

eman ta zabal zazu



Universidad
del País Vasco

Euskal Herriko
Unibertsitatea

Assessment with non-destructive techniques (NDT) of stone consolidation efficacy from architectural and archaeological Cultural Heritage: Influence of relative humidity to slow down damage and increase durability

PhD Dissertation

Ainara Zornoza Indart

San Sebastian, 2016

**UNIVERSIDAD DEL PAÍS VASCO/ EUSKAL HERRIKO UNIBERTSITATEA
(UPV/EHU)**

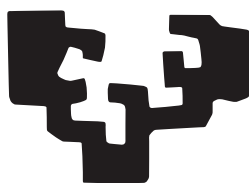
ESCUELA TÉCNICA SUPERIOR DE ARQUITECTURA

Programa de Doctorado de Patrimonio Arquitectónico, Civil,

Urbanístico y Rehabilitación de Construcciones Existentes

Departamento de Física Aplicada I

eman ta zabal zazu



Universidad
del País Vasco

Euskal Herriko
Unibertsitatea

**Assessment with non-destructive techniques (NDT) of stone consolidation
efficacy from architectural and archaeological Cultural Heritage: Influence
of relative humidity to slow down damage and increase durability**

Memoria para optar al Grado de Doctor presentada por

Ainara Zornoza Indart

Bajo la dirección de los doctores

Paula López-Arce Martínez

Santiago Maria Sanchez Beitia

San Sebastian, Septiembre de 2016

Assessment with non-destructive techniques (NDT) of stone consolidation efficacy from architectural and archaeological Cultural Heritage: Influence of relative humidity to slow down damage and increase durability

ESCUELA TÉCNICA SUPERIOR DE ARQUITECTURA (UPV/EHU)

Programa de Doctorado de Patrimonio Arquitectónico, Civil, Urbanístico y

Rehabilitación de Construcciones Existentes

Departamento de Física Aplicada I

eman ta zabal zazu



Universidad
del País Vasco

Euskal Herriko
Unibertsitatea



INSTITUTO DE GEOCIENCIAS (CSIC, UCM)

Esta Tesis Doctoral ha sido realizada en el Instituto de Geociencias (CSIC,UCM) mediante una beca/contrato JAE-Predoc (2010-2014) del Consejo Superior de Investigaciones Científicas y el Programa de Adaptabilidad y Empleo del Fondo Social Europeo (ESF 2007-2013) y ha sido financiada por el Programa “Geomateriales. Durabilidad y conservación de geomateriales del patrimonio construido” (S2009/MAT-1629) financiado por la Comunidad de Madrid y el proyecto AP/042080/11 de la Agencia Española de Cooperación Internacional para el Desarrollo.



Directores:

Paula López-Arce Martínez

Departamento de Geología

Museo Nacional de Ciencias Naturales (CSIC)

Santiago Maria Sanchez Beitia

Departamento de Física Aplicada I. Escuela Técnica Superior de Arquitectura

Universidad del País Vasco/ Euskal Herriko Unibertsitatea (UPV/EHU)

AGRADECIMIENTOS

Durante estos años de tesis he tenido la gran suerte de contar con muchas personas que han ayudado, colaborado y participado en este trabajo. Personas que han hecho de este proyecto, su proyecto. Sin todos ellos, esta investigación no habría sido posible.

En primer lugar a mi directora Paula López-Arce. Tuve la mejor de las suertes de que fuera ella quien dirigía este proyecto y de que nuestros caminos se cruzaran. Ella ha sido el pilar fundamental de este trabajo y sin ella, sin lugar a ninguna duda, ni este trabajo ni yo habiéramos salido adelante. Todas las palabras se quedan cortas para mostrarle mi agradecimiento por todo, tanto a nivel profesional como a nivel personal. Por su continua dedicación, por su paciencia, por contar conmigo siempre y compartir todos sus proyectos, por enseñarme todo y tomarse el tiempo para ello, por estar siempre para resolver mis dudas, por sus siempre sabias y acertadas correcciones y comentarios, por tirar del carro y ayudarme siempre, por ser leal a este proyecto hasta sus más aciagas consecuencias. Ella me ha enseñado qué es trabajar en equipo y remar en una misma dirección. Además de ser brillante y de ser la mejor maestra, ha sido mi apoyo incondicional en todos los momentos, los buenos y los malos, hasta llegar a convertirse en mi familia.

También mi más sincero agradecimiento a mi director Santiago María Sánchez Beitia, por apostar por nuestro trabajo, por confiar en él y en mí cuando no tenía por qué. Por estar siempre disponible y por sus consejos y correcciones. Sin él, esta tesis no habría visto la luz.

Quiero agradecer al Instituto de Geociencias (CSIC-UCM) la oportunidad de trabajo y los recursos que han puesto a mi disposición durante estos años. Gracias María José Varas por su ayuda y apoyo en este trabajo, por contar conmigo y por costear parte de los análisis. Gracias también a Rosario Lunar Hernández, directora del IGEO, por su apoyo y ayuda.

During my 3 months stay in the Università di Bologna I deeply thank Maria Pia Morigi and Mateo Bettuzzi for their support, work and for the time I could spend learning from them. Thank you for the CT-Scans.

Me gustaría mostrarles mi agradecimiento a los técnicos del Laboratorio de Petrofísica que me han ayudado con los ensayos y con los que he compartido infinidad de buenos momentos. A Javi e Iván con los que compartí el laboratorio el primer año de beca y que con toda su paciencia y buen humor me enseñaron el funcionamiento de muchas técnicas que he utilizado a lo largo de estos años. A Carlos y a Javier por su ayuda en el experimental de Cádiz. A Cristina por su ayuda y a Andrés por su ayuda, apoyo y sus locas ideas que siempre dieron buenos resultados. Por último, gracias a Blanca por los análisis de cromatografía, por su interés en este trabajo, por su apoyo y por estar siempre dispuesta a echar una mano en los distintos experimentales.

Gracias a mis compañeros doctorandos de despacho con los que he compartido horas y horas. Gracias a Mari Carmen por su ayuda y consejos. A José Ignacio por su ayuda y su apoyo siempre y, también, por arreglar el mundo a martillazos cada mañana. A Álvaro por su “¿a quién hay que pegar?” siempre en el momento justo y porque compartimos la visión de muchas cosas. A Ángela y Richard por todos los buenos momentos y las risas. También al resto de becarios, Inma, Silvia, Kike, Jon, Anabel y Arantxa. Finalmente, gracias a Rebeca, por las tardes de running, las noches de fiesta y las épicas carreras populares de domingo por la mañana.

Gracias a Karima Zoghliami por contar conmigo en el proyecto de Túnez, por el trabajo allí realizado, por su ayuda con las medidas, papetas, consolidantes etc. y por su ayuda con la descripción de la Calcarenita de Bizerta y los resultados obtenidos.

Gracias a Nuno Leal y Joaquim Simão de la Universidad Nova de Lisboa por los ensayos de niebla salina, por su participación en las investigaciones, por sus ánimos, apoyo y por estar siempre dispuestos a ayudar.

Gracias a Lucía López-Polín del Institut Català de Paleoecologia Humana i Evolució Social (IPHES) por las muestras de sílex, por participar y colaborar en las investigaciones realizadas. También por sus correcciones, apoyo, ánimos y por su interés en este trabajo.

Gracias a Gustau Vivar del Centre d'Arqueologia Subaquàtica de Catalunya por facilitarnos las ánforas y por su participación e interés en las investigaciones realizadas.

Gracias a David Benavente de la Universidad de Alicante por su apoyo y los ensayos realizados.

Gracias a María Jesús Mosquera y Luis Pinho del departamento de Física-Química de la Universidad de Cádiz por facilitarnos el consolidante nanoestructurado.

Gracias a Evonic Industries por facilitarnos el consolidante Tegovakon® V100 y a C.T.S España por facilitarnos el consolidante Nano Estel.

También me gustaría mostrar mi agradecimiento a los profesores José Francisco García de la Universidad de Barcelona y José Madrid de la Universidad Politécnica de Valencia por despertar mi interés en el mundo de la química y la física aplicadas a la conservación de patrimonio, por su apoyo incondicional y por estar ahí siempre.

A mis amigos, que han compartido conmigo los momentos buenos y, los no tan buenos, durante estos años. En especial a Vanesa, Nuria, Dani y Maite. También, a mis compañeros de piso Ioannes y Guillermo.

Gracias a Ander y a Esther a quienes dedico esta tesis. Sin ellos, este trabajo nunca hubiera sido posible. Gracias por apoyarme, ayudarme, aguantarme, no dejar que tirara la toalla y animarme siempre sin importar nada más. Gracias por TODO.

ÍNDICE

RESÚMEN.....	5
ORGANIZACIÓN Y ESTRUCTURA.....	13
ORGANIZATION AND STRUCTURE.....	15
CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN.....	17
1. Patrimonio Cultural arquitectónico y arqueológico.....	19
1.1. Conceptos básicos.....	19
1.2. Evolución de los conceptos de conservación y restauración.....	19
1.3. Valor económico.....	22
1.4. Turismo cultural sostenible.....	23
1.5. Puesta en valor de los proyectos de conservación-restauración.....	24
2. Conservación y restauración del patrimonio arquitectónico y arqueológico.....	25
2.1. Deterioro y factores de alteración.....	25
2.1.1. Factores intrínsecos.....	26
2.1.2. Factores extrínsecos.....	28
2.2. Durabilidad.....	38
3. Consolidación de materiales pétreos y cerámicos.....	39
3.1. Definición y objetivos.....	39
3.2. Características de los tratamientos.....	39
3.3. Productos consolidantes.....	43
3.3.1. Productos orgánicos.....	43
3.3.2. Productos organosilícicos.....	45
3.3.3. Productos inorgánicos.....	47
3.4. Métodos de aplicación.....	49
4. Nanotecnología: Nuevas metodologías para la conservación del Patrimonio Cultural.....	51
4.1. Limpiezas, biocidas e hidrofugantes.....	53
4.2. Tratamientos de consolidación.....	58
4.2.1. Aplicación de productos nano-inorgánicos.....	59
4.2.2. Adición de nanopartículas coloidales y otras sustancias a los alcoxisilanos.....	64
4.3. Toxicidad.....	65
5. Influencia de las condiciones ambientales en tratamientos de consolidación.....	66
5.1. Influencia de la humedad relativa (HR) ambiental en alcoxisilanos.....	66
5.2. Influencia de la humedad relativa (HR) y CO ₂ ambiental en nanopartículas de Ca(OH) ₂	67
5.3. Generación de condiciones óptimas de consolidación.....	68

6. Comunidad científica y conservadores-restauradores.....	69
CHAPTER 2. OBJECTIVES.....	71
CAPÍTULO 3. MATERIALES SELECCIONADOS Y METODOLOGÍA EMPLEADA.....	75
1. Materiales seleccionados.....	77
1.1. Materiales pétreos.....	77
1.1.1 Materiales arquitectónicos y escultóricos.....	77
1.1.2 Materiales arqueológicos.....	81
1.2. Productos consolidantes.....	88
1.2.1. Productos consolidantes empleados.....	88
1.2.2. Cantidad de producto aplicado.....	93
1.2.3. Métodos de aplicación utilizados.....	93
1.2.4. Condiciones ambientales: preparación de cámaras climáticas.....	94
2. Metodología de análisis y ensayos.....	96
2.1. Técnicas instrumentales analíticas y métodos de ensayo de caracterización.....	96
2.1.1. Técnicas para la determinación de la composición química y mineralógica.....	100
2.1.2. Técnicas y ensayos para la determinación de las propiedades físicas.....	102
2.2. Normativa de ensayos de durabilidad: ciclos de envejecimiento acelerado.....	108
2.2.1. Ensayo de estabilidad a la luz (ISO 4892-2).....	108
2.2.2. Resistencia a la cristalización de sales (UNE-EN 12370).....	110
2.2.3. Resistencia a la cristalización de sales por absorción capilar.....	111
2.2.4. Resistencia a la niebla salina (UNE-EN 14147).....	112
2.2.5. Resistencia a ciclos de humedad/ sequedad.....	113
2.2.6. Resistencia a ciclos de hielo/deshielo (UNE-EN 12371).....	113
2.2.7. Resistencia a ciclos de choque térmico (UNE-EN 14066).....	114
CHAPTER 4. RESULTS, DISCUSSION AND CONCLUSIONS OF CONDUCTED RESEARCH.....	115
1. Computed tomography to study the internal structure and measure weathering.....	117
1.1 Archaeological ceramic amphorae from underwater marine environments.....	119
1.1.1. Objective.....	119
1.1.2. Experimental design.....	119
1.1.3. Results and discussion.....	121
1.1.4. Conclusions.....	126
2. Influence of environmental conditions and application methods in the consolidation of stone with nanoparticles.....	127
2.1. Influence of the application method in the penetration of Ca(OH) ₂ nanoparticles into dolostones.....	129
2.1.1. Objective.....	129
2.1.2. Experimental design.....	129

2.1.3. Results and discussion.....	131
2.1.4. Conclusions.....	136
2.2. Effects of the environmental conditions in the short- and longer- term consolidation effects of Ca(OH) ₂ nanoparticles in carbonate stones.....	137
2.2.1. Objective.....	137
2.2.2. Experimental design.....	137
2.2.3. Results and discussion.....	139
2.2.4. Conclusions.....	148
2.3. Carbonation acceleration of Ca(OH) ₂ nanoparticles induced by yeast fermentation.....	149
2.3.1. Objective.....	149
2.3.2. Experimental design.....	149
2.3.3. Results and discussion.....	152
2.3.4. Conclusions.....	166
2.4. Silica nanoparticles (SiO ₂): influence of relative humidity in stone consolidation.....	169
2.4.1. Objective.....	169
2.4.2. Experimental design.....	169
2.4.3. Results and discussion.....	171
2.4.4. Conclusions.....	182
3. Characterization of consolidation treatments: comparison between nanoparticle or nanostructured products and traditionally used alkoxysilanes and acrylic resins.....	183
3.1. Traditional and new nanoparticle based consolidating products used for the treatment of archaeological stone tools: tests on chert artifacts from Sierra de Atapuerca sites.....	185
3.1.1. Objectives.....	185
3.1.2. Experimental design.....	185
3.1.3. Results and discussion.....	189
3.1.4. Conclusions.....	201
3.2. Influence of different environmental conditions in the consolidation of stone with alkoxysilanes and inorganic nano Ca(OH) ₂ : application on-site and in laboratory.....	203
3.2.1. Objectives.....	203
3.2.2. Experimental design.....	203
3.2.3. Results and discussion.....	207
3.2.4. Conclusions.....	217
3.3. Consolidation of a Mediterranean Calcarene stone: from conventional ethyl silicate products to nanostructured and nanoparticle based consolidants.....	219
3.3.1. Objectives.....	219
3.3.2. Experimental design.....	219
3.3.3. Results and discussion.....	222
3.3.4. Conclusions.....	233
4. Durability of consolidation treatments.....	237
4.1. Durability of traditional and new nanoparticle based consolidating products for the treatment of	

archaeological stone tools: chert artifacts from Atapuerca sites.....	239
4.1.1. Objectives.....	239
4.1.2. Experimental design.....	239
4.1.3. Results and discussion.....	243
4.1.4. Conclusions.....	252
4.2. Interaction between consolidated stone substrates and soluble salts.....	253
4.2.1. Objectives.....	253
4.2.2. Experimental design.....	253
4.2.3. Results and discussion.....	255
4.2.4. Conclusions.....	263
4.3. Durability of limestones treated with Ca(OH) ₂ nanoparticles and exposed to sodium sulfate salt crystallization aging test.....	265
4.3.1. Objectives.....	265
4.3.2. Experimental design.....	265
4.3.3. Results and discussion.....	267
4.3.4. Conclusions.....	272
4.4. Marine aerosol weathering of Mediterranean Calcarene stone: durability of ethyl silicate, nano Ca(OH) ₂ , nano SiO ₂ and nanostructured consolidating products.....	273
4.4.1. Objectives.....	273
4.4.2. Experimental design.....	273
4.4.3. Results and discussion.....	276
4.4.4. Conclusions.....	287
CHAPTER 5. GENERAL CONCLUSIONS.....	289
BIBLIOGRAFÍA.....	297
APPENDIX I: List of publications.....	323
APPENDIX II: International papers in Indexed Scientific Journals.....	327

RESÚMEN

Evaluación con técnicas no destructivas (TND) de la eficacia de tratamientos de consolidación aplicados a materiales pétreos procedentes del Patrimonio Cultural arquitectónico y arqueológico: Influencia de la humedad relativa para ralentizar el deterioro y aumentar su durabilidad

La influencia de las condiciones ambientales y métodos de aplicación en la consolidación de materiales pétreos con nuevos productos basados en nanopartículas ($\text{Ca}(\text{OH})_2$ y SiO_2), la comparación entre estos productos u otros nanoestructurados con otros consolidantes tradicionalmente empleados por restauradores (silicatos de etilo y resinas acrílicas) y, el estudio de su durabilidad y evaluación de los efectos de la consolidación mediante el uso de técnicas de análisis no destructivas (TND), son los tres principales temas en los que se centra el trabajo realizado en esta tesis doctoral. La estructura de la tesis se divide en 5 capítulos (2 en castellano y 3 en inglés tal y como indica la normativa de Gestión de Enseñanzas de Doctorado de la UPV/EHU para obtener la certificación de redacción en inglés, con más del 45% escrito en dicho idioma).

