm}^{-1}$ , siendo el patrón a  $982 \text{ cm}^{-1}$ .

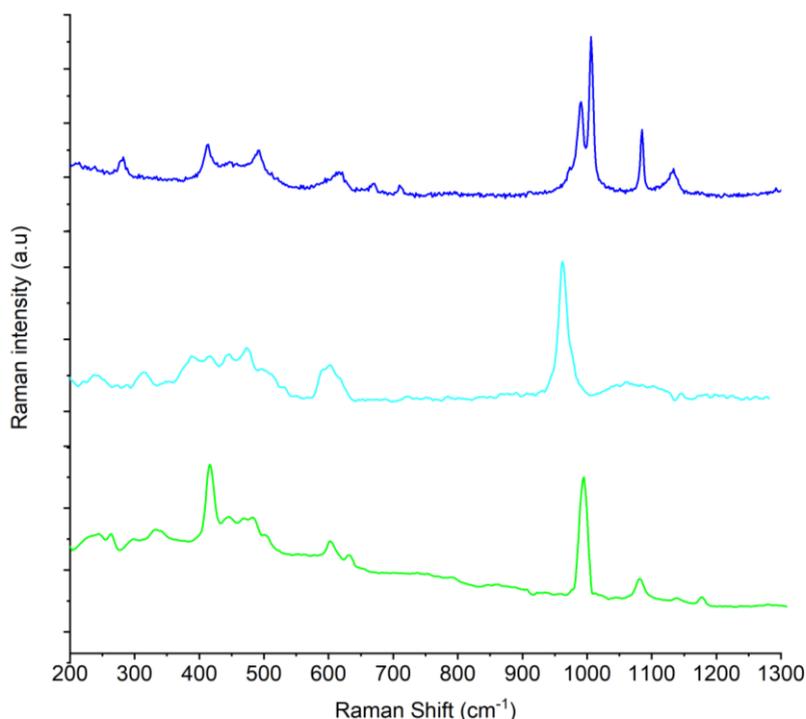


Figura 18. Comparativa de espectros Raman de la probeta (azul y patrones de brochantita (cian) y antlerita (verde)).

También ha de mencionarse la formación de yeso,  $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ . Al analizar detenidamente la sal blanca que se había formado en las probetas, se comprobó, como se muestra en la **Figura 19**, que el espectro recogido coincide perfectamente con el patrón de yeso. Los picos base de ambos espectros aparecen a  $1006 \text{ cm}^{-1}$  y  $1008 \text{ cm}^{-1}$ , respectivamente. Esto indica que, además de la creación de la pátina de cobre, ha habido una reacción del sulfato del reactivo utilizado con el calcio de la probeta original, por lo que se ha dado un ligero proceso de alteración.

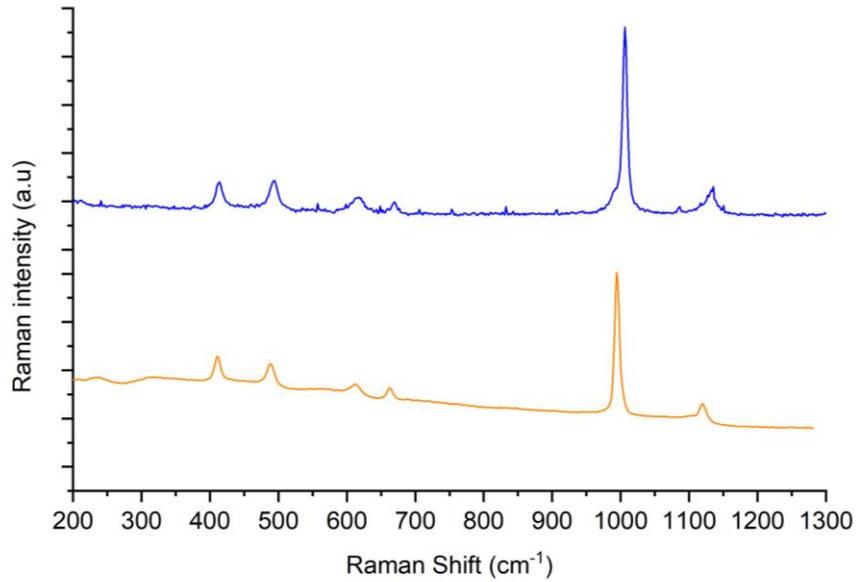


Figura 19. Espectro Raman de yeso: probeta (azul) y patrón (naranja).

Toda esta información se refleja más visualmente en la **Figura 20**, donde se recopilan los diferentes compuestos que fueron identificados en las probetas.

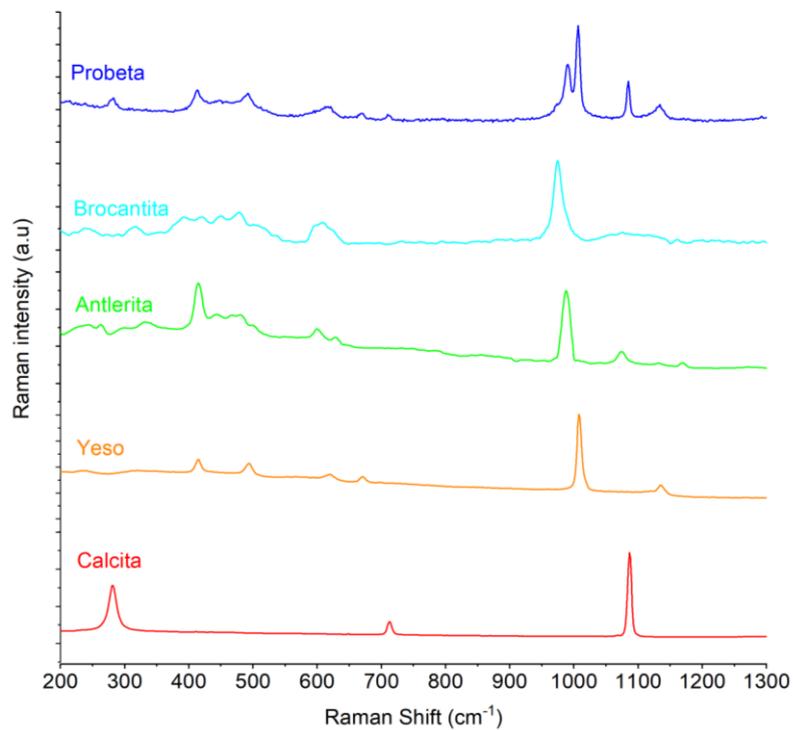
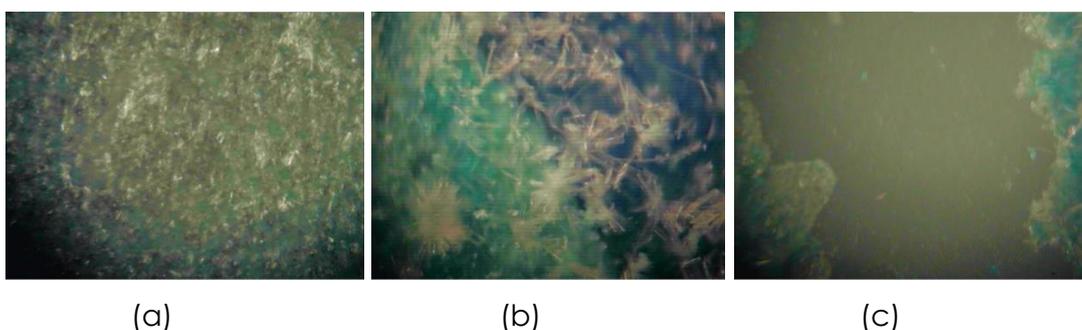


Figura 20. Recopilación de espectros Raman de los compuestos encontrados en las probetas.