1. Introducción

Se realiza una revisión bibliográfica en primer lugar, sobre los conceptos de Patrimonio Cultural y su evolución, sobre el deterioro y los factores de alteración del patrimonio arquitectónico y arqueológico y sobre el concepto de durabilidad. En segundo lugar, se revisa la definición, objetivos, características, productos y métodos de aplicación empleados en los tratamientos de consolidación y, por último, sobre el estado del arte del uso de nanopartículas como productos de conservación, así como sobre la influencia de las condiciones ambientales en los tratamientos de consolidación.

2. Objetivos

1. Revisar conceptos, objetivos, características, métodos de aplicación y condiciones ambientales de tratamientos tradicionales de consolidación y nuevos productos consolidantes basados en nanopartículas, así como determinar los beneficios de proyectos de restauración de materiales pétreos arquitectónicos y arqueológicos que forman parte del Patrimonio Cultural.
2. Evaluar el estado de conservación de materiales pétreos y cerámicos, así como los efectos de consolidación, mediante técnicas de análisis físico-químico, portátiles y no destructivas (TND), que reduzcan la manipulación y muestreo de materiales del Patrimonio Cultural.
3. Estudiar las implicaciones de distintos tipos de métodos de aplicación de nanopartículas de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ sobre su eficacia como producto consolidante de materiales pétreos deteriorados.
4. Analizar la influencia de la humedad relativa (HR) y concentración de CO_2 sobre el efecto de consolidación y durabilidad de la piedra con nanopartículas de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ y SiO_2 y alcoxisilanos.
5. Evaluar los cambios producidos en las propiedades físicas de sustratos pétreos arquitectónicos y arqueológicos tratados con diferentes productos consolidantes.
6. Examinar el envejecimiento de diferentes productos consolidantes, para evaluar si ralentizan el deterioro de los sustratos tratados aumentando su durabilidad bajo condiciones ambientales externas agresivas, especialmente relacionadas con el agua y las sales solubles.
7. Proporcionar resultados y métodos económicos y fiables, que puedan ser aplicados fácilmente tanto en laboratorio como in situ por conservadores y restauradores.

3. Materiales seleccionados y metodología empleada

- Materiales pétreos

Se han escogido diferentes materiales pétreos utilizados en patrimonio arquitectónico (constructivo y ornamental), escultórico y arqueológico, con distintas propiedades físicas, químicas, mineralógicas, morfológicas y estéticas, así como con distintos estados de conservación y alteraciones, con la finalidad de analizar el comportamiento y eficacia de distintos tratamientos de conservación según sus características específicas. Se han seleccionado cuatro rocas sedimentarias (materiales pétreos naturales), dos calizas (Piedra Bateig y Piedra de Lecce), una dolomía (Piedra de Redueña) y una arenisca (Calcarenita de Bizerta). Procedentes de yacimientos arqueológicos, se han estudiado artefactos de sílex (piedra sedimentaria en forma de nódulos asociada a rocas calizas) de la Sierra de Atapuerca (Burgos, España), y cerámicas (ánforas) de distintas épocas históricas procedentes de ambientes subacuáticos marinos.

- Productos consolidantes

De entre los distintos productos comerciales disponibles en el mercado como consolidantes para materiales pétreos se han seleccionado, una de las resinas acrílicas más utilizadas en arqueología y restauración (Paraloid® B72), dos de los silicatos de etilo (alcoxisilanos) más empleados en arquitectura y construcción (Tegovakon® V100 y KSE300), tres nuevos productos basados en nanopartículas (Nanorestore® y CaLoSiL® IP25 (suspensiones coloidales en propanol de nanopartículas de hidróxido cálcico ($\text{Ca}(\text{OH})_2$)) y Nano Estel (dispersión acuosa coloidal de nanopartículas sílice (SiO_2)), y un producto nanoestructurado, sintetizado por el departamento de Química-Física de la Universidad de Cádiz (compuesto por un precursor polimérico (oligómero de sílice, Wacker® Tes 40 WN de Wacker Chemie AG) con la adición de un surfactante (n-octilamina de Sigma-Aldrich).

- Métodos de aplicación

Se ha estudiado la influencia del método de aplicación en el resultado de consolidación de piedra, mediante pincel, nebulizador, capilaridad e inmersión total. En las investigaciones llevadas a cabo en el laboratorio, se ha empleado el método de absorción por capilaridad mientras que, en los trabajos realizados in situ, se ha escogido la aplicación por pincel y nebulizador. En el caso de muestras arqueológicas muy deterioradas se empleó la aplicación por goteo.

- Condiciones ambientales: preparación de cámaras climáticas

Para estudiar la influencia de la HR en la consolidación de piedra, tanto en laboratorio como in situ, se utilizaron contenedores o desecadores (de plástico o cristal), para crear pequeñas cámaras climáticas con distintas condiciones de HR en su interior para exponer las muestras tratadas durante un mes. Para controlar y mantener constante la HR se utilizó la humedad relativa de equilibrio (HReq) de diferentes sales. Se generaron cuatro ambientes (20°C), según la solución salina supersaturada utilizada en cada contenedor: (i) cámaras de ambiente seco, cloruro magnésico (MgCl_2), HReq del 33%; (ii) cámaras de ambiente medio húmedo, nitrato de magnesio $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, HReq del 54%; (iii) cámaras de ambiente húmedo, cloruro sódico (NaCl), HReq del 75%; (iv) cámaras de ambiente muy húmedo, sulfato magnésico ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), HReq del 90% o agua (H_2O), HReq del 100%. Para estudiar la influencia de la concentración de CO_2 , en el caso del uso de nanopartículas de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, se utilizó un sistema desarrollado mediante fermentación de levadura para introducir una fuente de CO_2 en contenedores cerrados, acelerando así la carbonatación de las nanopartículas en las muestras pétreas tratadas.

- Metodología de análisis y ensayos

Las técnicas instrumentales y métodos de ensayo de caracterización empleados se han agrupado en dos grupos, utilizando en la medida de lo posible, técnicas no destructivas (TND) que eviten la toma de muestras y que permitan realizar análisis físico-químicos, minimizando su manipulación y posible deterioro: (i) técnicas que analizan la composición química y mineralógica: Difracción de Rayos X (DRX), cromatografía de iones (CI), conductividad eléctrica (CE), análisis térmico diferencial y termogravimétrico (ATD-TG), microscopía electrónica de barrido con energía dispersiva de rayos X (MEB-EDX), microscopía electrónica de barrido ambiental (MEBA-EDX); (ii) técnicas ó métodos que estudian

las propiedades físicas: Relacionadas con el comportamiento mecánico (test de adhesión superficial, velocidad de propagación de ultrasonidos, micro-durómetro, micro-drilling (DRMS)), estudio del sistema poroso y estructura interna y superficial (porosimetría de intrusión de mercurio (MIP), Resonancia Magnética Nuclear (RMN), imagen y relaxometría (RMI), tomografía computarizada de rayos-X (CT-Scan) y rugosímetro óptico), comportamiento hídrico (absorción de agua a presión atmosférica (UNE-EN 13755), absorción de vapor de agua (UNE-EN 13755), absorción de agua a vacío (UNE-EN 1936), absorción y desorción capilar de agua a presión atmosférica (UNE-EN 15801), absorción capilar mediante pipeta de Karsten (RILEM, 1980) y, propiedades estéticas (espectrofotometría).

- Normativa de ensayos de durabilidad: ciclos de envejecimiento acelerado

Tras evaluar la efectividad de los productos consolidantes utilizados y valorar los cambios producidos tras su aplicación en la composición química y mineralógica, propiedades físicas y propiedades estéticas de las muestras pétreas estudiadas, se analizó su estabilidad y la evolución de su acción consolidante bajo condiciones ambientales agresivas. Para ello, se sometieron las muestras a distintos ensayos de envejecimiento acelerado, asociados a agentes extrínsecos relacionados con los ambientes y entornos en los que habitualmente se encuentran los monumentos y objetos patrimoniales, y se caracterizaron con las técnicas y métodos mencionados antes y después de los ensayos, utilizando blancos como muestras de control. Se seleccionaron: (i) factores de deterioro extrínsecos, la luz (ensayo de estabilidad a la luz según norma ISO 4892-2 (2006)), que afecta tanto a monumentos y objetos expuestos al aire libre como a aquellos que se exponen o se guardan en museos o almacenes y, (ii) factores relacionados con el agua y las sales solubles, resistencia a la cristalización de sales (UNE-EN 12370), resistencia a la cristalización de sales por absorción capilar, resistencia a la niebla salina (UNE-EN 14147) y resistencia a ciclos de humedad/ sequedad.

4. Resultados, discusión y conclusiones de las investigaciones realizadas

Se exponen y discuten los resultados obtenidos en los distintos experimentales llevados a cabo, dividiendo las investigaciones realizadas en cuatro apartados: (1) Tomografía computerizada de rayos-X para estudiar la estructura interna y medir el deterioro; (2) Influencia de las condiciones ambientales y métodos de aplicación en la consolidación con nanopartículas; (3) Caracterización de tratamientos consolidantes (comparación entre productos basados en nanopartículas o nanoestructurados con los tradicionalmente empleados, silicatos de etilo y resinas acrílicas); (4) Durabilidad de los tratamientos consolidantes.

Para ello, todas las investigaciones se dividen en la producción científica derivada de la investigación realizada, un resumen conciso (en el que se indica brevemente el propósito de la investigación, los principales resultados y conclusiones), los objetivos específicos de la investigación, el diseño experimental (con la información relativa a los sustratos utilizados, productos empleados, condiciones ambientales y los parámetros específicos de las técnicas analíticas y métodos experimentales seleccionados), los resultados y su discusión y, por último, las conclusiones extraídas.

5. Conclusiones generales

Las siguientes conclusiones pueden extraerse de los resultados obtenidos en cada uno de los objetivos que se persiguen:

1. Revisión bibliográfica de productos consolidantes tradicionales y nuevos productos basados en nanopartículas, y beneficios económicos de los proyectos de restauración arquitectónicos y arqueológicos:

El Patrimonio Cultural, es actualmente uno de los activos más importantes en la industria relacionada con el turismo cultural, con un valor económico significativo. El estudio llevado a cabo en esta investigación, basado en numerosos ejemplos de buenos proyectos de restauración y la valorización del patrimonio arquitectónico y arqueológico a través de programas culturales activos, demuestra por un lado, el interés de la sociedad por el Patrimonio Cultural y, por otro lado, que es posible generar los beneficios económicos necesarios para alcanzar una conservación económicamente viable de este Patrimonio. Debido al paso del tiempo y la exposición a los diferentes procesos de deterioro, hoy en día se hacen necesarias las intervenciones de restauración en el Patrimonio Cultural para su futura conservación.

Por esta razón, la investigación sobre nuevos productos más eficaces y estables con el paso del tiempo, es actualmente uno de los campos más importantes en la ciencia de la conservación del Patrimonio Cultural. Para resolver los inconvenientes causados por productos consolidantes tradicionales en el deterioro de materiales pétreos, la aplicación de nanopartículas inorgánicas en la conservación del patrimonio ha generado tratamientos novedosos, especialmente en el campo de los materiales de construcción (morteros, piedra ornamental, pinturas murales o cerámicas). Agentes de limpieza, biocidas, productos de consolidación e hidropelentes, compuestos para la extracción de sales o para generar superficies autolimpiantes, son hoy en día un campo de investigación novedoso. La aplicación de la nanotecnología también ha permitido el desarrollo de nuevos productos mediante la adición de nanopartículas coloidales a productos alcoxisilanos para crear materiales nanoestructurados, el desarrollo de productos inorgánicos para la eliminación de sulfatos y como tratamientos consolidantes o, creando productos basados en nanopartículas de hidróxido de calcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), hidróxido de magnesio ($\text{Mg}(\text{OH})_2$) o sílice (SiO_2), que se venden como productos totalmente compatibles con sustratos de su misma composición. Sin embargo, la aplicación real de estos nuevos productos basados en nanopartículas es aún escasa entre los conservadores-restauradores. Hay aspectos clave todavía sin resolver relacionados con la implicación de los métodos de aplicación en la eficacia de la consolidación, el resultado alcanzado en función de las condiciones ambientales de humedad relativa (HR), su eficacia consolidante en comparación con otros productos tradicionales (principalmente alcoxisilanos y resinas acrílicas), su durabilidad ante ambientes agresivos y, su comportamiento e interacción con las sales solubles y la cristalización de estas sales.

2. Evaluación del estado de conservación de materiales pétreos y cerámicos y, del efecto de los productos consolidantes mediante técnicas portátiles de análisis no destructivos (TND):

Aunque los avances en la precisión analítica proporcionada por sofisticadas herramientas para la caracterización de materiales, tratamientos de consolidación o procesos de deterioro de materiales pétreos, a veces, TND que se pueden llevar a cabo in situ para estudiar las propiedades físicas, como la velocidad de propagación de ultrasonidos o la micro dureza superficial, y procedimientos como el test de adhesión o el estudio de los cambios en el comportamiento hídrico y, ensayos de envejecimiento acelerado que pueden ser realizados por conservadores, permiten evaluar de una manera global la eficacia de productos consolidantes y la durabilidad de los materiales. Además de permitir un análisis que reduce la manipulación y evita el muestreo, otra importante ventaja del uso de TND es la posibilidad de caracterizar las mismas muestras en el laboratorio (reutilizándolas al evitar su destrucción), o las mismas áreas in situ, después del envejecimiento o en ensayos a largo plazo. Entre los métodos de TND más innovadores aplicados al estudio de materiales pétreos y cerámicos procedentes del Patrimonio Cultural en laboratorio, se encuentran la Tomografía computarizada (CT-Scan) y la Resonancia Magnética Nuclear (RMN)). Los resultados de ambas técnicas proporcionan la visualización de la estructura interna de las muestras y de las modificaciones de su sistema poroso, así como del deterioro interno no-visible. Las reconstrucciones de CT-Scan permiten visualizar la superficie y la estructura, mientras que las imágenes de las secciones proporcionan información sobre la ubicación de la porosidad, distribución del tamaño de los poros, la tortuosidad de la red porosa y la presencia de fisuras o fracturas internas. El análisis por RMN de muestras pétreas saturadas en agua, permite la obtención de curvas de relaxometría relacionadas con el tamaño, forma y la relación de superficie-volumen de los poros, mientras que las imágenes permiten visualizar su localización, mostrando su estructura interna tridimensional.

3. Implicaciones del tipo de método de aplicación sobre la eficacia de nanopartículas de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ aplicadas como producto consolidante en dolomías deterioradas:

El método de aplicación utilizado para consolidación de piedra determina la cantidad de producto absorbido, la profundidad de penetración a través de la red porosa y la formación de capas superficiales. En las zonas donde el producto no penetra, este no produce ningún cambio petrofísico en el sustrato pétreo tratado, creando una zona diferencial entre las áreas consolidadas (áreas más pequeñas donde el sistema poroso ha sido modificado) y el resto de las áreas sin consolidar (áreas más grandes, donde la red porosa y las propiedades hídricas del sustrato no han cambiado). Esto da lugar a mayores deterioros, debido al distinto comportamiento diferencial entre ambas zonas, provocando la

acumulación de la humedad y las sales solubles en su interfaz. Por lo tanto, el método de aplicación ejerce importantes consecuencias a largo plazo en la durabilidad de los sustratos tratados.

El método de inmersión total ha resultado ser el más efectivo, implicando una mayor penetración del producto, incluso en la parte central de las probetas de piedra cúbicas (5 cm^3), sin producir acumulaciones en la superficie. Sin embargo, es necesario un relativo buen estado de conservación de la superficie de la piedra a tratar para evitar daños adicionales, y resulta difícil de aplicar en patrimonio arquitectónico in situ. La capilaridad ha sido el método elegido en los experimentales de laboratorio, al lograr una mayor penetración de producto y una distribución más homogénea, sin la formación de capas superficiales producidas por pulverización o pincel. Estos últimos métodos, los más comúnmente utilizados in situ, han resultado ser los menos eficaces, debido al menor grado de penetración, provocando menores cambios petrofísicos y en los que menor cantidad de producto se puede aplicar para evitar la saturación de la superficie. Entre ambos, la aplicación mediante pincel permite una mayor penetración, menor acumulación de producto y provoca menores cambios cromáticos en la superficie pétreo.

Sin embargo, la selección del método de aplicación depende del tipo de piedra y la porosidad que determina su capacidad de absorción, del deterioro sufrido (interno o superficial) que requiere unas necesidades concretas de conservación y un alcance determinado de profundidad de penetración del producto aplicado, así como del tipo de estructura a tratar (sillares, esculturas, objetos de decoración, objetos arqueológicos, etc.). Pruebas previas en el laboratorio deben realizarse siempre con el fin de elegir el método de aplicación más adecuado para consolidar cada tipo específico de piedra a tratar.

4. Influencia de la humedad relativa (HR) y la concentración de CO_2 en el efecto de consolidación de los materiales pétreos tratados y durabilidad de productos basados en nanopartículas de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ y SiO_2 y productos alcoxisilanos:

Los resultados muestran diferencias significativas en la consolidación de dolomías, calizas y areniscas, tras emplear productos alcoxisilanos (silicato de etilo) o productos basados en nanopartículas, donde las condiciones ambientales de HR (seca, media o muy húmeda) afecta a sus propiedades físicas finales y por lo tanto, a la durabilidad de los sustratos tratados.

Nanopartículas de $\text{Ca}(\text{OH})_2$: Mejores resultados se obtienen en ambientes con alta HR, previniendo la acumulación de producto en la superficie, evitando los cambios de color y, produciendo mayores incrementos en la cohesión interna y superficial. Sin embargo, se favorecen los cambios en la red de porosa debidos a la generación de microporos, que aceleran la velocidad de absorción de agua. Esto se explica debido a una tasa de evaporación del producto más lenta, a una mayor profundidad de penetración de las nanopartículas y a su transformación de escala nanométrica a escala micrométrica dentro del sistema de poroso. El proceso de carbonatación de las nanopartículas y la mejora de las propiedades petrofísicas de los sustratos, parecen detenerse o ralentizarse cuando las muestras pétreas se consolidan en ambientes secos, mientras que estos procesos siguen adelante o se aceleran a largo plazo cuando se consolidan en ambientes húmedos. Además, la creación de un ambiente de alta HR junto con un aporte adicional de CO_2 y etanol, liberados por un sistema artificial de fermentación de levadura puede favorecer y acelerar el proceso de carbonatación de las nanopartículas logrando el 100% de CaCO_3 después 28 días. La formación e hidrólisis adicional de alcóxidos de calcio ($(\text{Ca}(\text{OR})_2)$), debido a la reacción de etanol y propanol con estas nanopartículas de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ en un ambiente húmedo, acelera este proceso de carbonatación. Por lo tanto, la influencia de la HR y la concentración de CO_2 en la primera etapa de la consolidación es un factor clave para la transformación de las nanopartículas de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ en CaCO_3 y para la mejora de las propiedades petrofísicas de las piedras tratadas. Además, una mayor porosidad abierta y más conectada mejora el acceso de CO_2 y H_2O al interior de la piedra, y facilita el proceso de carbonatación.

- *Nanopartículas de SiO_2 :* Su eficacia consolidante y las variaciones físicas son generalmente más adecuadas en condiciones ambientales secas, dando lugar a cambios cromáticos menores, apenas perceptibles visualmente y, previniendo la aparición de fisuras en las zonas donde se acumula el producto. Esto a su vez se debe a la capacidad de adsorción y desorción de agua del gel formado, que sufre menores fluctuaciones en comparación con ambientes de elevada HR.

- *Silicatos de etilo (alcoxisilanos):* La mayor diferencia con respecto a la aplicación de este producto en condiciones ambientales secas-medias o húmedas radica en la morfología y la textura de la capa de producto que se crea en la superficie de los sustratos pétreos tratados. Una capa más homogénea,

estable y menos fracturada del producto consolidante se produce en el ambiente seco. Sin embargo, los cambios cromáticos son perceptibles visualmente en todos los ambientes.

- *Producto nanoestructurado*: Este producto (oligómero de sílice: WACKER® Tes 40 WN, aditivado con un agente tensioactivo (n-octilamine), para prevenir el agrietamiento del gel formado), en condiciones ambientales muy húmedas, produce una mejora de las propiedades mecánicas internas y superficiales, un mayor relleno de los poros del sustrato, así como menores cambios estéticos (aunque perceptibles visualmente) con la generación de un recubrimiento homogéneo sin fracturas.

5. Evaluación de los cambios en las propiedades físicas de los sustratos pétreos arquitectónicos y arqueológicos debidos a la aplicación de diferentes productos consolidantes:

Las propiedades físicas, comportamiento hídrico, sistema de poroso, textura de la superficie y características estéticas de los sustratos se ven modificadas en mayor o menor grado dependiendo del tipo de producto aplicado:

- *Resina acrílica*: Aplicada a muestras de sílex, produce un efecto consolidante muy bajo, elevados cambios cromáticos y menores cambios hídricos que los otros productos, aunque la cantidad de agua absorbida también se reduce y la velocidad de absorción capilar y desorción se ralentiza después del tratamiento. Sin embargo, los disolventes de este tipo de productos no son generalmente miscibles con agua, por lo que su uso in situ no es adecuado para las muestras con agua o humedad.

- *Silicato de etilo*: Aplicado a areniscas (biocalcarenitas) y muestras de sílex, produce una acción consolidante muy elevada, pero con cambios cromáticos visibles y una modificación significativa del comportamiento hídrico. Aumenta la absorción de vapor de agua, disminuye la cantidad de agua absorbida por capilaridad y ralentiza la velocidad de absorción y desorción capilar debido a la formación de una película superficial que ocluye los poros y permanece temporalmente hidrófoba, condicionando la realización de tratamientos posteriores basados en agua. Además, se forman grietas y fracturas en la capa de consolidante generada sobre la superficie del sustrato.

- *Producto nanoestructurado*: Aplicado a muestras de arenisca (biocalcarenitas), evita la fragmentación del gel de sílice y forma una capa homogénea sin grietas. Tiene una eficacia consolidante elevada y mejora de las propiedades mecánicas internas y superficiales de las muestras tratadas. Sin embargo, produce cambios estéticos visualmente perceptibles y también mantiene un carácter hidrófobo a largo plazo. Modifica el comportamiento hídrico, reduciendo drásticamente la cantidad de agua absorbida y ralentizando su velocidad de absorción y desorción y aumentando su tiempo de retención dentro de los sustratos.

- *Nanopartículas de SiO₂*: Aplicadas a areniscas (biocalcarenitas) y muestras de sílex, muestran una eficacia consolidante elevada con escasos cambios cromáticos (aunque visualmente perceptibles). El producto puede aplicarse en sustratos húmedos y permiten la realización de posteriores tratamientos basados en agua, como limpiezas o reintegraciones volumétricas. Estas nanopartículas penetran en la piedra y crean microporos en el interior del sistema de poroso del sustrato.

- *Nanopartículas de Ca(OH)₂*: Aplicadas a dolomías, calizas y areniscas (biocalcarenitas), tienen una menor eficacia consolidante, tanto superficial como interna, ya que los cambios producidos en las propiedades físicas de los sustratos son menores en comparación al resto de productos. Estas nanopartículas modifican el comportamiento hídrico por la generación de microporos en la red porosa del sustrato. El producto no produce la formación de una capa de recubrimiento sobre los sustratos que podría bloquear los poros, enmascarando la superficie o modificando sus parámetros cromáticos. A pesar de que el producto concentrado a 25 g/l promueve mayores cambios en los sustratos tratados, estos cambios no son proporcionales (5 veces) comparados con los resultados obtenidos mediante el producto menos concentrado (5 g/l).

6. Envejecimiento de los consolidantes para evaluar si ralentizan el deterioro de los sustratos pétreos incrementando su durabilidad bajo diferentes condiciones ambientales:

Los resultados muestran que los deterioros causados por varios ensayos de envejecimiento acelerado (ciclos de estabilidad a la luz, humedad/sequedad, niebla salina y cristalización de sales) en calizas, areniscas (biocalcarenitas) y muestras de sílex, no se inhiben por la aplicación de los productos consolidantes. Sin embargo, el deterioro se ralentiza debido a la mejora de las propiedades mecánicas obtenidas tras la aplicación de los tratamientos. Las propiedades físicas finales de los sustratos pétreos

dependen del método de aplicación y las condiciones ambientales durante la consolidación, con consecuencias en la durabilidad de los sustratos tratados incluso, produciendo resultados inapropiados que generan daños mayores que los observados en las muestras pétreas de control sin tratar.

- *Ciclos de estabilidad a la luz y humedad/ sequedad*: La resina acrílica es el producto menos estable, con una eficacia consolidante más baja y cambios cromáticos inapropiados después de ciclos acelerados de humedad/ sequedad. El silicato de etilo, a pesar de que mantiene su eficacia consolidante después del envejecimiento y, siendo más estable que la resina, también sufre modificaciones cromáticas y produce cambios significativos en el comportamiento hídrico de las piedras tratadas. El producto basado en nanopartículas de SiO_2 es el más estable, permaneciendo efectivo después de los ensayos de envejecimiento provocando menores cambios cromáticos a pesar de las modificaciones en el comportamiento hídrico de las muestras tratadas.

- *Niebla salina y cristalización de sales*: Los productos de silicato de etilo y producto nanoestructurado, producen variaciones después de los ensayos de envejecimiento, causadas por el deterioro de la capa de consolidante formada sobre la superficie de los sustratos pétreos. Los productos basados en nanopartículas coloidales ($\text{Ca}(\text{OH})_2$ y (SiO_2)), producen cambios en las propiedades físicas debidos a la reducción de los tamaños de poro de los sustratos tratados, pudiendo aumentar el estrés causado por la cristalización de sales. Además, la hidrofobicidad de los silicatos de etilo y los cambios que producen en la red porosa de la piedra, actúan como una barrera, no permitiendo la evaporación y el flujo capilar de las soluciones salinas, generando la acumulación de sales solubles y su cristalización detrás de la zona donde el producto ha penetrado, causando un mayor deterioro en la piedra y, eventualmente, provocando su rotura. En las muestras tratadas con $\text{Ca}(\text{OH})_2$ se produce un deterioro similar al observado en las probetas de control no tratadas, sin generar la acumulación de sal o deterioro diferencial entre las áreas consolidadas y no consolidadas.

7. Resultados aplicables para conservadores y restauradores, y métodos económicos y viables de fácil aplicación en el laboratorio e in situ:

Los cuatro productos consolidantes junto con la resina acrílica aplicados en arenisca, caliza, dolomía y muestras de sílex arqueológico proporcionan aspectos positivos y negativos que se reflejan en las modificaciones causadas en sus propiedades físicas y estéticas, dependiendo de las siguientes características de la muestra a tratar: i) composición del sustrato (que puede determinar su estado de conservación); (ii) compatibilidad física y química entre producto aplicado y sustrato; (iii) daños superficiales o internos del sustrato que determinan las necesidades de conservación; (iv) condiciones ambientales o la posibilidad de crear condiciones ambientales artificiales (a través de la introducción de lonas y humidificadores o desecadores) o de elegir el momento adecuado del año para llevar a cabo los tratamientos de consolidación; (v) la necesidad de tratamientos adicionales, especialmente los basados en agua; (vi) el presupuesto del proyecto de restauración; (vii) el efecto de la consolidación y el aumento de la durabilidad logrado con cada producto para determinar si merece la pena llevar a cabo el tratamiento de consolidación y, (viii) el futuro del objeto a tratar, como su exposición, almacenamiento o conservación in situ.

Esta investigación destaca la importancia de controlar las condiciones ambientales durante la consolidación de materiales pétreos, especialmente en el caso de productos basados en nanopartículas de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, utilizados como materiales de cementación debido a sus transformaciones de fase durante su proceso de carbonatación. Mediante un método sencillo, económico y viable, de fácil aplicación, tanto en el laboratorio como in situ, basado en un sistema de fermentación de levadura es posible crear un microclima saturado en alta humedad, CO_2 y etanol liberados para acelerar la carbonatación de estas nanopartículas. Esto mejora las propiedades mecánicas de calizas y biocalcaremitas deterioradas, frecuentemente utilizadas en el patrimonio arqueológico y arquitectónico. Además, la fácil creación artificial de cámaras climáticas en el laboratorio para generar ambientes húmedos o secos, así como la generación in situ de un ambiente de elevada humedad relativa (HR), demuestra que es factible controlar la humedad del ambiente a través de lonas geotextiles o coberturas de plástico, contenedores de agua o soluciones salinas supersaturadas, humidificadores o desecadores. El utilizar las condiciones de HR óptimas es fundamental para lograr unos mejores resultados de consolidación en función del tipo de producto seleccionado y características petrofísicas de las muestras pétreas deterioradas.

ORGANIZACIÓN Y ESTRUCTURA

La influencia de las condiciones ambientales y métodos de aplicación en la consolidación de materiales pétreos con nuevos productos basados en nanopartículas (nanopartículas de Ca(OH)_2 y SiO_2), la comparación entre estos productos u otros nanoestructurados con los productos consolidantes tradicionalmente empleados (alcoxisilanos y resinas acrílicas) y, el estudio de su durabilidad y evaluación de los efectos de la consolidación mediante el uso de técnicas de análisis no destructivas (TND), son los tres principales temas en los que se centra el trabajo realizado en esta tesis doctoral. La estructura de la tesis se divide en 5 capítulos (2 en castellano y 3 en inglés).