Además, en la **Figura 21** pueden observarse imágenes de la pátina de cobre, los cristales de brocantita y antlerita formados y la limpieza efectuada en una de las probetas. En esta última, se distinguen la pátina de cobre (zona azul), formando un contorno, y el centro de la probeta (zona blanca), libre de lixiviados.



*Figura 21. Formación de la pátina de cobre (a), aspecto de cristales (b) y extracción de cobre (c).*

Finalmente, otra cuestión a estudiar fue la aparición de manchas oscuras en las probetas tras la aplicación de los geles, generando un "efecto mojado" en ellas que parecía no desaparecer, a pesar de estar secas. Este efecto puede observarse en la **Figura 11**. No podía tratarse de humedad, ya que el agua se habría evaporado con el tiempo, por lo que se planteó la formación de algún otro compuesto. En **Anexo 4** se recogen algunos espectros realizados en dichas zonas oscuras, comparándose con el espectro de la probeta empleado en la **Figura 18**. Se puede concluir que presenta los mismos compuestos, por lo que no se tiene una explicación lógica frente a la aparición de dichas manchas.

En cualquier caso, la identificación de los compuestos esperados da por buena la metodología escogida para la generación de lixiviados en las probetas. Como se ha visto con las otras técnicas, ésta ha sido homogénea, lo que facilita la comparación de resultados y, además, las fases presentes son las esperables en un entorno real, lo que hace extrapolables los resultados.

#### **2.2.4. Análisis de los geles**

El contenido de los geles fue analizado cuantitativamente mediante ICP para diferentes elementos. Entre ellos, los de mayor interés eran Cu, Ca y Sr debido a las características del trabajo. Además, se optó por examinar otros ya que se



trataban bien de elementos existentes en los reactivos o las impurezas contenidas en ellos.

Los resultados obtenidos en el primer análisis, con las muestras diluidas 1:10, mostraban concentraciones muy altas de varios elementos. Esto supuso un problema, no solo por la posible saturación del instrumento, sino porque dichos resultados no entraban dentro de los rangos de calibración estipulados. Es por ello que se realizó un segundo análisis, esta vez con diluciones 1:360. Los resultados tabulados se muestran en **Anexo 5.2**.

La comparativa más destacable es la del contenido de cobre. En la **Figura 22** se observa que las tendencias deducidas mediante la caracterización de las probetas son en algunos casos las esperadas. Los quelantes más destacados son el citrato sódico, EDTA y ácido glucónico. Los dos primeros presentan un mayor contenido de cobre en combinación con Kudzu, seguido del Agar, mientras que con el glucónico ocurre al revés; los datos muestran mayores cantidades de cobre en combinación con el Agar, seguido de los geles de Kudzu y Konjac.

Viendo los resultados de la caracterización de las probetas, se esperaban concentraciones de cobre muy superiores para los geles Konjac con EDTA y ácido glucónico (probetas 3 y 5) y Kudzu con ácido glucónico (probeta 10). En el caso del Agar con citrato sódico y EDTA (probetas 12 y 13) se esperaban valores ligeramente mayores a los obtenidos. Cabe mencionar que los resultados obtenidos para el gel de Konjac con citrato sódico (probeta 2) se esperaban bajos ya que, durante el procedimiento, el contenido de la disolución fue derramado.

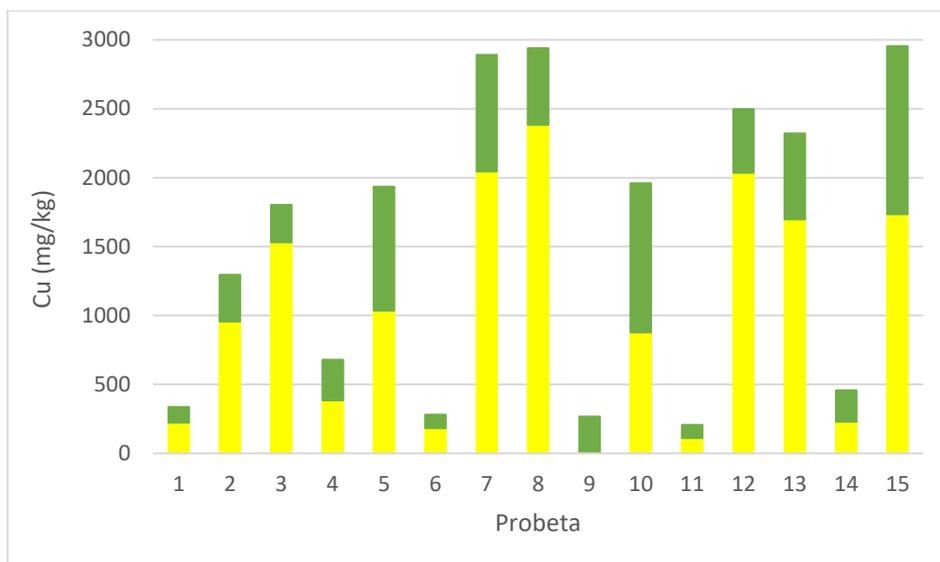


Figura 22. Contenido de cobre en los geles tras ambas limpiezas: primera (t<sub>2</sub>, amarillo) y segunda aplicación (t<sub>3</sub>, verde).

Por otra parte, en la **Figura 23** se muestran los resultados para la concentración de calcio en los geles. Como puede verse, en la primera limpieza (amarillo) los geles de Kudzu y Agar conteniendo EDTA (probetas 8 y 13 respectivamente) son los que mayor cantidad de calcio contienen, seguidos por el gel de Kudzu con ácido glucónico (probeta 10). Tras la segunda limpieza (verde), estos geles presentan concentraciones de calcio similares o superiores; además, esta tendencia la siguen el resto de geles conteniendo EDTA y ácido glucónico como quelantes (probetas 2 y 5 para el Konjac; probeta 15 para el Agar).