- En el Capítulo 1, la **introducción**, se realiza una revisión bibliográfica en primer lugar sobre los conceptos de patrimonio cultural y su evolución, sobre el deterioro y los factores de alteración del patrimonio arquitectónico y arqueológico y sobre el concepto de durabilidad. En segundo lugar, se realiza una revisión bibliográfica sobre la definición, objetivos, características, productos y métodos de aplicación empleados en los tratamientos de consolidación y, por último, sobre el estado del arte del uso de nanopartículas como tratamientos de conservación así como de la influencia de las condiciones ambientales en los tratamientos de consolidación.

- En el Capítulo 2, los **objetivos**, se exponen los objetivos principales de la investigación realizada.

- En el Capítulo 3, **materiales seleccionados y metodología empleada**, se describen los materiales pétreos seleccionados para las distintas investigaciones así como los productos consolidantes empleados, los métodos de aplicación utilizados y las condiciones ambientales aplicadas. También se describen las características generales y condiciones de análisis de las técnicas instrumentales analíticas y métodos de ensayo de caracterización usados independientemente de la investigación realizada. Por último, se describen las normas de ensayo de envejecimiento acelerado llevadas a cabo para determinar la durabilidad de los materiales.

- En el Capítulo 4, **resultados, discusión y conclusiones de las investigaciones realizadas**, se exponen y discuten los resultados obtenidos en los distintos experimentales llevados a cabo dividiendo las investigaciones realizadas en cuatro apartados: Tomografía computerizada de rayos-X para estudiar la estructura interna y medir el deterioro, influencia de las condiciones ambientales y métodos de aplicación en la consolidación con nanopartículas, caracterización de tratamientos consolidantes (comparación entre productos basados en nanopartículas o nanoestructurados con los tradicionalmente empleados, alcoxisilanos y resinas acrílicas) y, por último, la durabilidad de los tratamientos consolidantes. Para ello, todas las investigaciones se dividen en la producción científica derivada de la investigación realizada, un resumen conciso (en el que se indica brevemente el propósito de la investigación, los principales resultados y conclusiones), los objetivos específicos de la investigación, el diseño experimental (con la información relativa a los sustratos utilizados, productos empleados, condiciones ambientales y los parámetros específicos de las técnicas analíticas y métodos experimentales seleccionados), los resultados y su discusión y, por último, las conclusiones extraídas.

- En el Capítulo 5, **conclusiones generales**, se presentan las conclusiones generales derivadas del conjunto de investigaciones llevadas a cabo.

ORGANIZATION AND STRUCTURE

The influence of environmental conditions and application methods in the consolidation of stone materials with new nanoparticle based products ($\text{Ca}(\text{OH})_2$ and SiO_2 nanoparticles), the comparison between these products or nanostructured products and traditionally used consolidating treatments (alkoxysilanes and acrylic resins) and the study of their durability and assessment of consolidation effects by means of non-destructive analytical techniques (NDT) are the three main issues of the conducted research in this doctoral thesis. The structure of the thesis is divided into 5 chapters (2 in Spanish and 3 in English).

- In Chapter 1, the **introduction**, a literature review is performed in first place on the concepts of Cultural Heritage and its evolution, on the deterioration and weathering factors of architectural and archaeological heritage and on the concept of durability. Second, a literature review on the definition, objectives, features, products and used application methods of consolidation treatments is carried out. Finally, the state of the art of the use of nanoparticles in the conservation treatments is studied as well as the influence of environmental conditions in stone consolidation.

- In Chapter 2, the **objectives**, the main objectives of the thesis are presented.

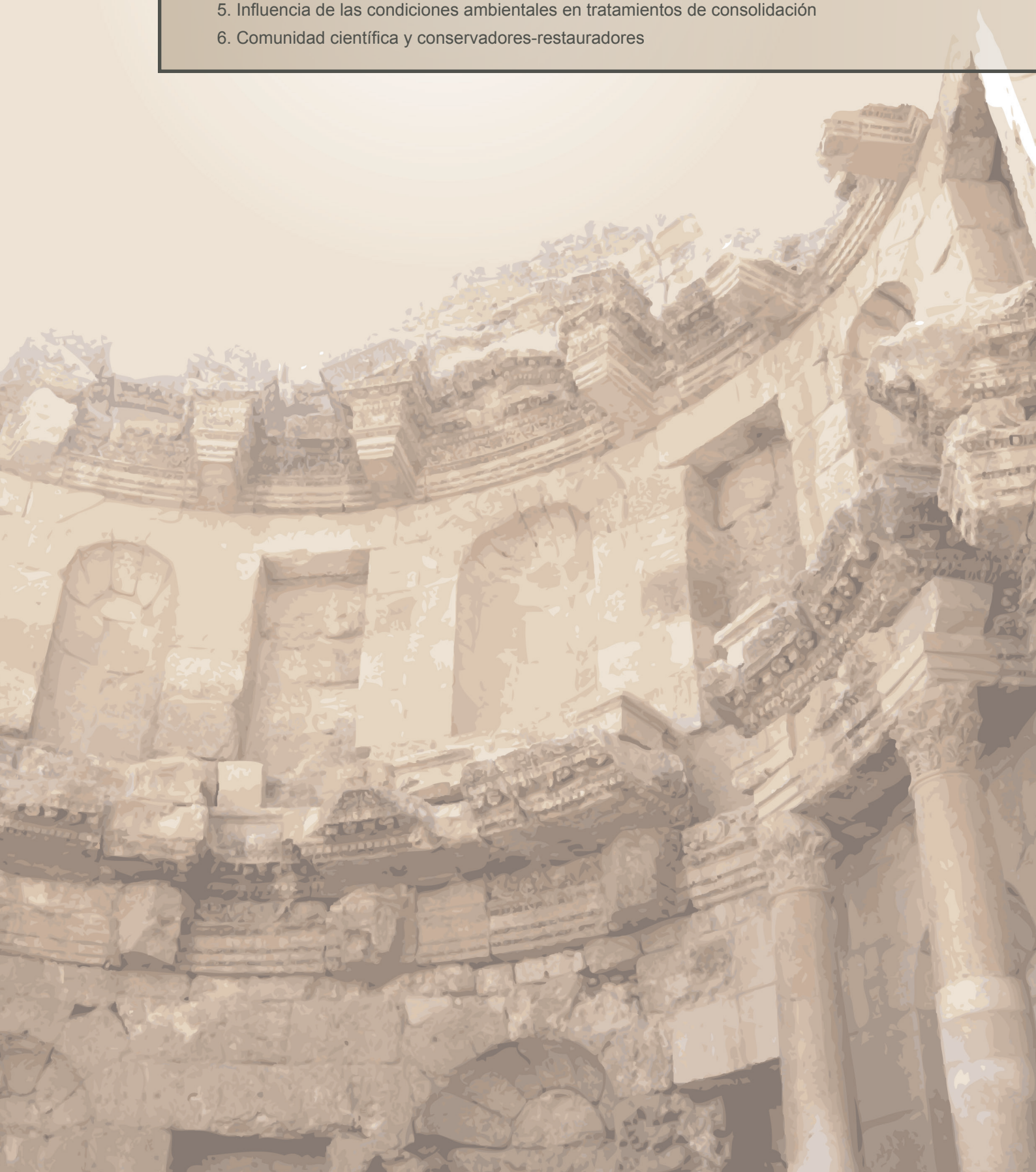
- In Chapter 3, **selected materials and methodology**, the selected stone materials, consolidation products, application methods and environmental conditions are described. Also the general characteristics and analysis conditions of the analytical techniques and experimental methods are described independently of the conducted research. Finally, standards on accelerated aging tests carried out to determine durability of materials are explained.

-in Chapter 4, **results, discussion and conclusions of the conducted research**, the obtained results of the different conducted investigations are presented and discussed in four sections: Computed tomography to study the internal structure and measure weathering, influence of environmental conditions and application methods in the consolidation with nanoparticles, characterization of consolidation treatments (comparison between nanoparticle or nanostructured products and traditionally used alkoxysilanes and acrylic resins) and durability of consolidation treatments. All investigations are divided into scientific production derived from the performed research, a concise summary (where the purpose of the research, the main results and conclusions are shown briefly), the specific objectives, the experimental design (with information on the used substrates, products, environmental conditions and specific analytical parameters), results and discussion and, finally, the drawn conclusions.

- In Chapter 5, **general conclusions**, the general conclusions drawn from the whole investigations carried out are presented.

1. INTRODUCCIÓN

1. Patrimonio Cultural arquitectónico y arqueológico
2. Conservación y restauración del patrimonio arquitectónico y arqueológico
3. Consolidación de materiales pétreos y cerámicos
4. Nanotecnología: Nuevas metodologías para la conservación del Patrimonio Cultural
5. Influencia de las condiciones ambientales en tratamientos de consolidación
6. Comunidad científica y conservadores-restauradores



1. Patrimonio Cultural arquitectónico y arqueológico

1.1. Conceptos básicos

El Patrimonio Cultural es el conjunto de bienes y aportaciones del hombre a la cultura universal en todos sus ámbitos (Macarrón, 2008). Definido por la Unesco, es el legado que recibimos del pasado, lo que vivimos en el presente y lo que transmitimos a las generaciones futuras. Se trata de un activo no renovable que representa la memoria colectiva siendo por tanto un bien común y herencia de toda la humanidad que fomenta el sentido de pertenencia y de identidad de los pueblos y países. Por todo ello, debe ser salvaguardado y entregado a las generaciones futuras. Como se pone de manifiesto en la Carta de Bruselas (2009), este se ha de concebir como un Servicio Público básico, un derecho fundamental para el bienestar, el desarrollo y la cohesión social en un entorno multicultural. Tanto supone el Patrimonio Cultural para la identidad y el sentido de pertenencia y de raíces de un pueblo que en el caso de conflictos armados este suele ser destruido bien como provocación, por odio ideológico o, para realizar una limpieza cultural de los rivales. Ejemplo de ello son los daños patrimoniales que padece Oriente Próximo, que son según los expertos, los peores que ha sufrido el mundo desde la segunda Guerra Mundial, donde por ejemplo, la ciudad de Palmira, que era visitada por 150.000 turistas anuales ha sido devastada (Sancha, 2016). Sin embargo, numerosos son los ejemplos a lo largo de la historia como la destrucción de cementerios y sinagogas en el Holocausto, de la cúpula de la mezquita dorada de Samarra que desató en 2006 la guerra civil entre chiíes y suníes en Irak, de los Budas de Bamiyán en 2001, o de la biblioteca de Sarajevo durante la guerra de Bosnia (Antón, 2014; Altares, 2015).

Según la Convención sobre la Protección del Patrimonio Mundial Cultural y Natural (Unesco, 1972) integraban el Patrimonio Cultural los monumentos (obras arquitectónicas, de escultura o de pintura monumental, elementos o esculturas de carácter arquitectónico, inscripciones, cavernas o grupos de elementos), conjuntos (como grupos de construcciones aisladas o reunidas) y lugares (como obras del hombre u obras conjuntas del hombre y la naturaleza) que tuvieran un valor universal excepcional desde el punto de vista de la historia, del arte o de la ciencia y, en el caso de los lugares, también desde el punto de vista histórico, estético, etnológico o antropológico. Sin embargo, hoy en día la gama de lo que se considera Patrimonio Cultural se ha extendido mucho. En el caso de España, la Ley 16/1985 del Patrimonio Histórico Español incorpora una visión más amplia y plural del concepto de Patrimonio Cultural estableciendo que este es integrado por los bienes inmuebles (monumentos, jardines, conjuntos, sitios históricos y zonas arqueológicas), bienes muebles y patrimonio documental y bibliográfico de interés artístico, histórico, paleontológico, arqueológico, etnográfico, científico o técnico. En el concepto de Patrimonio Cultural especial relevancia adquieren los bienes inscritos en la lista de Patrimonio Mundial o Patrimonio de la Humanidad por la Unesco. La inscripción en la lista significa una importancia cultural tan extraordinaria que trasciende fronteras nacionales y cobra importancia para generaciones presentes y venideras de toda la humanidad. Actualmente (datos de Julio 2015) hay 1031 propiedades de las cuales 802 ostentan la categoría de bien cultural (monumentos, conjuntos o lugares que posean un valor universal excepcional) y 32 la categoría de bienes mixtos (aquellos que poseen elementos culturales y naturales de valor universal excepcional). De entre todos ellos, 39 bienes culturales y 2 mixtos se encuentran en España.

1.2. Evolución de los conceptos de conservación y restauración

Como explica Ana Macarrón (2008), las intervenciones de conservación y restauración así como los tratamientos aplicados o el gusto por preservar o acabar con el patrimonio histórico precedente ha estado sujeto siempre a motivos subjetivos acordes con los intereses y gustos del momento. Desde la antigüedad ha existido una preocupación constante en el hombre por devolver a determinados objetos la integridad que el paso del tiempo les había hecho perder. En el caso de las construcciones arquitectónicas, en algunas épocas lo que tenía valor no era el monumento en sí, como por ejemplo en el mundo clásico, sino su lugar de emplazamiento, por lo que en la mayoría de casos lo anterior era derribado y se reconstruía un nuevo monumento según el estilo vigente. En otras épocas, como por ejemplo en la edad media, se iban añadiendo a un primitivo núcleo original otras construcciones, produciendo su transformación hasta crear un conjunto unitario siendo difícil diferenciarlo del estilo

y época predominantes. En el renacimiento comienza el gusto por coleccionar objetos del pasado y surge un interés por la época clásica aunque se continuaba adaptando el patrimonio anterior al gusto de la época. En el Barroco el referente deja de ser la antigüedad y la capacidad creadora del artista está por encima de la conservación del original. En la época neoclásica el impulso dado por el siglo de las luces despierta el deseo de conservar los testimonios del pasado bajo exigencias de respecto y conservación del original surgiendo una nueva sensibilidad. En esta época, la restauración del Arco de Tito por Stern y Valadier (1819-1921) constituye el acto fundacional de la restauración moderna. Estos propusieron recuperar la estructura original dañada por fortificaciones medievales y realizar las reintegraciones de las zonas perdidas mediante travertino (en vez del mármol original) y labrar las piezas de manera simplificada para que pudiera discernirse la parte original de los añadidos, pero permitiendo una visión de conjunto y un aspecto formal homogéneo recuperando su función figurativa pero sin acometer falsificaciones estéticas o históricas. En la época romántica comienza la polémica de conservar o restaurar. Es aquí donde se consolida la noción de monumento y se reconoce su valor como documento histórico, lo que dará origen a su valoración y recuperación. De esta nueva manera de entender el patrimonio surgen dos puntos de vista antagónicos: el francés de Viollet-Le-Duc y la unidad de estilo, y el inglés de Ruskin y la intocabilidad del monumento. Viollet-Le-Duc defendía intervenir para prolongar la existencia del monumento y la restauración estilística mediante la reconstrucción total a través de analogías de fragmentos conservados. Sus detractores en cambio consideraban que los monumentos así restaurados se convertían en falsificaciones. De forma contraria, Ruskin defendía que los monumentos no se deberían intervenir para no disminuir su originalidad. Consideraba que la arquitectura tenía una dimensión temporal de comienzo, historia y final con su muerte, por lo que alterar ese recorrido constituía una negación de la historia en nombre del falso progreso asimilando la restauración a la destrucción del monumento. La vía intermedia a estas dos posturas la constituyó la Escuela Científica Italiana con figuras como Camilo Boito y Gustavo Giovannoni que defendían anteponer la conservación en general a la restauración aun aceptando esta con limitaciones. Las tres corrientes inspiraron los criterios seguidos en la restauración durante el siglo XX (Macarrón, 1995 y 2008; Martínez, 2000) produciéndose un importante cambio en el Patrimonio Cultural. Se aumenta su valoración así como su concepto, se incorporan nuevos materiales y tecnologías a sus intervenciones, se comienza a regularizar su actividad profesional y se da comienzo a una importante actividad normativa para tratar de dejar a un lado el subjetivismo y los gustos actuales para regir la conservación de patrimonio a nivel mundial creando directrices y criterios mediante leyes, recomendaciones, cartas y convenios para regular su protección y su intervención (Macarrón, 2008).

La primera de esta actividad normativa fue la Carta de Atenas (Conferencia Internacional de Atenas, 1931). En ella se pretendían unificar los criterios de intervención en el patrimonio arquitectónico. Desde esta primera carta, que sentará las bases de la conservación del patrimonio en el siglo XX, y a lo largo de todas las posteriores, se observan los cambios y la evolución que se irá produciendo respecto al concepto de conservación y restauración hasta nuestros días, centrada en tres aspectos:

- 1. La necesidad de investigaciones para conocer la naturaleza de los materiales constitutivos, su estado de conservación y sus fuentes de alteración previas a la realización de cualquier intervención y la necesidad dada su complejidad de equipos multidisciplinares. Se hace especial hincapié en el trabajo previo de investigación científica e histórica desde la Carta de Atenas donde se explica que antes de realizar una intervención se ha de llevar a cabo una “escrupulosa investigación acerca de la enfermedad o la causa a la que se va a poner remedio mediante la colaboración de conservadores, arquitectos y representantes de las ciencias físicas, químicas y naturales”. Posteriormente, la Carta de Venecia (CIAM, 1964) afirmará que “la restauración termina donde comienza la hipótesis” y definirá la conservación como campo multidisciplinar. Así en cartas posteriores como la Carta para el Análisis, Conservación y Restauración de las estructuras del Patrimonio Arquitectónico (ICOMOS, 2003) se aboga por los equipos multidisciplinares que deben trabajar conjuntamente desde las primeras fases del proyecto, en el examen inicial del lugar y en la preparación del programa de intervención. Hoy en día se desarrolla la investigación aplicada con el objetivo de aumentar el conocimiento sobre los bienes culturales y los métodos, técnicas y materiales adecuados para su conservación y restauración. Esta actividad es mucho más económica que la intervención y tiene una rentabilidad superior. Según Muñoz (2010), con el presupuesto de una restauración arquitectónica se puede financiar todo un Plan Nacional de Investigación.

- 2. La idea de mínima intervención, la actuación sobre los factores de deterioro en vez de sobre sus efectos y el seguimiento y mantenimiento continuado. Se abandonan las restituciones integrales para evitar sus riesgos (la restauración adquiere un carácter excepcional) y se aboga por la conservación preventiva definida como las estrategias de conservación de forma indirecta que proponen un método de trabajo sistemático para identificar, evaluar, detectar y controlar los riesgos de deterioro de cualquier bien cultural con el fin de eliminar o minimizar dichos riesgos actuando sobre el origen del problema que, generalmente, se encuentra en los factores externos a los propios bienes, evitando con ello su deterioro o pérdida y la necesidad de acometer drásticos y costosos tratamientos aplicados sobre los propios bienes (Instituto del Patrimonio Cultural de España, 2011). Un ejemplo de este cambio de mentalidad paulatino se observa en la Carta de la Conservación y Restauración de los objetos de Arte y Cultura de 1987 (Consejo Superior de Antigüedades y Bellas Artes, 1987) que renueva y sustituye las Carta Italiana del Restauro de 1972 donde se explica que “la protección de la piedra parece confiada a la abolición de las causas que producen la contaminación atmosférica, más que a milagrosas intervenciones de líquidos protectores” o en la Carta para el Análisis, Conservación y Restauración de las estructuras del Patrimonio Arquitectónico (ICOMOS, 2003) donde se afirma que “las intervenciones deben estar dirigidas a las raíces del problema más que a los síntomas y, la mejor terapia son las medidas de mantenimiento de índole preventiva”. Por lo tanto, no basta con aplicar tratamientos y productos de conservación sino que, para la formación de estrategias de conservación efectivas, se ha de realizar un diagnóstico exacto basado en las causas del deterioro y actuar sobre estas mediante la aplicación de planes de conservación preventiva. Como ejemplo, en el estudio llevado a cabo por El-Gohary (2015) en la evaluación de consolidantes orgánicos aplicados a areniscas Egipcias, concluye que la eficacia de los productos basados en silicato de etilo dependen de la composición original de la piedra, su estado de conservación, y lo más importante, el grado en que las causas del deterioro pueden ser eliminadas y el medio ambiente externo controlado es decir, de nada sirve aplicar el mejor producto o el más compatible si no se eliminan las causas de deterioro y las condiciones ambientales no pueden ser controladas. Como explican Smith & Prikryl (2007), el tratamiento de los síntomas produce una mejora inicial a corto plazo o, solo de apariencia, siendo estrategias inadecuadas que permiten a los agentes de alteración continuar con sus efectos mientras estos son temporalmente enmascarados. En su trabajo exploran las similitudes entre el deterioro de los material pétreos y las enfermedades humanas, identificando la importancia de mirar más allá de los síntomas obvios hacia la causa fundamental del deterioro y a los factores que lo controlan condicionados por el estrés acumulado producto de una compleja historia que involucra su exposición a una gran variedad de condiciones ambientales e intervenciones humanas así como, a los errores asociados al retraso en las intervenciones y a la búsqueda de panaceas universales. Además, si la causa no es eliminada, el tratamiento en última instancia, será destruido por las mismas fuerzas que dañaron la piedra original (Scherer & Wheeler, 2009). Hoy en día se ha incorporado la protección del patrimonio cultural a las políticas de planificación a escala internacional y nacional, como en el caso de España donde en el año 2011 se publicó el Plan Nacional para la Conservación Preventiva, basado en algunos trabajos tales como los llevados a cabo en el 2009 en importantes obras de restauración y climatización en el claustro del monasterio de Santa María del Paular (Madrid), afectado por procesos de cristalización de sales y donde la investigación sobre conservación preventiva y control ambiental fue fundamental para poder exponer la serie cartujana del pintor Vicente Carducho en el año 2011 (Instituto del Patrimonio Cultural de España, IPCE, 2011; López-Arce et al., 2011c).

- 3. La difusión de las investigaciones e intervenciones realizadas y la puesta en valor del Patrimonio Cultural. Desde la carta de Atenas se comienza a exponer la importancia de la educación para la conservación del patrimonio. Posteriormente en la carta de Venecia se recomienda la publicación de la documentación derivada de investigaciones e intervenciones hasta pasar en siguientes cartas a enfatizar la importancia de la difusión para la conservación del patrimonio ya que no se puede disfrutar, valorar o querer conservar aquello que se desconoce o que no se entiende. A lo largo de los años se ha ido haciendo especial hincapié en acercar el patrimonio a la sociedad bien para sensibilizar al público del significado del patrimonio y de la necesidad de su conservación, para tratar de evitar amenazas como su explotación comercial o expolio y también, porque gestionándolo correctamente puede jugar un papel importante en el retorno de flujos económicos a través del turismo.

Por último, hoy en día se diferencian los conceptos de conservación y restauración. Se define

conservación como la acción directa realizada sobre el Patrimonio Cultural con el objetivo de estabilizar su estado y retardar posteriores deterioros. En cambio, se entiende por restauración la acción directa realizada sobre el Patrimonio Cultural dañado o deteriorado con el objetivo de facilitar su percepción, apreciación y comprensión, respetando en la medida de lo posible sus propiedades estéticas, históricas y físicas (E.C.C.O, 2002). Así, conservación y prevención son inseparables mientras que la restauración va ligada y precedida por la conservación (Macarrón, 2008).

1.3. Valor económico

El Patrimonio Cultural es un elemento tractor económico que genera beneficios, riqueza, revitaliza ciudades, crea marcas territorio, empleo y a través del cual los gastos de su conservación pueden constituir inversiones creando flujos de retorno económicos que compensen los esfuerzos realizados en preservarlo.

Numerosos son los estudios que han tratado de valorar el impacto y los beneficios económicos derivados del Patrimonio Cultural (Beltran & Rojas, 1996; Bedate et al., 2004; Álvarez, 2005; Ruijgrok, 2006; Bowitz & Ibenholt, 2009; Huang et al., 2012). Para ello, se han utilizado distintos métodos para calcular la contribución económica del turismo cultural y valorar los recursos culturales siendo los método de valoración contingente, los modelos de elección, el método de coste de viaje y los métodos de precios hedónicos los más utilizados. Atendiendo a los distintos puntos de vista y tomando en consideración los distintos aspectos valorados en cada método, en todos los casos se pone de manifiesto el beneficio económico que supone para la economía la puesta en valor y el aprovechamiento del Patrimonio Cultural. Cabe tener en cuenta que la rentabilidad del turismo cultural no se centra solo en las tarifas de admisión para acceder a las actividades/sitios culturales, ya que para que estos sean accesibles a toda la sociedad los precios suelen ser bajos e incluso muchas veces son gratuitos sino, en la comercialización de productos relacionados con las visitas y en los beneficios económicos para los lugares donde estos sitios se hallan (Bedate et al., 2004). De hecho, en un estudio llevado a cabo en el santuario My Son en Vietnam (Tuan & Navrud, 2008), incluido en la Lista de Patrimonio Mundial de la Unesco desde 1999, en el que se estimó los beneficios económicos de la preservación del santuario así como el uso de esos beneficios para justificar nuevas inversiones para su conservación, se concluyó que si la justificación de las inversiones en conservación sólo eran basadas en el precio obtenido por la venta de entradas conllevaría un nivel de preservación deficiente. Es por tanto necesaria una visión global y amplia de los beneficios obtenidos del patrimonio abarcando entradas, souvenir, gastos a nivel local como hostelería o desplazamientos, etc. Así como necesaria es también una correcta y atractiva puesta en valor y una oferta cultural activa (actividades de difusión, visitas guiadas, exposiciones temporales, talleres, congresos, etc.) para poder generar los beneficios económicos necesarios para que su conservación sea económicamente viable.

Atendiendo a datos específicos, hoy en día Europa sigue siendo el destino turístico más visitado del mundo conllevando un gran impacto económico y representando, según datos de los años 1998 a 2000, el 12% del producto interior bruto europeo (PIB) creando más de 20 millones de puestos de trabajo. Tanto es su atractivo que en los próximos años para competir con la creación de nuevas zonas turísticas más asequibles, así como con las formas "alternativas" de turismo, se propone desarrollar un turismo sostenible basado en el rico patrimonio natural y cultural europeo (entendido como museos, sitios arqueológicos y lugares históricos). Más de 200 lugares de Europa figuran en la lista de la Unesco, se ha creado una red de más de 20 rutas o itinerarios culturales que surcan el continente de norte (las rutas de la aurora boreal) a sur (el legado de Al Ándalus) como las rutas de peregrinaje hacia Santiago de Compostela que han conseguido que se reconozca y valore el patrimonio de las zonas turísticas del camino menos conocidas (Comisión Europea, 2002). En el año 2010 se estimó que los sectores cultural y creativo suponían el 3,3% del PIB Europeo dando empleo a 6,7 millones de personas (el 3% del empleo total) (Comisión Europea, 2010). Un claro ejemplo de este interés y retorno de la inversión realizada son los programas de Capital Europea de la Cultura que según la Comisión Europea han generado diez veces el valor de la inversión realizada (Comisión Europea, 2012).

En cuanto a datos a nivel nacional, en el trabajo realizado por Alonso & Martín (2013) se realiza una estimación de los impactos económicos directos e indirectos derivados de la puesta en valor de los bienes integrantes del Patrimonio Cultural. Los resultados obtenidos ponen de manifiesto la relevancia del turismo cultural en la materialización de dichos retornos económicos y como catalizador,

en última instancia, de las actividades que redundan en el desarrollo socioeconómico sostenible de múltiples territorios concluyendo que, la relación entre el consumo turístico cultural total y el esfuerzo en preservación del Patrimonio Cultural es de 5 (tomando como base a los turistas cuyo motivo principal del viaje es el turismo cultural) y de 20 (tomando como base el porcentaje de turistas que realizan visitas culturales). El consumo turístico viene a representar el 80% en el conjunto de la demanda cultural, muy por delante del esfuerzo en preservación que se realiza tanto desde el sector público como de la sociedad civil. Recurriendo a los datos de las Cuenta Satélite de la Cultura en España ofrecidos en el año 2014 se estima que el impacto monetario sobre el PIB (producto interior bruto) español para el período 2009-2013, fue aproximadamente del 3,4% en el caso de las actividades culturales y las actividades económicas vinculadas a la propiedad intelectual. Los resultados ponen de manifiesto el significativo peso de estas actividades, teniendo ambas un peso superior en el conjunto de la economía generado en 2012 por los sectores de la agricultura, ganadería y pesca (2,5%), la industria química (1%) o las telecomunicaciones (1,7%). Los datos muestran además que el 12,3% del total de viajes realizados en 2013 por ocio, recreo o vacaciones de los residentes en España fueron iniciados principalmente por motivos culturales a los que han de añadirse el 14% de viajes realizados principalmente por el mismo motivo en el caso de turistas internacionales. Además, en el resto de viajes realizados por residentes en el año 2013, en el 54,9% de los viajes realizados se llevó a cabo algún tipo de actividad cultural mientras que el porcentaje es del 53,9% en el caso de turistas internacionales. Por último, cabe destacar que los 1.529 museos investigados en el estudio realizado recibieron 59 millones de visitantes a lo largo del 2012 lo que supone un incremento del 2,7% de visitantes respecto al año 2010 (Ministerio de Educación, Cultura y Deporte, 2014). En el año 2014, según los datos del Ministerio, y en gran parte debido a la reapertura del Museo Arqueológico Nacional y a la conmemoración del IV Centenario de la muerte del Greco, las visitas a los museos estatales aumentaron un 50% traduciéndose en 2.860.615 visitantes frente a los 1.927.250 visitantes del año 2013 (diario El mundo, 2015).

1.4. Turismo cultural sostenible

Durante las seis últimas décadas, el turismo ha experimentado una continua expansión y diversificación, convirtiéndose en uno de los sectores económicos de mayor envergadura y crecimiento del mundo. Según los datos de la Organización Mundial del Turismo (OMT) este representa el 9% del PIB (directo, indirecto e inducido) y, según sus previsiones a largo plazo las llegadas de turistas internacionales a escala mundial crecerán un 3,3% anualmente entre 2010 y 2030, hasta alcanzar los 1.800 millones (la cifra en 1950 era de 25 millones y de 1.133 millones en 2014). Los principales destinos turísticos del mundo en el ranking de 2014 en cuanto a llegadas internacionales fueron Francia, Estados Unidos, España y China, mientras que teniendo en cuenta los ingresos por turismo, España fue segundo (y primero en Europa), con 65.000 millones de dólares en 2014 (OMT, 2015).