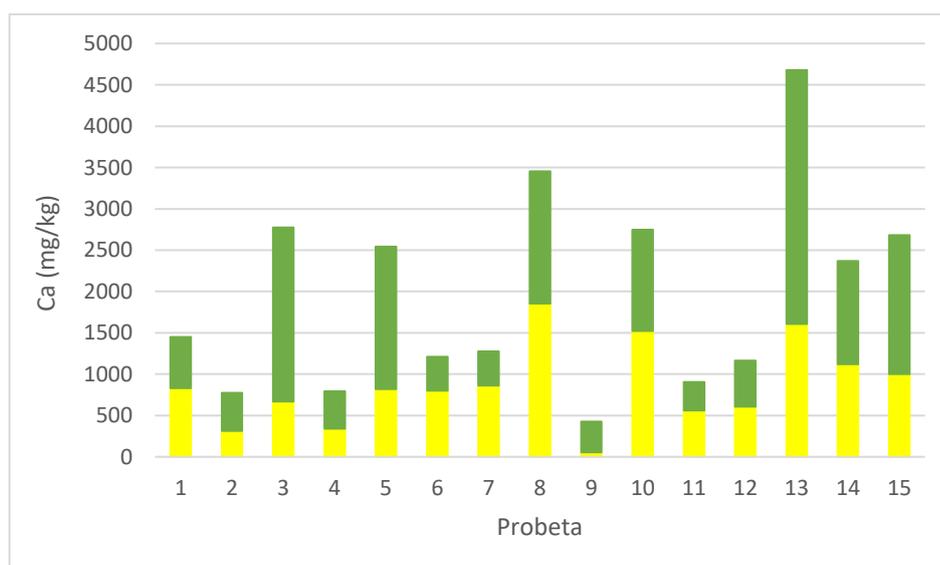


Figura 23. Contenido de calcio en los geles tras ambas limpiezas: primera (t<sub>2</sub>, amarillo) y segunda aplicación (t<sub>3</sub>, verde).



Estos resultados confirman los hechos mencionados en el **Apartado 2.2.2**, donde se sostiene la quelatación entre el EDTA y el calcio de las probetas debido a su alta constante de formación del complejo. Por tanto, no es de extrañar que los geles con EDTA como quelante presenten concentraciones de calcio superiores al resto. Sin embargo, el ácido glucónico presenta una constante de formación muy inferior, incluso respecto al resto de quelantes. De modo que los valores obtenidos, viendo las constantes de formación de la **Tabla 5**, no serían los esperados.

El resto de elementos, cuyos resultados se muestran en **Anexo 5.2**, aparecen en concentraciones lógicas, al tratarse de impurezas u otros componentes, como es el caso del sodio. Todos los geles contienen quelantes en su forma de sal sódica, por lo que no es de extrañar los contenidos tan elevados que presentan de este elemento.

### 3. CONCLUSIONES

Los objetivos del presente trabajo se han cumplido satisfactoriamente.

Se pudieron obtener geles con la rigidez necesaria, conteniendo diferentes quelantes en ellos. La limpieza con estos geles no supuso daños significativos en la superficie de las probetas. Si bien es cierto que tras una aplicación de 8 h los geles de Kudzu y Konjac presentaban cierta adhesividad, pero al llevarlos a sequedad total, su retirada era completa sin necesidad de rascar las probetas.

Además, la pátina de cobre creada según la metodología consultada en trabajos previos supuso la formación de los compuestos de cobre esperados, brocantita y antlerita, tal y como se confirmó tras el análisis por espectroscopía Raman.

El estudio de la superficie de las probetas mediante colorimetría mostró que la mayor diferencia de color entre la creación de la pátina y la limpieza con los geles se llevó a cabo por los geles de Agar, Kudzu y Konjac conteniendo como quelantes citrato sódico, EDTA y ácido glucónico. Así, se concluyó que estos geles realizaban la mayor extracción de cobre. Además, tras la limpieza, las probetas lograron colores muy similares al inicial.

Además, la caracterización por XRF sostiene dicha afirmación, ya que las probetas limpiadas con esos geles presentaban menores señales para el cobre. Por otro lado, esta técnica comprobó la homogeneidad de la pátina de cobre creada, ya que el calcio se enmascaraba de forma uniforme.

En cuanto al contenido de los geles analizado por ICP-MS, se confirmaron las hipótesis realizadas tras el estudio de la superficie de las probetas. Aunque se esperaban valores más altos para las concentraciones de los geles de Konjac con EDTA o ácido glucónico y Kudzu con ácido glucónico.

En definitiva, la metodología realizada es apta para la limpieza de lixiviados de cobre en esculturas de mármol, lográndose los mejores resultados para cualquiera de los tres tipos de geles (Agar, Kudzu y Konjac) con citrato sódico, EDTA o ácido glucónico. Aunque cabe destacar que el EDTA resulta ser demasiado agresivo, ya que el aspecto final de la superficie de las probetas indica que disuelve el calcio presente en ellas.

Dado que el uso de geles semirrígidos resulta ser una alternativa competente para la limpieza de patrimonio cultural, sería interesante llevar a cabo más estudios sobre ellos, tanto en ensayos de laboratorio como en aplicaciones reales.

#### 4. REFERENCIAS

1. Wiescher, M.; Manukyan, K. *Scientific Analysis of Cultural Heritage Objects*; Springer International Publishing: Cham, **2020**.
2. Arnold, A.; Zehnder, K. Salt Weathering on Monuments, The Conservation of Monuments in the Mediterranean Basin: The Influence of Coastal Environment and Salt Spray on Limestone and Marble. *Proc. 1st Int. Sym., Bari* **1989**, 31–58.
3. Canevali, C.; Fasoli, M.; Bertasa, M.; Botteon, A.; Colombo, A.; Di Tullio, V.; Capitani, D.; Proietti, N.; Scalarone, D.; Sansonetti, A. A multi-analytical approach for the study of copper stain removal by agar gels. *Microchemical Journal* **2016**, 129, 249–258.
4. Sansonetti, A.; Bertasa, M.; Canevali, C.; Rabbolini, A.; Anzani, M.; Scalarone, D. A review in using agar gels for cleaning art surfaces. *Journal of Cultural Heritage* **2020**, 44, 285–296.
5. Gaylarde, C. C.; Gaylarde, P. M.; Beech, I. B. Deterioration of limestone structures associated with copper staining. *International Biodeterioration & Biodegradation* **2008**, 62 (2), 179–185.
6. Macchia, A.; Sammartino, M. P.; Tabasso, M. L. A new method to remove copper corrosion stains from stone surfaces. *Journal of Archaeological Science* **2011**, 38 (6), 1300–1307.

7. Bertasa, M.; Canevali, C.; Sansonetti, A.; Lazzari, M.; Malandrino, M.; Simonutti, R.; Scalarone, D. An in-depth study on the agar gel effectiveness for built heritage cleaning. *Journal of Cultural Heritage* **2020**.
8. Tortajada Hernando, S.; Blanco Domínguez, M. M. Cleaning plaster surface with agar-agar gel: evaluation of the technique. *Ge-conservación*, **2013**, 111–126.
9. Gulotta, D.; Saviello, D.; Gherardi, F.; Toniolo, L.; Anzani, M.; Rabbolini, A.; Goidanich, S. Setup of a sustainable indoor cleaning methodology for the sculpted stone surfaces of the Duomo of Milan. *Heritage Science* **2014**, 2 (1), 6.
10. Prieto-Taboada, N.; Isca, C.; Martínez-Arkarazo, I.; Casoli, A.; Olazabal, M. A.; Arana, G.; Madariaga, J. M. The problem of sampling on built heritage: a preliminary study of a new non-invasive method. *Environmental Science and Pollution Research* **2014**, 21 (21), 12518–12529.
11. Sansonetti, A.; Bertasa, M.; Corti, C.; Rampazzi, L.; Monticelli, D.; Scalarone, D.; Sassella, A.; Canevali, C. Optimization of Copper Stain Removal from Marble through the Formation of Cu(II) Complexes in Agar Gels. *Gels* **2021**, 7 (3), 111.
12. Agar, Sigma-Aldrich. [https://www.sigmaaldrich.com/ES/es/product/sigma/a1296?qclid=EAlalQobChMlu57Xvf7y-AIVk\\_93Ch308gdyEAAYASAAEgLUKvD\\_BwE](https://www.sigmaaldrich.com/ES/es/product/sigma/a1296?qclid=EAlalQobChMlu57Xvf7y-AIVk_93Ch308gdyEAAYASAAEgLUKvD_BwE) (acceso 15/07/2022)
13. Lee, C.; Volpi, F.; Fiocco, G.; Weththimuni, M. L.; Licchelli, M.; Malagodi, M. Preliminary Cleaning Approach with Alginate and Konjac Glucomannan Polysaccharide Gel for the Surfaces of East Asian and Western String Musical Instruments. *Materials* **2022**, 15 (3), 1100.
14. Yang, D.; Yuan, Y.; Wang, L.; Wang, X.; Mu, R.; Pang, J.; Xiao, J.; Zheng, Y. A Review on Konjac Glucomannan Gels: Microstructure and Application. *International Journal of Molecular Sciences* **2017**, 18 (11), 2250.
15. Nishinari, K. Konjac Glucomannan. *Developments in Food Science* **2000**, 41, 309–330.
16. Zhao, Y.; Zhu, X.; Fang, Y. Structure, properties and applications of kudzu starch. *Food Hydrocolloids* **2021**, 119, 106817.
17. Lama, E.; Veneranda, M.; Prieto-Taboada, N.; Hernando, F. L.; Rodríguez Laso, M. D.; Madariaga, J. M. A first evaluation of the usefulness of Kudzu starch in cultural heritage restoration. *Scientific Reports* **2020**, 10 (1).
18. Moscoso, J. M. *La fuerza del color. Técnicas colorimétricas de punto final*; El Cid Editor: Córdoba, **2020**.
19. Entendiendo el espacio de color CIE L\*a\*b\*. <https://sensing.konicaminolta.us/mx/blog/entendiendo-el-espacio-de-color-cie-lab/> (acceso 04/02/2022)
20. Entendiendo el espacio de color CIE L\*C\*h\*. <https://sensing.konicaminolta.us/mx/blog/entiendiendo-el-espacio-de-color-cie-lch/> (acceso 29/06/2022)
21. El espacio de color L\*C\*h\*. [http://www.gusgsm.com/el\\_espacio\\_de\\_color\\_lch](http://www.gusgsm.com/el_espacio_de_color_lch) (acceso 29/06/2022)
22. UNE-EN ISO 3668:1998; *Pinturas y barnices. Comparación visual del color de pinturas*.



23. Patnaik, P. *Dean's analytical chemistry handbook*, 2ª ed.; McGraw-Hill: New York, **2004**.
24. Efecto fotoeléctrico y producción de rayos X. <https://slideplayer.es/slide/11799364/> (acceso 13/07/2022)
25. Ferretti, M.; Cristoforetti, G.; Legnaioli, S.; Palleschi, V.; Salvetti, A.; Tognoni, E.; Console, E.; Palaia, P. In situ study of the Porticello Bronzes by portable X-ray fluorescence and laser-induced breakdown spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* **2007**, 62 (12), 1512–1518.
26. *Espectroscopía Raman. Aplicaciones en el estudio y análisis de materiales*. <https://es.linkedin.com/pulse/espectroscopia-raman-aplicaciones-en-el-estudio-y-de-zenitagoya> (acceso 13/07/2021)
27. Thomas, R. *Practical guide to ICP-MS*; M. Dekker: New York, NY, 2004.
28. Gilstrap, R. A. J. A colloidal nanoparticle form of indium tin oxide: system development and characterization. Dissertation, *Georgia Institute of Technology*, **2009**.
29. Escandar, G. M.; Sala, L. F. Complexes of Cu(II) with D-aldonic and D-alduronic acids in aqueous solution. *Canadian Journal of Chemistry* **1992**, 70 (7), 2053–2057.
30. Zhang, Z.; Bottenus, B.; Clark, S. B.; Tian, G.; Zanonato, P.; Rao, L. Complexation of gluconic acid with Nd(III) in acidic solutions: A thermodynamic study. *Journal of Alloys and Compounds* **2007**, 444-445, 470–476.
31. Pallagi, A.; Sebők, P.; Forgó, P.; Jakusch, T.; Pálkó, I.; Sipos, P. Multinuclear NMR and molecular modelling investigations on the structure and equilibria of complexes that form in aqueous solutions of Ca<sup>2+</sup> and gluconate. *Carbohydrate Research* **2010**, 345 (13), 1856–1864.
32. Hayez, V.; Costa, V.; Guillaume, J.; Terryn, H.; Hubin, A. Micro Raman spectroscopy used for the study of corrosion products on copper alloys: study of the chemical composition of artificial patinas used for restoration purposes. *The Analyst* **2005**, 130 (4), 550.



## ANEXO

### Anexo 1. Limpieza de las probetas

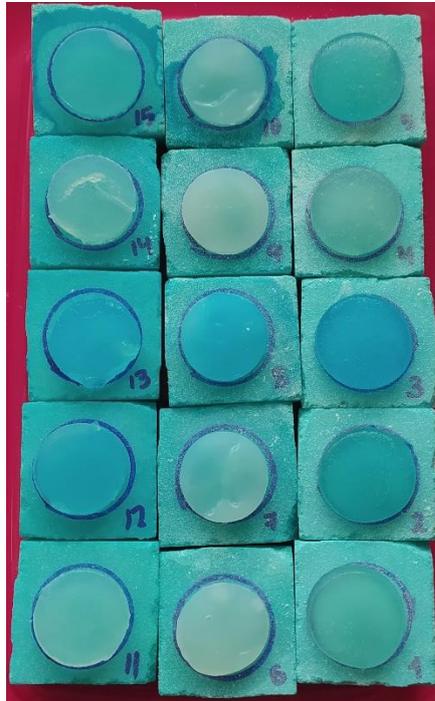


Figura 24. Aspecto de los geles en  $t_2$  tras 2 h de aplicación.



Figura 25. Aspecto de los geles en  $t_2$  tras aplicación completa.

## Anexo 2. Colorimetría

### Anexo 2.1. Colores de las probetas

Tabla 6. Colores de las probetas previo a crear la pátina de cobre ( $t_0$ ).

	<b>L</b>	<b>a*</b>	<b>b*</b>	<b>C*</b>	<b>h</b>
Probeta 1	71.51	-1.31	-2.70	3.00	244.12
Probeta 2	71.73	-1.40	-2.92	3.24	244.38
Probeta 3	71.00	-1.36	-2.82	3.13	244.25
Probeta 4	71.60	-1.30	-2.60	2.91	243.43
Probeta 5	72.43	-1.36	-2.73	3.05	243.52
Probeta 6	70.36	-1.30	-2.42	2.75	241.76
Probeta 7	73.33	-1.31	-2.63	2.94	243.52
Probeta 8	71.04	-1.33	-2.64	2.96	243.26
Probeta 9	69.08	-1.31	-2.76	3.06	244.61
Probeta 10	70.65	-1.35	-2.88	3.18	244.89
Probeta 11	70.75	-1.32	-2.75	3.05	244.36
Probeta 12	71.44	-1.31	-2.72	3.02	244.28
Probeta 13	71.31	-1.27	-2.52	2.82	243.25
Probeta 14	72.28	-1.28	-2.64	2.93	244.13
Probeta 15	76.68	-1.01	-2.12	2.35	244.53

Tabla 7. Colores de las probetas tras crear la pátina de cobre ( $t_1$ ).