El Patrimonio es uno de los activos más importantes en la industria relacionada con el turismo ya que cada vez son más las personas que optan por el arte y el patrimonio para ampliar su conocimiento y pasar su tiempo de ocio convirtiendo el turismo cultural en una modalidad de turismo en auge que, por un lado, precisa de recursos histórico-artísticos y ofertas culturales de calidad y activas, pero que por otro lado, es menos estacional que el turismo vacacional y de recreo. En la primera Carta de Turismo Cultural presentada por ICOMOS en el año 1976 se define el turismo cultural como “aquella forma de turismo que tiene por objeto entre otros el conocimiento de monumentos y sitios histórico-artísticos” y se presenta como un hecho irreversible cuya influencia en los monumentos solo puede aumentar presentándolo con ciertas connotaciones desfavorables, ligándolo a los efectos negativos, nocivos y destructivos que acarrea su uso masivo e incontrolado. Sin embargo, en la Carta Internacional de Turismo Cultural presentada por ICOMOS en el año 1999 se revisa esta versión presentando el turismo como el medio más importante para el intercambio cultural, pudiendo captar aspectos económicos y aprovecharlos para su conservación, generando fondos y convirtiéndose en un factor de impacto y desarrollo, así como generando dinero propio para su conservación. Se produce así un cambio de mentalidad en la forma de entender y sobre todo de desarrollar el turismo ligándolo a formas de gestión adecuadas y buenos proyectos de puesta en valor para generar una industria sostenible del turismo, entendiendo “sostenible” como el patrón de usos de los recursos que buscan un equilibrio entre la satisfacción de las necesidades humanas básicas y la utilización prudente de los recursos finitos para que estos puedan ser transferidos a generaciones futuras (Unesco et al., 2014). De esta

manera por un lado, “dar respuesta a las necesidades del presente sin poner en peligro la capacidad de las generaciones futuras para atender sus propias necesidades” (ONU, 1987) asegurando su correcta conservación y, por otro, para convertirlo en un campo económicamente viable donde se aprovechen los recursos generados pudiendo convertirse en fuente económica para la conservación del patrimonio y motor económico especialmente en países en desarrollo.

1.5. Puesta en valor de los proyectos de conservación-restauración

Debido a la necesidad de crear una actividad cultural atractiva e innovadora y a la importancia de la difusión en el campo de la conservación, en los últimos años se han comenzado a crear actividades basadas en la difusión de las intervenciones de conservación y restauración llevadas a cabo en distintos bienes con mucho éxito. Así se acerca por un lado el patrimonio a la ciudadanía de una manera diferente y novedosa, y por otro, se da visibilidad a los trabajos de conservación realizados y al dinero público invertido en ellos, explicando su importancia y convirtiendo los propios proyectos de conservación y restauración en reclamo turístico, generando a su vez beneficios económicos y ayudando a crear un sistema de conservación sostenible antes, durante y después de las intervenciones realizadas. Así, se está produciendo un cambio de mentalidad en la gestión y conservación del patrimonio a través de nuevos e innovadores planes de puesta en valor y difusión que abarcan ya no sólo el resultado final, sino que muestran los estudios multidisciplinares previos a las intervenciones, los tratamientos de restauración aplicados así como los trabajos de conservación preventiva llevados a cabo.

Una de estas nuevas y exitosas propuestas es el programa “*Abierto por Obras*” desarrollado por la Fundación Catedral Santa María, nacido en la Catedral de Santa María (Vitoria-Gasteiz) cuyo objetivo es involucrar activamente a la sociedad en la conservación preventiva y continuada de sus monumentos, haciendo que esta labor se convierta en una actividad didáctico-cultural intrínseca a los mismos (Fundación Catedral Santa María). Para ello, se realizan visitas guiadas a la catedral y los trabajos de restauración que en ella se llevan a cabo, así como a monumentos de los alrededores. También se realizan innovadoras exposiciones, como la denominada “*El pórtico de la luz*” donde mediante un sistema de proyección de vídeo digital se muestra la evolución de sus policromías entre los siglos XVI y XX descubiertas en los estudios realizados. Este proyecto recibe al año entre 105.000 y 110.000 visitantes, estimándose además que cada euro invertido en la rehabilitación genera de forma indirecta tres euros para la ciudad. La puesta en valor y la “experiencia turística” ofrecida por las visitas realizadas a la catedral les llevó a ganar en 2014 el “Certificado de excelencia” del portal TripAdvisor (el portal de viajeros más grande del mundo) convirtiéndolo en atractivo turístico mundial. Dado el éxito del método registrado por la Fundación Catedral de Santa María se han sumado al método “*Abierto por obras*” otros monumentos como por ejemplo a nivel nacional, la Iglesia San Lorenzo de Úbeda (Jaén), la Colegiata de El Salvador (Sevilla) o el Valle salado de Salinas de Añana (Álava) y, a nivel internacional, la Calera de Las Huérfanas (Uruguay).

Otro ejemplo de este interés por los proyectos de conservación y restauración llevados a cabo en el patrimonio y convertidos en actividades culturales es la exposición “*Fuente de los Leones. Metodología de una intervención*”, instalada en la Cripta del Palacio de Carlos V de la Alhambra con la finalidad de explicar las intervenciones realizadas en las fuentes. En 6 meses (de julio de 2012 a enero del 2013) fue visitada por más de 350.000 personas (Europa Press, 2013). Por último, cabe destacar las exposiciones “*Pórtico Virtual, las claves de la restauración del Pórtico de la Gloria de la Catedral de Santiago de Compostela*” (2011), que convertida en exposición temporal itinerante ha sido expuesta en ciudades como Berlín, Londres, Lisboa o Madrid y “*El pórtico de la gloria. Restauración y descubrimientos*” (2013). Ambas producidas por la Fundación Barrié tienen como eje central la historia, iconografía y trabajos de restauración preventiva realizados en el Pórtico de la Gloria de la Catedral de Santiago de Compostela y los trabajos desarrollados durante la primera fase del Programa Catedral (2008-2012), con el objetivo de acercar el proyecto de conservación a la sociedad.

2. Conservación y restauración del patrimonio arquitectónico y arqueológico

2.1. Deterioro y factores de alteración

Las causas de la alteración de los materiales de construcción del patrimonio arquitectónico u objetos pétreos o cerámicos arqueológicos se dividen en factores intrínsecos (los propios del material, tales como su composición química y mineralógica o sus propiedades hídricas o mecánicas) y los factores extrínsecos (aquellos relacionados con el ambiente en el que se encuentra el material o su microclima, agentes atmosféricos o antrópicos). Estos factores no actúan de manera aislada, sino que, interaccionan unos con otros actuando de manera conjunta, agravando y acelerando las alteraciones producidas y convirtiéndose unos en precursores de otros. Las alteraciones causadas sobre los distintos materiales patrimoniales, ya sean monumentos o esculturas a la intemperie u objetos arqueológicos enterrados o sumergidos, pueden llevar a su ruina debido a pérdidas de material y volumen, fisuras y fracturas, descohesiones, disgregaciones y pérdidas de acabados y labras, disolución de componentes, aparición de costras o variaciones cromáticas entre otras patologías. Ejemplos de distintas patologías pueden observarse en la Fig. 1.



Figura 1. a) Escultura con costra negra en los jardines de Boboli (Florenia); b) Biodeterioro en escultura en los jardines de Boboli (Florenia); c) Eflorescencias salinas en las ruinas de Cartago (Túnez); d) Insolación en la portada de la catedral de Tudela (Navarra); e) Escultura Barroca de piedra de Lecce deteriorada (Italia) [annavee]©123RF.com; f) Pérdida de material en cerámica ibérica hallada en el yacimiento arqueológico Font de la Canya (Barcelona); g) Restauraciones inadecuadas y deterioro alveolar en sillares de calcarenita del Fuerte Español de Bizerta (Túnez).

Para el correcto estudio de los factores de deterioro se ha de contar además con que los objetos patrimoniales no son objetos que se puedan estudiar de manera aislada, ya que en muchos casos forman parte de un conjunto constructivo con diferentes tipos de materiales de construcción (diferentes sustratos pétreos, cerámicos, morteros, enlucidos, pinturas murales, etc.) o están formados por distintos compuestos o aditivos (sustratos, capas de preparación, aglutinantes, pigmentos, etc.). En el caso de encontrarse enterrados o sumergidos, pueden aparecer conjuntamente objetos de distinta naturaleza (materiales pétreos, cerámicos, metales, vidrios, etc.). Todos los materiales interactúan unos con otros y sus alteraciones y estados de conservación suelen estar relacionadas, pudiendo convertirse unos en factores de deterioro de otros. Por ello, se ha de estudiar el estado de conservación y los factores de deterioros tanto intrínsecos como extrínsecos de cada componente, así como las relaciones entre los distintos materiales estudiando el sistema en su conjunto.

También hay que tener en cuenta que los materiales y su estado de conservación se van modificando y evolucionando a lo largo del tiempo, sufriendo procesos de alteración de forma progresiva. Las zonas que comienzan a degradarse se convierten en zonas más débiles y menos resistentes a deterioros posteriores, agravándose y acelerándose su alteración o, pueden producirse alteraciones de forma rápida según el factor de degradación. Por ello, no se trata de un sistema inamovible o estanco sino que, es un sistema que va evolucionando y sufriendo modificaciones con el paso del tiempo.

2.1.1. Factores intrínsecos

La forma en que los factores intrínsecos se interrelacionarán y alterarán el sustrato pétreo, dependen de su composición química y mineralógica y de sus características petrográficas (sistema poroso y propiedades hídricas y mecánicas). Los materiales pétreos suelen ser además, complejos sustratos heterogéneos que presentan discontinuidades y anisotropías. Estas se ven acentuadas por los distintos agentes de deterioro, donde cambios menores en la textura y mineralogía, incluso entre un mismo tipo de piedra, pueden influir significativamente en el deterioro sufrido, resultando tasas y patrones de deterioro distintos (Mckinley et al., 2006; Mckinley & Warke, 2007). Estos parámetros también se han de tener en cuenta para escoger piedras de reemplazo o sustitución en la restauración o mantenimiento de estructuras históricas.

- Composición química y mineralógica

Los componentes petrográficos que definen las características de las rocas o materiales cerámicos y que permiten interpretar sus propiedades físicas son la mineralogía (naturaleza de las diferentes especies minerales, proporción y grado de alteración) y la textura (organización y relación espacial entre los diversos componentes) (Esbert et al., 2008). En cuanto a la mineralogía, se ha de tener en cuenta la composición del material pétreo así como la estabilidad, higroscopicidad y solubilidad de sus minerales, la existencia de componentes inestables como arcillas u óxidos de hierro o productos secundarios como sales solubles.

En cuanto a la textura de los materiales, estos son más disgregables cuanto mayores sean los planos de discontinuidad. También influye la heterogeneidad de los cristales, ya que es más fácil disgregar una roca con textura porfídica que otra granoblástica, pues en la primera los grandes fenocristales definen planos mayores de separación en el interior de la roca. Las superficies de estratificación en rocas sedimentarias también facilitan su fragmentación en grandes planos de separación entre distintos materiales o lapsos de tiempo entre estratos (Mingarro, 1996a).

- Propiedades hídricas y mecánicas

La porosidad, relación entre el volumen de poros con respecto al volumen total de la roca expresada en porcentaje, es la vía de comunicación entre el interior de la piedra y el medio ambiente agresivo exterior ya que, a través de ella circulan los agentes degradantes como el agua, las sales solubles o los contaminantes atmosféricos (Fort, 1996b). Esta define el comportamiento de una roca más que la propia mineralogía (Ordoñez, 1996a) y también condiciona sus propiedades físicas y su comportamiento químico influyendo notablemente en su calidad y durabilidad (Esbert et al., 2008). Como ejemplo, en el estudio llevado a cabo por Van den Eynde et al. (2013) en el que se analiza la susceptibilidad al deterioro de rocas carbonáticas y evaporíticas por medio de un experimento de disolución por ataque ácido, los resultados ponen de manifiesto la influencia de la red porosa en la degradación de las rocas

mediante el control de la velocidad de disolución, existiendo relación en todos los casos entre la pérdida de peso debido al ataque ácido y la porosidad conectada, no observándose en cambio relación entre la composición mineralógica y la susceptibilidad a la disolución.

Según sus características (porosidad abierta, distribución de tamaño de poros, forma, tortuosidad, conexión de los poros y superficie específica), puede establecerse la susceptibilidad de una roca ante procesos de degradación químicos, físicos y biológicos.

El tamaño de los poros es uno de los valores más relevantes, ya que está relacionado con la capacidad de almacenar fluidos y la facilidad con la que estos circulan a través del sistema poroso. Las rocas con tamaño de poros menor de 1 μm son más susceptibles al deterioro que las que tienen mayores tamaños (Benavente, 2006), ya que los pequeños poros son los que facilitan el acceso del agua a la roca por capilaridad y en los que el efecto de cristalización de sales y hielo es más intenso (Fort, 1996e). La condensación capilar es efectiva en poros con radios entre 0,1 μm y 1 μm . Las fuerzas capilares, que permiten el movimiento del agua por la piedra, se activan en poros por encima de 0,1 μm aunque el intervalo de tamaño de poros entre 1 μm y 1mm promueve las altas tasas de absorción de agua. El estrés causado por la cristalización de sales o hielo ha de ser considerado en tamaños de poros entre 0,1 y 10 μm . En poros de menor tamaño, un cristal requiere un considerable grado de saturación para poder penetrarlo y, tales saturaciones no son frecuentes en materiales de construcción, aunque pueden ser alcanzadas cuando se llevan a cabo algunos ensayos normalizados de cristalización de sales. En cuanto a los poros mayores de 10 μm , estos actúan como sumideros consumiendo las altas supersaturaciones causadas por el crecimiento de grandes cristales sin producir suficiente estrés para dañar la piedra (Benavente, 2011).

La forma de los poros y su tortuosidad regulan la movilidad de los fluidos degradantes definiendo una porosidad libre o atrapada en función de la presencia de poros con forma de cuello de botella que dificulta el paso de fluidos líquidos (Fort, 1996b). También la conexión entre los poros es importante debido a que una cantidad elevada de poros interconectados puede causar la difusión de las soluciones salinas en el interior de la roca extendiendo las áreas dañadas (Bugani et al., 2007).

La superficie específica está relacionada directamente con la porosidad e inversamente con el tamaño de poro. Por un lado, está relacionada con la condensación de agua en rocas, produciéndose de forma significativa en poros de tamaño menor a 0,1 μm . Así, una roca con altos valores de superficie específica implica una alta capacidad y susceptibilidad a la condensación y retención del agua en su interior. Por otro lado, determina la superficie total de un sólido expuesto al medio ambiente y a sus agentes degradantes. Debido a la relación inversa entre la superficie específica del material y el tamaño de los poros, para un volumen igual de poros, cuanto menor es su tamaño, mayor es la superficie específica del material, suponiendo una mayor cantidad de material expuesto para reaccionar y sufrir alteraciones (Benavente, 2006).

Además de la porosidad propia del material, se ha de tener en cuenta que si este sufre alteraciones, la porosidad y la permeabilidad (capacidad para permitir el flujo de agua) se modifican por el llenado y la obstrucción de los poros por la cristalización de sales, la aparición de porosidades secundarias o el desarrollo de microfracturas que aumentan su porosidad y su capacidad para absorber o acumular agua (Mckinley et al., 2006). También la fragmentación de componentes aumenta la superficie expuesta al contacto con los factores externos degradantes acelerando los procesos de alteración (Mingarro, 1996a).

Un material se degrada más fácilmente cuanto mayor es la cantidad de agua que retiene en su interior y cuanto más fácil es su movimiento por el interior del sistema poroso (Fort, 1996c). La presencia de agua en el interior de las rocas provoca la disminución de su durabilidad debido a que favorece los procesos de cristalización de sales y hielo, disolución, adsorción de contaminantes y colonización biológica (Benavente, 2006). También puede reducir su resistencia mecánica debido a la formación de películas sobre la superficie de los poros y discontinuidades, disminuyendo la energía libre superficial del material (Bell, 2000). Como se ha explicado en el apartado anterior, la absorción, transporte y retención del agua dentro del sistema poroso están directamente relacionados con las características del sistema poroso.