	<b>L</b>	<b>a*</b>	<b>b*</b>	<b>C*</b>	<b>h</b>
Probeta 1	67.55	-25.50	-8.53	26.89	198.50
Probeta 2	69.74	-24.86	-7.35	25.92	196.47
Probeta 3	69.91	-24.49	-6.24	25.27	194.29
Probeta 4	71.92	-22.01	-6.17	22.86	195.66
Probeta 5	72.32	-20.75	-5.84	21.56	195.72
Probeta 6	68.68	-24.40	-6.83	25.34	195.64
Probeta 7	68.29	-26.31	-6.93	27.21	194.76
Probeta 8	67.65	-24.05	-7.06	25.06	196.36
Probeta 9	67.52	-24.86	-5.03	25.36	191.44
Probeta 10	68.31	-24.44	-7.90	25.69	197.91
Probeta 11	67.53	-26.28	-7.99	27.47	196.91
Probeta 12	65.97	-24.48	-7.67	25.65	197.40
Probeta 13	69.16	-24.39	-6.64	25.28	195.23
Probeta 14	66.38	-23.89	-7.82	25.14	198.13
Probeta 15	70.23	-28.30	-7.45	29.26	194.75



Tabla 8. Colores de las probetas tras primera aplicación ( $t_2$ ).

	<b>L</b>	<b>a*</b>	<b>b*</b>	<b>C*</b>	<b>h</b>
Probeta 1	73.25	-19.99	-7.75	21.44	201.19
Probeta 2	68.76	-9.02	-4.95	10.29	208.76
Probeta 3	66.21	-11.25	-7.15	13.33	212.44
Probeta 4	74.16	-18.33	-6.79	19.55	200.33
Probeta 5	72.09	-23.01	-7.81	24.30	198.75
Probeta 6	69.71	-27.41	-7.41	28.39	195.13
Probeta 7	68.13	-14.93	-4.20	15.51	195.71
Probeta 8	68.58	-11.81	-4.65	12.69	201.49
Probeta 9	71.78	-26.87	-7.18	27.81	194.96
Probeta 10	67.77	-21.43	-7.98	22.87	200.42
Probeta 11	70.30	-25.81	-8.36	27.13	197.95
Probeta 12	66.25	-8.83	-4.20	9.78	205.44
Probeta 13	67.82	-9.72	-4.70	10.80	205.81
Probeta 14	73.86	-22.62	-8.98	24.34	201.65
Probeta 15	72.17	-20.05	-5.40	20.76	195.07

Tabla 9. Colores de las probetas tras segunda aplicación ( $t_3$ ).

	<b>L</b>	<b>a*</b>	<b>b*</b>	<b>C*</b>	<b>h</b>
Probeta 1	72.29	-21.31	-8.33	22.88	201.35
Probeta 2	70.07	-3.65	-2.86	4.64	218.08
Probeta 3	67.05	-3.02	-3.20	4.40	226.66
Probeta 4	76.93	-21.23	-9.54	23.27	204.20
Probeta 5	69.97	-18.28	-6.13	19.28	198.54
Probeta 6	69.20	-26.27	-7.55	27.33	196.03
Probeta 7	67.84	-4.44	-2.60	5.15	210.35
Probeta 8	65.75	-3.51	-2.93	4.57	219.85
Probeta 9	71.03	-26.67	-9.29	28.24	199.20
Probeta 10	62.24	-6.06	-2.37	6.51	201.36
Probeta 11	71.62	-22.98	-8.02	24.34	199.24
Probeta 12	66.83	-3.98	-2.56	4.73	212.75
Probeta 13	67.27	-4.94	-3.16	5.86	212.61
Probeta 14	77.45	-22.01	-10.82	24.53	206.18
Probeta 15	67.42	-7.22	-2.06	7.51	195.92

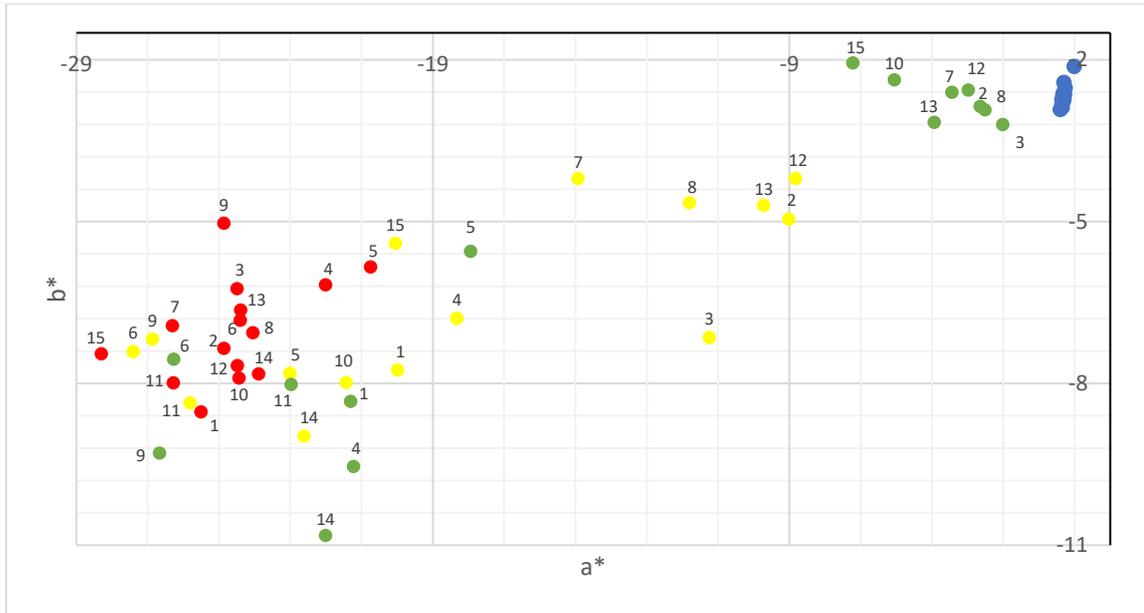


Figura 26. Colorimetría CIELAB en  $t_0$  (azul),  $t_1$  (rojo),  $t_2$  (amarillo) y  $t_3$  (verde)



## Anexo 2.2. Variación de color de las probetas

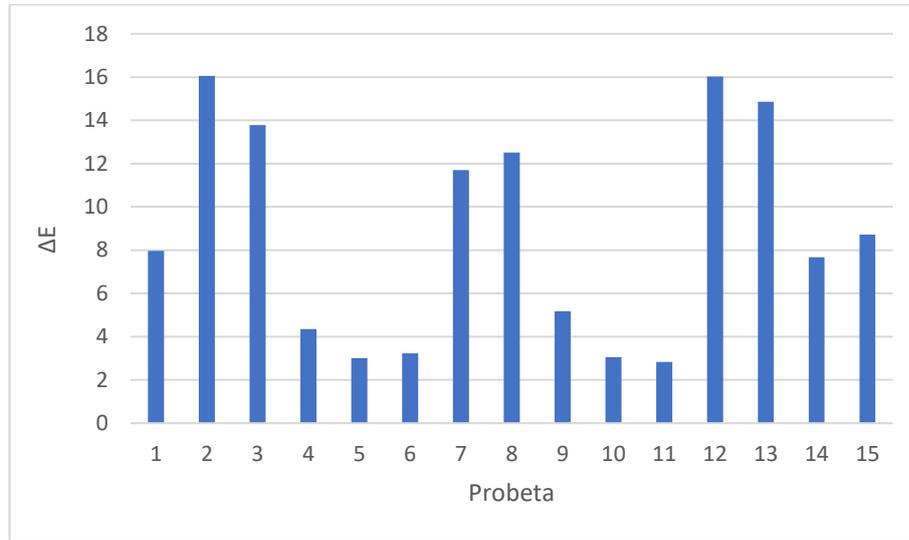


Figura 27. Variación de color de las probetas tras primera aplicación ( $t_2$ )

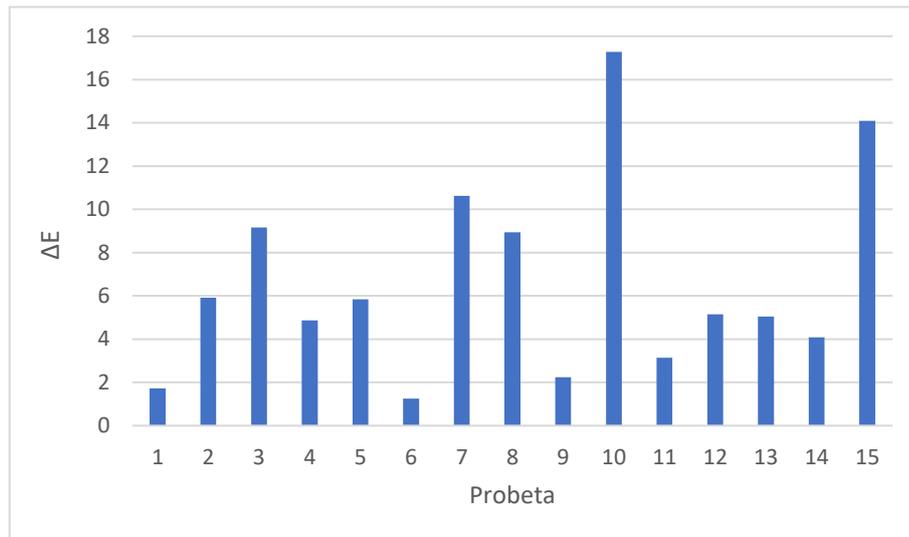


Figura 28. Variación de color de las probetas tras segunda aplicación ( $t_3$ )

### Anexo 3. XRF

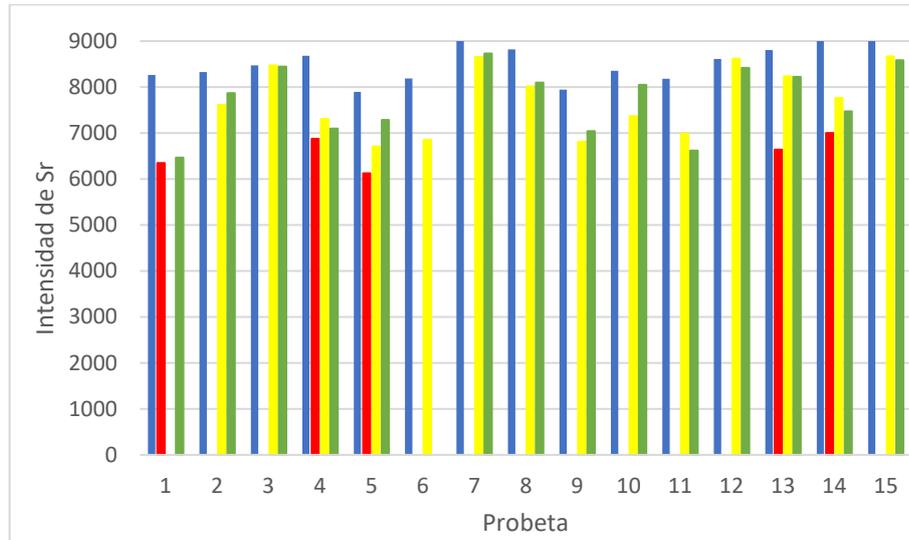


Figura 29. Análisis XRF de las probetas para el estroncio en  $t_0$  (azul),  $t_1$  (rojo),  $t_2$  (amarillo) y  $t_3$  (verde).

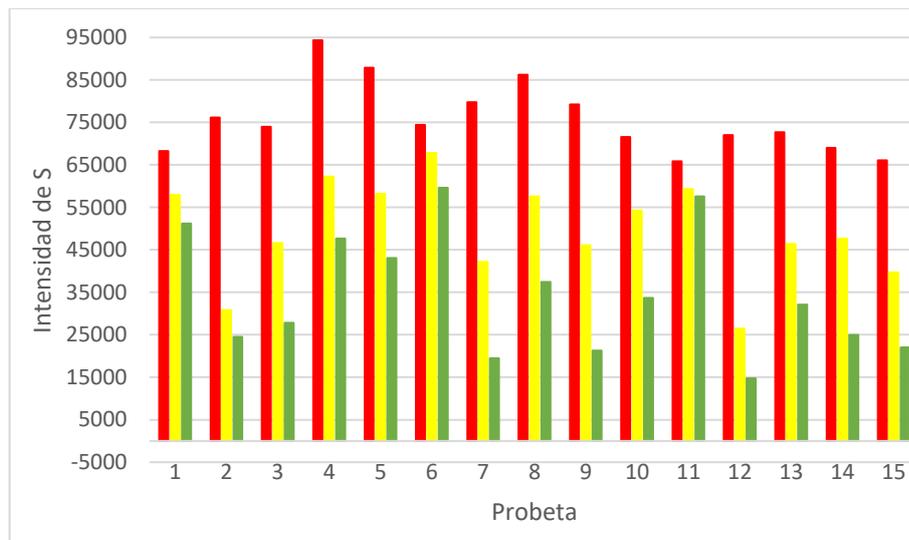


Figura 30. Análisis XRF de las probetas para el azufre en  $t_1$  (rojo),  $t_2$  (amarillo) y  $t_3$  (verde).