La rugosidad de la superficie, ya sea la propia del sustrato o, la rugosidad creada a partir de tratamientos de labra o pulido, deterioro del material o, a través de la modificación de la superficie tras la aplicación de productos de conservación, influye en la retención de agua, la adhesión de partículas, la absorción

de niebla salina y la cristalización de sales en superficie, así como sobre su bioreceptividad. Las superficies con baja rugosidad superficial conllevan una menor superficie específica (menos cantidad de material expuesto a futuras reacciones) así como una menor retención de agua y menor adhesión de partículas orgánicas y polución en superficie. Por el contrario, los materiales más rugosos o con grandes cavidades superficiales ofrecen mayores áreas para la retención de agua y humedad y la acumulación de partículas, generando las condiciones microambientales apropiadas para el desarrollo de microorganismos. Varios son los autores que han estudiado la influencia de la rugosidad superficial en la bioreceptividad de materiales pétreos. Tomaselli et al. (2000) estudiaron la influencia de la rugosidad superficial en mármoles, calizas y areniscas. Prieto & Silva (2005) estudiaron su influencia en acabados superficiales de granitos. Miller et al. (2012) estudiaron su influencia en calizas, concluyendo que las piedras con alta rugosidad superficial e irregularidades son más propensas a la colonización microbiana debido a que proporcionan puntos de anclaje y micronichos para el asentamiento de células microbianas favoreciendo su crecimiento. Además, las superficies rugosas protegen los microorganismos dificultando su eliminación. Sin embargo, también es importante el tamaño de la rugosidad superficial. Scardino et al. (2006 y 2008) estudiaron la relación entre el tamaño de la microestructura superficial del sustrato con la capacidad de fijación de diatomeas (células y esporas). En sus estudios concluyeron que estos organismos se adhieren en mayor grado a superficies donde su número de puntos de anclaje es mayor, aumentando la cantidad de células adheridas en superficies lisas cuando su textura facilita un volumen de puntos de anclaje alto. Además, establecen la importancia del tamaño de la microestructura de la superficie del sustrato, concluyendo que el menor número de organismos adheridos se da en superficies que presentan una microestructura menor al tamaño de las células. En el caso de la influencia de la rugosidad en la absorción de niebla salina y la cristalización de sales, Urosevic et al. (2010) estudiaron la influencia de la microrugosidad en el deterioro por niebla salina de travertinos y rocas carbonáticas utilizadas como piedras de construcción. El travertino con mayor rugosidad e irregularidades favorecía la absorción de la niebla salina, sufriendo mayores alteraciones y aumentos de la porosidad. Posteriormente, los mismos autores (2013) estudiaron la influencia del acabado superficial en el deterioro por niebla salina de una caliza utilizada como piedra de construcción, concluyendo que el acabado superficial de la roca controla fuertemente la absorción del spray marino y la cristalización de sales en superficie. Esto es debido a que, en el caso del sustrato rugoso (con una mayor porosidad), las sales penetran en el interior del sistema poroso cristalizando cerca de la superficie y conllevando mayores alteraciones. Mientras que en el caso del pulido (con una reducción de porosidad debido a su acabado), la cristalización se produce en la superficie en forma de eflorescencias, reduciendo su penetración y cristalización en el sistema poroso.

Se ha tener en cuenta también, en cuanto a la aplicación de tratamientos de conservación, que modificar la rugosidad y morfología de la superficie, además de modificar los parámetros anteriormente mencionados, puede hacer variar la radiación reflejada por esta y con ello producir alteraciones cromáticas o de brillo del sustrato (Benavente et al., 2007).

2.1.2. Factores extrínsecos

- Agentes atmosféricos

Agua

El agua es el mayor agente de alteración de los materiales debido a que está ligada a la mayoría de procesos de deterioro. Tanto el transporte de las sales solubles y su cristalización, los fenómenos de disolución e hidrólisis, la acción del hielo, el deterioro causado por los contaminantes atmosféricos y la lluvia ácida o el deterioro biológico, todos necesitan la participación del agua (Riederer, 1988).

El agua puede penetrar en el sistema poroso en estado gaseoso procedente de la humedad atmosférica, condensándose en su interior, o en estado líquido, a través de precipitaciones (de forma directa, transportadas al interior del sistema poroso por capilaridad o proveniente de grietas, cubiertas en mal estado, etc.), del subsuelo ascendiendo por capilaridad, o a través de filtraciones o de humedad de construcción (Fort, 1996c).

En cuanto a su influencia en los factores intrínsecos de los materiales, el deterioro causando por el agua depende del sistema poroso y sus propiedades hídricas que regularán la absorción y el flujo del agua en su interior. El agua, además de ser necesaria en los distintos mecanismos de deterioro, regula los procesos de alteración de hidratación, disolución e hidrólisis. Los procesos de hidratación químicos

dependen de la composición del material, debido a la propiedad de algunos minerales de incorporar a su red cristalina moléculas de agua, pudiendo conllevar la destrucción del mineral por la presencia de esta, además de la posterior neoformación de otros minerales. En casos extremos de hidratación en los que el agua se encuentra en una proporción mucho más elevada que el soluto, se producen procesos de disolución. Los minerales pasan de formar parte del material a formar parte de la disolución acuosa en forma de iones, implicando la disolución de algunos componentes y la concentración de otros en el residuo. También produce fenómenos de hidratación física en determinados minerales en los que el agua se fija por adsorción a su superficie, sin producir modificaciones químicas en las sustancias pero produciendo alteraciones mecánicas debido al aumento de volumen sufrido, como por ejemplo es el caso de las arcillas o algunas sales (Mingarro, 1996e). La repetición cíclica de procesos de hidratación y deshidratación puede provocar la destrucción de la red cristalina. La hidrólisis es la alteración química o descomposición de una sustancia mineral por la acción del agua (Ordaz y Esbert, 1988). Los procesos de hidrólisis pueden llegar a destruir los silicatos y aluminosilicatos, muy abundantes en materiales de construcción (granitos, ladrillos, etc.) (Mingarro, 1996e).

La acumulación de agua debido a distintos comportamientos hídricos entre materiales constructivos adyacentes, que además puede estar contaminada aumentando su acidez y pudiendo contener sales solubles, puede generar deterioros como corrosiones, disgregaciones, reacciones químicas (oxidación, disolución, etc.), desplazados, deterioros superficiales debido a eflorescencias, etc.

Hielo

Además del cambio térmico que produce, la congelación del agua genera deterioros mecánicos en el interior del sistema poroso debido a su aumento de volumen. Cuando el agua penetra en el sistema poroso y la temperatura baja de 0°C, el poro o fisura donde está el agua se congela en su parte externa, transformándose en un sistema cerrado que hace efecto tapón sin permitir su dilatación (Mingarro, 1996a). A medida que el agua se congela esta se expande un 9% y, cuando esa presión generada por el agua congelada alcanza la resistencia a la tracción de la roca se desarrollan nuevas microfisuras y las presentes se profundizan y amplían. Cuando el agua se descongela puede migrar hacia las nuevas microfisuras y comenzar de nuevo el proceso, desarrollando cada vez un deterioro más amplio en el material pétreo (Lienhart, 1988).

En cuanto a su influencia en los factores intrínsecos, el deterioro causado por el hielo depende de la composición del material, ya que pueden producirse planos de debilidad o fracturas dependiendo de los diferentes grados de contracción de los minerales, debido a los cambios térmicos producidos, así como a las características del sistema poroso y en especial a la porosidad y a la distribución del tamaño de poros, produciéndose mayores deterioros en sustratos con un tamaño de poros comprendido entre 0,1 y 10 μm (Benavente, 2011).

Temperatura e insolación

Los materiales pétreos se expanden aumentando su volumen cuando se calientan y se contraen cuando se enfrían, resultando en alteraciones mecánicas, disgregaciones y tensiones dentro del propio material o entre materiales adyacentes.

La radiación solar causa el calentamiento e intercambio de humedad entre la atmósfera y el sustrato. Estos cambios de temperatura asociados con variaciones de humedad relativa (HR), causan ciclos de condensación/evaporación en la superficie, que a su vez dependen de la temperatura de la piedra, presencia y tipo de sales solubles y, punto de rocío del aire ambiental (Camuffo, 1986). Debido a la baja conductividad térmica general de las rocas, se generan gradientes térmicos entre la superficie y la parte interna de la piedra que durante el día se calienta y durante la noche se enfría más rápido. El agua también puede favorecer el deterioro relacionado con la temperatura, ya que por un lado, el agua inicialmente retrasa el calentamiento del sustrato absorbiendo parte de la energía y aumentando su temperatura, pudiendo disolver con mayor facilidad los materiales solubles, ya que las velocidades de reacción química suelen ser más elevadas a altas temperaturas. Por otro lado, cuando se calienta, aumenta su volumen causando estrés en el interior de los poros (Hale & Shakoob, 2003).

En cuanto a la influencia de los factores intrínsecos de la roca, el deterioro causado por el choque térmico depende de la composición mineral, capacidad de expansión térmica de los minerales constituyentes, cristalografía, homogeneidad y porosidad. La expansión térmica anisotrópica tanto dentro como entre

los granos individuales del material pétreo produce fatiga acumulada y la formación de tensiones internas que pueden producir la fuerza de tracción suficiente para que se produzcan microfisuras (Hale & Shakoor, 2003). Además pueden producirse planos de debilidad o fisura dependiendo de los grados de expansión y contracción de los distintos minerales. Los minerales oscuros absorben más cantidad de radiación que los claros, cuya reflectancia es mayor, calentándose más y produciéndose mayores cambios de temperatura en la superficie. Así mismo, en las rocas heterogéneas que contienen minerales luminosos y oscuros, el deterioro sufrido es mayor debido a que se crea un enjambre de tensiones que crean fatiga en el sustrato (Riederer, 1988; Mingarro, 1996a). Cuando las rocas son porosas las fuerzas de compresión son en parte absorbidas por la deformación interna de los poros, por lo que estas tienden a sufrir menos por cambios térmicos. El deterioro causado también depende de la velocidad, duración y frecuencia de los ciclos debido a la acumulación de fatiga (Lienhart, 1988).

Viento

El viento causa deterioros mecánicos debido a su poder abrasivo especialmente en piedras con la superficie previamente alterada y puede causar también la pérdida de partes débiles o fisuradas. Afecta al patrón de temperatura espacial en las superficies de evaporación, causa la evaporación en superficie de muros húmedos, afectando al transporte de sales y su formación en superficie de eflorescencias o subeflorescencias, causando exfoliaciones y deterioros superficiales. También influye en la ruta de preferencia del agua de escorrentía e induce la eliminación o acumulación de partículas orgánicas, polvo o contaminantes (Camuffo, 1986).

Niebla salina

El deterioro alveolar o de nido de abeja es un patrón de degradación común en la superficie de las piedras expuestas al aerosol marino en muchas zonas costeras. Las partículas saladas de agua de mar en la atmósfera se originan principalmente en la rotura de burbujas de gas en las olas (Monahan, 1986). En cuanto a sus componentes principales, estos corresponden a la media del agua de mar, cuyos principales cationes son sodio, magnesio, calcio, potasio y estroncio y siendo los principales aniones cloruro, sulfato, bromuro y bicarbonato (Mottershead et al., 2003). A pesar de que se comenzó a utilizar el término en el siglo XIX su origen no está del todo comprendido y sigue provocando controversia, ya que algunos autores apuntan como origen entre otros factores la erosión causada por el viento, cambios de temperatura, la exfoliación, ciclos de hielo-deshielo, la cristalización de sales, microorganismos o alteraciones químicas. Sin embargo, existe una escasez de experimentos de laboratorio para probar las muchas teorías propuestas para su desarrollo. A pesar de las distintas teorías, la humedad y la cristalización de sales son hoy en día los factores considerados clave en la aparición de este tipo de degradación, concluyendo que el resultado del deterioro de la superficie se debe a la disgregación de los granos minerales en lugar de debido a una descomposición química como resultado de la evaporación del agua y la cristalización de las sales en la superficie pétreo debido al spray marino (Mustoe, 1982). Además de la humedad y la sal disuelta, experimentos realizados han probado que un flujo heterogéneo de viento sobre una superficie es importante en el desarrollo de esta patología a la intemperie. En los experimentos desarrollados por Navarro et al. (1999) se concluyó que además de la humedad y la cristalización de sales, el viento era otro de los factores clave para generar el deterioro alveolar debido a que promueve el crecimiento de la sal por evaporación entre los granos de la superficie de la piedra desarrollando pequeñas cavidades. La reducción de la presión del aire dentro de las cavidades da como resultado el aumento de la velocidad del viento, acelerando la evaporación del agua y produciendo una disgregación más rápida y mayor en las áreas circundantes.

Contaminación atmosférica

La composición química del aire define reacciones químicas de procesos de alteración y degradación de los materiales pétreos (Mingarro, 1996b). Estas reacciones tienden a transformar su composición mineral y por lo tanto, a alterar las propiedades que caracterizan al material en origen. A partir de la revolución Industrial (siglos XVIII-XIX) se produjo una transformación radical en las condiciones ambientales y la calidad del aire, elevándose la cantidad de contaminantes atmosféricos, acelerando con ello el deterioro del patrimonio arquitectónico. Los contaminantes atmosféricos son productos vertidos a la atmósfera generalmente como consecuencia de la quema de combustibles fósiles que

enrarezcan su composición y, que junto con elementos de alta reactividad aumentan la agresividad del aire ante los materiales de construcción. Pueden presentarse como componentes en estado gaseoso, aerosoles, macromoléculas en suspensión o iones incluidos en agua de lluvia (Mingarro, 1996c). Como ejemplo de deterioro causado por la contaminación atmosférica, Inkpen et al. (2012) estudiaron la relación entre el deterioro de calizas en forma de tasas de erosión y su relación con el cambio de calidad del aire durante 30 años, desde 1980 al 2010, en la balaustrada de la Catedral de San Paul en Londres (UK) concluyendo que, aunque en los últimos años se ha producido un descenso del dióxido de azufre pasando de 80 ppm a menos de 3 ppm, las tasas de erosión no se han reducido en la misma proporción, reduciéndose solo de 0,049 mm a⁻¹ a 0,035 mm a⁻¹ y estabilizándose en los últimos años. Otro ejemplo es el deterioro causado por la polución en el mármol del Taj Mahal (India). El incremento de la polución debido al crecimiento industrial, al tráfico y a la población de la ciudad de Agra, donde se sitúa el monumento, han llevado al amarilleamiento y deterioro del mármol, además de sufrir otros problemas relacionados con la humedad que corroe los elementos de hierro que sujetan el mármol y al problema de crecimiento de algas y hongos. Los tratamientos realizados entre 1998 y el año 2000 cuando el mármol comenzó a amarillear tuvieron algún impacto pero, no el suficiente como para soportar la polución a la que está sometido (Chintamani & Umeshwar, 1986; Burke, 2010).

Sus efectos son muy variados pero los más importantes son el ensuciamiento, la decoloración, las eflorescencias salinas, costras negras, ampollas, disoluciones y pérdidas de cohesión, deterioro estructural y aumento del coste del mantenimiento debido a las limpiezas y tratamientos de conservación que se han de llevar a cabo por los deterioros sufridos.

Entre los principales contaminantes que pueden afectar al deterioro de la piedra están el dióxido de azufre, el dióxido de carbono, dióxido y monóxido de nitrógeno, ozono, anhídridos sulfurosos y sulfúricos y las partículas en suspensión (Shaffer, 1932; Winkler 1966). Se han de considerar todos los gases en conjunto y por separado debido a su efecto individual y a su efecto conjunto ya que, todos los contaminantes son susceptibles de reaccionar entre sí formando nuevos contaminantes secundarios (Mingarro, 1996c). También pueden reaccionar con el agua aumentando su acidez, dando lugar a lluvia ácida y facilitando los procesos de degradación (Fort, 2009). En condiciones de atmósferas no contaminadas se genera lluvia con un pH entre 5 y 6 (siendo un pH 7 el neutro). A estos valores de pH las calizas ya son solubles, aunque desde el punto de vista sanitario sólo se considera lluvia ácida cuando esta posee un pH inferior a 5,65. Los principales procesos derivados de la unión de agua y contaminantes atmosféricos son en presencia de oxígeno u ozono (procesos de oxidación), en presencia de anhídrido carbónico (procesos de carbonatación), en presencia de óxido de azufre (procesos de sulfatación) y en presencia de nitrógeno (procesos de nitrificación) (Mingarro, 1996e).