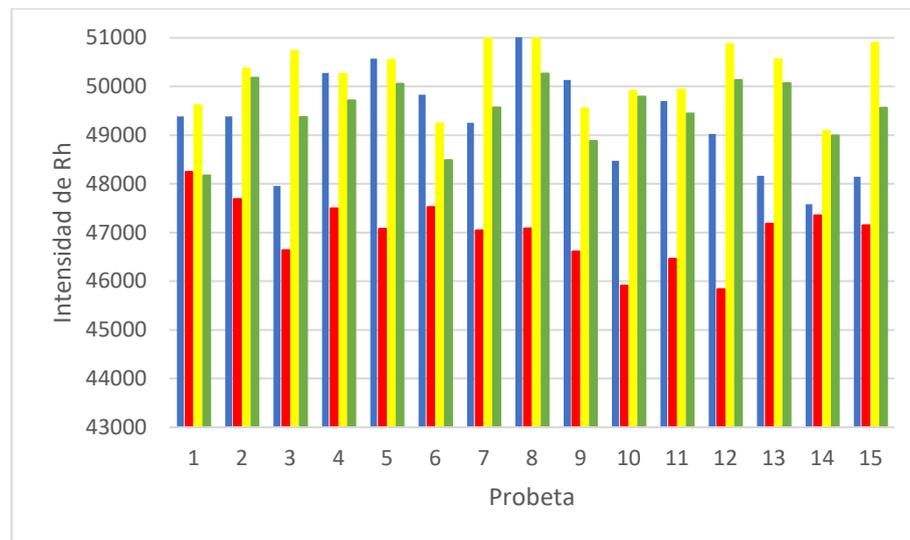


Figura 31. Análisis XRF de las probetas para el rodio en  $t_0$  (azul),  $t_1$  (rojo),  $t_2$  (amarillo) y  $t_3$  (verde).

#### Anexo 4. Espectroscopía Raman

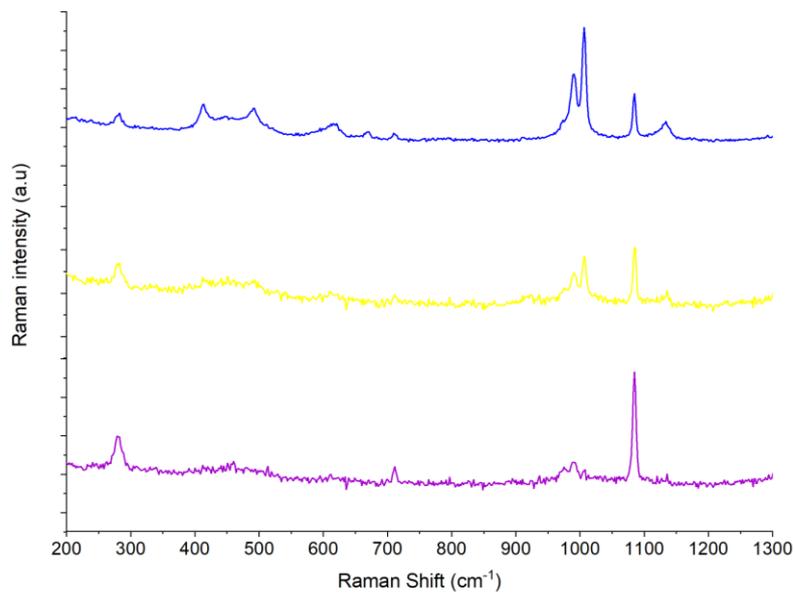


Figura 32. Comparativa de las zonas oscuras en las probetas 13 (amarillo) y 15 (morado) con el espectro estándar de la probeta (azul).

## Anexo 5. Análisis de los geles por ICP

### Anexo 5.1. Contenido de las disoluciones en el proceso de digestión

Tabla 10. Pesos (g) de los tubos Falcon conteniendo los geles.

	P <sub>0</sub>		P <sub>1</sub>		ΔP <sub>1</sub> -P <sub>0</sub>	
	t <sub>2</sub>	t <sub>3</sub>	t <sub>2</sub>	t <sub>3</sub>	t <sub>2</sub>	t <sub>3</sub>
Probeta 1	12.3622	12.506	14.7916	14.8173	2.4294	2.3113
Probeta 2	12.5423	12.3692	15.1470	14.6811	2.6047	2.3119
Probeta 3	12.3615	12.5374	15.5267	15.2875	3.1652	2.7501
Probeta 4	12.5436	12.3727	15.3048	15.0743	2.7612	2.7016
Probeta 5	12.5369	12.5073	15.4537	14.9429	2.9168	2.4356
Probeta 6	12.5091	12.5421	14.1122	15.0835	1.6031	2.5414
Probeta 7	12.5065	12.5376	14.3101	14.6888	1.8036	2.1512
Probeta 8	12.3654	12.5095	14.1198	14.8901	1.7544	2.3806
Probeta 9	12.3627	12.5436	13.9857	14.3491	1.6230	1.8055
Probeta 10	12.5011	12.5405	14.3866	14.6938	1.8855	2.1533
Probeta 11	12.3653	12.5363	13.4668	14.4791	1.1015	1.9428
Probeta 12	12.6200	12.3587	14.5811	14.4088	1.9611	2.0501
Probeta 13	12.6200	12.5037	14.2897	14.3219	1.6697	1.8182
Probeta 14	12.6188	12.5415	14.1085	14.2349	1.4897	1.6934
Probeta 15	12.5395	12.5089	14.4999	14.0580	1.9604	1.5491

\*P<sub>0</sub>: tubo vacío; P<sub>1</sub>: tubo conteniendo gel

Tabla 11. Pesos (g) de los tubos Falcon conteniendo las disoluciones ácidas filtradas.

	P <sub>0</sub>		P <sub>1</sub>		ΔP <sub>1</sub> -P <sub>0</sub>	
	t <sub>2</sub>	t <sub>3</sub>	t <sub>2</sub>	t <sub>3</sub>	t <sub>2</sub>	t <sub>3</sub>
Probeta 1	15.0740	15.2608	41.4174	41.9049	26.3434	26.6441
Probeta 2	15.2075	15.2373	40.3154	41.8586	25.1079	26.6213
Probeta 3	15.0760	15.2414	41.8093	41.8429	26.7333	26.6015
Probeta 4	15.2086	15.2556	41.3526	41.8440	26.1440	26.5884
Probeta 5	15.2616	15.2498	42.2803	42.1362	27.0187	26.8864
Probeta 6	15.2668	15.0866	41.1532	42.1171	25.8864	27.0305
Probeta 7	15.2545	15.2302	41.7408	42.2800	26.4863	27.0498
Probeta 8	15.2466	15.3271	41.5779	42.8777	26.3313	27.5506
Probeta 9	15.1023	15.0708	41.9123	41.8133	26.8100	26.7425
Probeta 10	15.2442	15.2204	42.2388	42.6311	26.9946	27.4107
Probeta 11	15.2405	15.2468	42.0861	42.1600	26.8456	26.9132
Probeta 12	15.2594	15.3366	41.7399	42.789	26.4805	27.4524
Probeta 13	15.3313	15.2552	41.8322	41.5674	26.5009	26.3122
Probeta 14	15.2413	15.2308	41.5479	41.8450	26.3066	26.6142
Probeta 15	15.2588	15.0832	41.8383	41.8902	26.5795	26.8070

\*P<sub>0</sub>: tubo vacío; P<sub>1</sub>: tubo conteniendo la disolución filtrada (25 mL)

Tabla 12. Pesos (g) de los viales conteniendo las disoluciones finales con dilución 1:10.

	P <sub>0</sub>		P <sub>1</sub>		ΔP <sub>1</sub> -P <sub>0</sub>	
	t <sub>2</sub>	t <sub>3</sub>	t <sub>2</sub>	t <sub>2</sub>	t <sub>3</sub>	t <sub>2</sub>
Probeta 1	1.0394	1.0269	10.1249	9.8235	9.0855	8.7966
Probeta 2	0.9805	1.0253	9.9370	9.9601	8.9565	8.9348
Probeta 3	1.0026	1.0236	10.0963	9.9088	9.0937	8.8852
Probeta 4	1.0247	1.0244	10.0776	9.9392	9.0529	8.9148
Probeta 5	1.0193	1.0196	10.0294	9.8489	9.0101	8.8293
Probeta 6	1.0291	1.0327	10.1470	9.9136	9.1179	8.8809
Probeta 7	1.0297	1.0341	10.4209	10.1011	9.3912	9.0670
Probeta 8	1.0323	1.0237	9.9229	10.3715	8.8906	9.3478
Probeta 9	1.0275	1.0158	9.9740	10.5130	8.9465	9.4972
Probeta 10	1.0259	1.0162	10.0383	10.4469	9.0124	9.4307
Probeta 11	1.0276	1.0224	10.1240	10.0306	9.0964	9.0082
Probeta 12	1.0341	1.0288	9.8138	10.0570	8.7797	9.0282
Probeta 13	1.0304	1.0315	9.9618	9.9447	8.9314	8.9132
Probeta 14	1.0497	1.0336	9.8638	9.7974	8.8141	8.7638
Probeta 15	1.0820	1.0367	10.1417	9.9683	9.0597	8.9316

\*P<sub>0</sub>: extracto; P<sub>1</sub>: contenido enrasado (10 mL)

Tabla 13. Pesos (g) de los tubos Falcon conteniendo las disoluciones finales con dilución 1:360.

	P <sub>0</sub>		P <sub>1</sub>		ΔP <sub>1</sub> -P <sub>0</sub>	
	t <sub>2</sub>	t <sub>3</sub>	t <sub>2</sub>	t <sub>2</sub>	t <sub>3</sub>	t <sub>2</sub>
Probeta 1	0.1522	0.1501	46.5783	47.464	46.4261	47.3118
Probeta 2	0.1428	0.1484	46.852	47.7144	46.7092	47.5716
Probeta 3	0.149	0.1518	46.5542	48.7648	46.4052	48.6158
Probeta 4	0.1502	0.1486	46.1339	47.3382	45.9837	47.188
Probeta 5	0.1479	0.1478	47.3404	48.7293	47.1925	48.5814
Probeta 6	0.1502	0.1543	46.1954	48.9735	46.0452	48.8233
Probeta 7	0.1527	0.1571	47.7995	47.9592	47.6468	47.8065
Probeta 8	0.1534	0.15	46.135	48.6666	45.9816	48.5132
Probeta 9	0.1617	0.1505	47.1103	47.98	46.9486	47.8183
Probeta 10	0.151	0.1499	48.7285	49.3075	48.5775	49.1565
Probeta 11	0.1519	0.1547	47.1529	48.7884	47.001	48.6365
Probeta 12	0.15	0.1557	46.1637	48.9116	46.0137	48.7616
Probeta 13	0.1566	0.1527	46.1693	47.4625	46.0127	47.3059
Probeta 14	0.1619	0.1529	47.1824	48.665	47.0205	48.5031
Probeta 15	0.1508	0.1559	47.4407	49.4076	47.2899	49.2568

\*P<sub>0</sub>: extracto; P<sub>1</sub>: contenido enrasado (50 mL)

## Anexo 5.2. Resultados del análisis

Tabla 14. Concentraciones (mg/kg) en los geles de la primera (amarillo) y segunda aplicación (verde).

Probeta	Cu	Ca	Sr	Zn	Fe	As	Pb	Ni
1	223.86	833.07	1.19	22.22	4.87	0.19	0.08	0.10
2	957.20	312.80	0.17	5.07	2.17	0.02	0.07	-0.01
3	1531.70	667.45	0.44	4.55	2.61	0.04	0.12	0.02
4	385.69	341.01	0.31	38.12	3.12	0.06	0.02	0.07
5	1035.10	819.83	0.85	7.94	4.90	0.06	0.13	0.02
6	182.40	799.06	0.37	6.58	6.16	0.12	0.06	0.47
7	2044.98	861.60	0.47	13.66	8.56	0.14	0.30	0.51
8	2383.45	1854.32	1.24	4.29	16.13	0.19	0.43	2.78
9	5.49	54.54	0.43	29.02	-1.72	0.16	0.06	0.76
10	878.74	1522.43	0.53	133.81	7.44	0.16	0.16	0.45
11	112.24	561.90	2.90	6.05	5.27	0.22	0.07	1.01
12	2035.29	608.65	2.75	6.88	4.53	0.13	0.24	0.47
13	1698.23	1609.55	2.56	3.26	2.67	0.18	0.28	0.45
14	230.42	1122.44	2.13	79.73	8.00	0.15	0.04	0.64
15	1734.56	1003.10	3.01	13.66	3.94	0.21	0.29	0.65
1'	112.44	618.25	0.86	3.87	2.53	0.09	0.05	0.07
2'	337.95	459.65	0.72	14.42	3.27	0.10	0.08	0.05
3'	270.18	2107.52	1.54	20.15	3.43	0.11	0.09	0.03
4'	293.35	451.76	0.56	7.45	2.86	0.09	0.04	0.14
5'	899.71	1722.83	0.57	14.64	7.56	0.06	0.09	0.02
6'	98.57	410.77	0.29	9.18	4.79	0.10	0.03	0.16
7'	845.66	415.09	0.26	2.37	3.43	0.10	0.18	0.11
8'	555.14	1601.00	0.84	2.88	3.73	0.12	0.10	0.22
9'	260.24	372.87	0.27	4.61	4.90	0.13	0.02	0.46
10'	1081.18	1223.23	0.21	74.45	5.43	0.09	0.08	0.05
11'	93.77	344.69	1.46	3.09	1.63	0.10	0.01	0.04
12'	461.24	555.57	1.08	10.51	1.76	0.10	0.07	0.03
13'	622.40	3067.47	-0.01	7.57	5.49	0.09	0.00	-0.03
14'	225.91	1247.13	1.59	72.08	4.91	0.12	0.02	0.12
15'	1218.06	1679.20	1.18	21.32	4.84	0.10	0.10	-0.01

Probeta	Na	K	Mg
1	454.81	388.73	81.45
2	3118.40	61.29	6.94
3	3286.25	120.54	16.66
4	12725.91	219.84	17.05
5	4016.51	171.96	33.34
6	70.22	19.33	6.27
7	8978.06	45.18	6.65
8	5256.29	6.57	25.60
9	12.49	46.33	7.56
10	5909.48	1269.99	7.95
11	271.36	5.19	114.38
12	10321.62	29.45	77.56
13	5520.68	16.19	78.62
14	16223.43	673.20	61.96
15	5238.43	89.74	118.76
1'	60.60	216.84	53.94
2'	9605.45	243.55	45.68
3'	5426.02	429.42	56.61
4'	14513.05	191.78	27.91
5'	4816.38	352.48	30.47
6'	200.01	213.78	5.62
7'	10167.27	20.69	4.72
8'	5151.25	12.33	16.28
9'	14878.19	2.90	5.36
10'	6253.42	1056.06	3.32
11'	266.49	10.12	54.74
12'	12817.58	105.44	41.24
13'	7606.35	57.47	4.70
14'	20217.09	981.74	50.58
15'	7826.50	235.01	39.71