Los procesos de oxidación suponen la reacción química del oxígeno con un mineral, con la formación generalmente de óxidos. Los minerales ferruginosos se oxidan con facilidad dando lugar a alteraciones cromáticas y pátinas de tinción. Además, el incremento del volumen de los óxidos resultantes puede contribuir a la formación de descohesiones y disgregaciones granulares (Ordaz & Esbert, 1988). También es uno de los mecanismos más importantes por el que los minerales compuestos de hierro, junto con el ácido sulfúrico como oxidante, originan sulfatos férricos que se disuelven favoreciendo los procesos de erosión (Mingarro, 1996e; López-Arce et al. (2013).

En los procesos de carbonatación interviene el dióxido de carbono del aire (CO₂), muy soluble en agua, que reacciona con esta formando ácido carbónico (H₂CO₃) que es un ácido débil que disuelve los minerales alcalinos, produciendo reacciones de carbonatación en rocas cuyos minerales predominantes sean calcio, magnesio, sodio o potasio, dando lugar a carbonatos y bicarbonatos fácilmente solubles en agua (Riederer, 1988; Mingarro, 1996e). Estos procesos también son clave en la carbonatación y por tanto endurecimiento de morteros de cal, donde el componente principal es el hidróxido cálcico (Ca(OH)₂ que en presencia de H₂O y CO₂ se forma carbonato cálcico (CaCO₃).

En los procesos de sulfatación interviene el óxido de azufre (SO_x) que reacciona con el agua produciéndose ácido sulfúrico (H₂SO₄). Este es un ácido fuerte con gran poder oxidante y deshidratante que acidifica el medio, reduce los compuestos orgánicos a carbón y transforma la calcita en yeso conllevando un aumento de volumen y la formación de costras sulfatadas (Gómez, 1996b). Es precursor de la formación de sales (sulfatos) con diferentes comportamientos según sean elementos alcalinos o alcalinotérreos. Los alcalinos son muy solubles y desaparecen con las aguas de escorrentía, impregnando el material y pudiendo llegar a formar thenardita (sulfato sódico anhidro) que puede hidratarse y transformarse en

mirabilita (sulfato sódico decahidratado) aumentando su volumen un 314%. Los alcalinotérreos son los de magnesio como la epsomita (sulfato magnésico con siete moléculas de agua) que es muy soluble, se deshidrata con facilidad a hexahidrita ($\text{MgSO}_4 \times 6\text{H}_2\text{O}$) apareciendo frecuentemente en forma de eflorescencias y también junto a sulfatos cálcicos que son muy insolubles, formando costras sobre superficies pétreas que antes fluctuaciones ambientales pueden producir su laminación (Mingarro, 1996e; López-Arce et al., 2008).

Los procesos de nitrificación se producen por el monóxido de nitrógeno (NO) que reacciona con el ozono (O_3) y origina dióxido de nitrógeno (NO_2) cuyo resultado final es la formación de aerosoles y lluvias de ácido nítrico siendo este un ácido fuerte oxidante y decolorante que ataca los minerales reducidos. Además, las sales que forma, los nitratos, producto final de los procesos de oxidación-hidratación de gases NO_x presentes en la atmósfera (Seinfeld & Pandis, 1998), son muy solubles. Las partículas coloidales de ceniza, hollín, ozono, etc. ejercen efecto de catalizadores y favorecen los procesos de oxidación (Mingarro, 1996c).

También, las costras formadas en la superficie de los materiales pétreos están compuestas por contaminantes muy variados cuyas partículas minerales pueden proceder del suelo, esporas, gases SO_2 , NO_x , H_2S o hidrocarburos entre otros y partículas ambientales (hollín, carbón, etc.) que les confieren el color negro (Gauri & Holdren, 1981; Rodríguez-Navarro & Sebastian, 1996; Torok et al, 2011). Estas partículas se adhieren al material e interaccionan con su matriz mineral. Las costras son láminas compactas de material que se desarrollan en la parte externa con la precipitación de distintos minerales con composición y rasgos morfológicos distintos a la roca sobre la que nuclean (Alonso-Zarza, 1996). En el trabajo llevado a cabo por Veerle et al. (2009) realizaron análisis de microdrilling en costras negras de 4 mm de grosor hallando que la resistencia de la costra negra es mayor que la del sustrato (arenisca) debido a la reducción de porosidad y a un aumento de la densidad, produciéndose con ello una disminución del transporte de humedad desde el sustrato hacia el exterior.

Los factores externos que regulan el contacto entre los contaminantes y partículas y las superficies pétreas dependen del ambiente del monumento u objeto, tales como, el contenido de agua y humedad necesaria para que se produzcan las reacciones químicas (agua capilar, lluvia, etc.) así como la forma de humectación (zonas que solo se humedecen pero están protegidas del agua o zonas de escorrentía), temperatura, la acción de la gravedad sobre las partículas de polvo (que contienen gases y humedad), dirección y velocidad del viento, reparto de temperaturas y oscilaciones térmicas o la situación urbanística (orientación, dimensiones de calles, altura del edificio) (Fort, 2009).

- Cristalización de sales

La cristalización de sales es uno de los procesos de deterioro de materiales pétreos y cerámicos más frecuentes en patrimonio arquitectónico y arqueológico, con significantes implicaciones culturales y económicas (Laurie, 1925; Shaffer, 1932; Grossi & Esbert, 1994; Charola, 2000; Doehne, 2002). En zonas costeras, la acción del viento y las sales procedentes del spray marino erosionan los materiales pétreos, provocando su alveolización u otros tipos de deterioro (Mustoe, 1982; Rodríguez-Navarro et al., 1999; Cardell et al., 2003). En áreas con terrenos muy salinos, el agua cargada en sales solubles, penetra por capilaridad en el sistema poroso de los materiales de construcción, y se evapora y cristaliza, causando su disgregación (López-Arce et al., 2009). En otros casos, es la contaminación por gases de SO_x o NO_x la que genera cristalización de sales, al reaccionar sobre las superficies de las rocas, causando formación de costras negras y su eventual laminación o pulverización (Grossi & Murray, 1999; Graue et al., 2013). Los materiales de construcción, uso de morteros de restauración con elevado contenido en sulfatos (López-Arce et al., 2008), la acción del fuego o de excrementos animales (Gómez-Heras et al., 2004; López-Arce et al., 2011b) pueden también ocasionar cristalización de sales. Las cerámicas, vidrios o metales extraídos de pecios marinos, si no han recibido una correcta conservación, pueden sufrir eflorescencias, laminaciones, o agrietamientos debido a las sales del agua del mar absorbidas durante siglos (López-Arce et al., 2013).

Las aguas por escorrentía o por capilaridad movilizan las sales solubles, que circulan por los poros de los materiales y precipitan en función de su movilidad, solubilidad, concentración y de las condiciones ambientales específicas para cada tipo de sal. Los aniones de sulfato, cloruro o nitrato, son los que se encuentran con mayor frecuencia asociados a mayores deterioros. Además, aquellas sales con una fuerte variación en su grado de saturación son mucho más agresivas, así como los sistemas con fases

hidratadas (sulfato sódico o magnésico o carbonato sódico). Estas fases hidratadas se ven fuertemente influenciadas por las fluctuaciones ambientales, pudiendo generar presiones de cristalización e hidratación durante variaciones ambientales diarias y estacionales (Ruiz-Agudo et al., 2007; López-Arce et al., 2008; Angeli et al., 2010; López-Arce et al., 2011b). El magnesio presente en las sales de sulfato magnésico generalmente proviene de la composición de los materiales de construcción, principalmente dolomías o calizas magnésicas o morteros ricos en magnesio los cuales también pueden ser una gran fuente de sulfatos (Laurie, 1925; Schaffer, 1932; Charola & Lewin, 1979; Caner et al., 1985; Villegas et al., 1996; Tulliani et al., 2005; López-Arce et al., 2009b).

Cada tipo de compuesto iónico tiene un producto de solubilidad asociado que indica su solubilidad (Tabla 1) y que va a condicionar la altura o la profundidad a la que precipita dentro de un material. Así, por ejemplo, la precipitación de sulfatos solubles se producirá a una menor distancia del suelo que los nitratos solubles y los cloruros, porque el producto de solubilidad de los aniones sulfato es menor, es decir, son menos solubles. Estos productos de solubilidad pueden variar en mezclas de sales (por ejemplo, la solubilidad del yeso (sulfato cálcico hidratado, $\text{Ca}(\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$) se incrementa tres veces en combinación de cloruro cálcico).

Tabla 1. Solubilidad de los productos relacionados con los aniones sulfato, nitrato y cloruro. (*)Todos estos cationes de calcio, sodio y potasio, combinados con aniones sulfato tendrían carga 2^+ .

Temperatura (20°)	SO_4^{2-} (g/l)	NO_3^- (g/l)	Cl^- (g/l)
Ca^+	2,2	3760	1590
Na^+	162	880	360
K^+	110	315	344

El principal mecanismo que genera daños en materiales porosos es la presión de cristalización, que depende a su vez del grado de saturación de la sal y de la energía entre el cristal que precipita y la superficie del poro (Benavente et al., 2004b; Benavente et al., 2006b; Cultrone et al., 2008). Una de las condiciones para que una sal precipite, es que la disolución esté saturada en dicha sal. El grado de saturación es un parámetro que va a condicionar su agresividad, y depende de la concentración de sales y de las condiciones ambientales. Así, la evaporación va a causar la saturación de una disolución y ésta depende de la temperatura, la humedad relativa (HR) del ambiente y de la composición química de la disolución. Para que un mineral precipite, la HR del ambiente debe ser menor que la HR en el equilibrio (HReq), es decir, su humedad de delicuescencia. Esto es, por ejemplo, si la HReq a 20°C del sulfato sódico hidratado ($\text{NaSO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, mirabilita) es del 95%, por encima de esta humedad tendremos la sal en disolución, mientras que por debajo de esta humedad la sal precipitará. La temperatura (T) es otro parámetro que condiciona su precipitación, así una bajada o subida de T también provoca la precipitación de sales. Las fluctuaciones de la HR y T pueden causar la disolución y cristalización, así como la deshidratación e hidratación de sales higroscópicas, pudiendo dar lugar a expansiones y contracciones provocando estrés y rotura del material poroso (López-Arce et al., 2008).

El deterioro por cristalización de sales es un fenómeno frecuente en países del Mediterráneo debido a las condiciones termo-higrométricas, con frecuentes ciclos de secado/ humedad en el ambiente y la presencia de sales solubles en el suelo o procedentes de ambientes marinos (Binda & Baronio, 1997). Las sales pueden cristalizar en la superficie de los materiales, formando eflorescencias, o unos milímetros por debajo, subeflorescencias, o en el interior de su sistema poroso, dando lugar a criptoflorescencias. Los daños generados dependen de la presión de cristalización, presión de hidratación y dilatación térmica de los minerales salinos en el interior del sistema poroso de la roca, pudiendo provocar la ruptura de su estructura interna. Estas presiones son más altas en los tamaños de poros más pequeños y en microfisuras (Charola & Lewin, 1979; Benavente, 2007b).

Las sales solubles son uno de los agentes de alteración más agresivos del patrimonio arquitectónico, porque generan micro-fisuras, disgregaciones granulares, pérdida de cohesión de los materiales, y pueden comprometer el éxito de tratamientos posteriores, como consolidaciones o reintegraciones. Su eliminación y su interacción con los productos de consolidación, pese al desarrollo de multitud de métodos para evitar o minimizar su daño, hoy en día siguen presentando numerosas incógnitas, siendo un problema aún sin resolver en la conservación del patrimonio arquitectónico y arqueológico (López-Arce, 2012; Zornoza-Indart, 2012).

Objetos hallados en ambientes subacuáticos salinos (cerámicas)

La cristalización de sales en materiales porosos es una de las principales causas de deterioro de materiales pétreos o cerámicos, especialmente en ambientes marinos (West, 1970; Winkler, 1997; Cardell et al., 2003, Linnow et al., 2007). Sin embargo, mientras que el deterioro causado por la cristalización de sales en materiales pétreos ha sido ampliamente estudiado, este deterioro no ha sido tan analizado en cerámicas, a pesar de ser el material que se recoge en mayor cantidad y variedad en los yacimientos arqueológicos (Fernández, 2003).

En cuanto a los aspectos intrínsecos relacionados con el deterioro por cristalización de sales en cerámicas, los estudios de O'Brien (1990) muestran que los acabados superficiales o la presencia o ausencia de componentes desgrasantes (añadidos a la arcilla para reducir el exceso de plasticidad, disminuir el efecto de retracción, aumentar la porosidad y facilitar el secado, así como aumentar la resistencia de las piezas) no tienen un efecto significativo en el deterioro por cristalización de sales. La temperatura de cocción de la cerámica es la principal variable que determina su deterioro; cerámicas cocidas a alta temperatura tienen mayor dureza y menor porosidad y por tanto menor permeabilidad. Sin embargo, O'Brien (1990) llega a esta conclusión tras realizar un estudio experimental mediante ciclos de envejecimiento acelerado de cristalización de sales, preguntándose si los efectos serían los mismos para cerámicas cocidas a baja y alta temperatura a largo plazo. En el estudio llevado a cabo por López-Arce et al. (2013) se concluye que la composición y textura alcanzada con la temperatura de cocción de ánforas cerámicas arqueológicas es un factor clave en su deterioro por cristalización de sales y por lo tanto en su durabilidad a largo plazo. Las muestras cocidas a altas temperaturas tienen menor área superficial y porosidad lo que implica una menor absorción de sales solubles. Las ánforas cocidas a bajas temperaturas muestran una porosidad total menor pero un área superficial mayor, poros de diámetro menor y más conectados, siendo más propensos al deterioro. Müller et al. (2010), evalúan la influencia de la forma de los desgrasantes en las propiedades mecánicas de cerámicas arqueológicas determinando que su forma ejerce una gran influencia en la tenacidad o resistencia al choque, especialmente a altas temperaturas de cocción. Esta propiedad es especialmente importante en el caso de las ánforas, ya que tienen que soportar el apilamiento durante el transporte (ser capaces de aguantar la carga de las capas de vasijas suprayacentes) mientras que resisten la presión ejercida por el contenido que transportan sin que se fracturen.

Por otro lado, según las actividades antropogénicas y las circunstancias ambientales en las que se encuentre sumergido el objeto arqueológico su grado de conservación y deterioro será muy diferente. En el entorno marino se producen procesos físicos (como por ejemplo abrasión, transporte o deposición), químicos (como por ejemplo disolución-precipitación, oxidación-reducción) y biológicos (afecciones producidas por organismos vivos, bacterias o crecimiento de organismos bentónicos). Además de las condiciones ambientales del medio (grado de salinidad y acidez, temperatura y sus variaciones, tipo y concentración de sales solubles, movimientos de agentes de erosión, microorganismos, fauna y flora) los restos arqueológicos se ven afectados por las características del fondo en el que se encuentran (tales como fondo blando o duro, el tipo de sedimento o roca o la biocenosis asociada a cada tipo) o si se encuentran enterradas, semienterradas o sólo sumergidos (García-Castrillo et al., 2003). La composición del agua del mar presenta diferentes tipos de sales siendo los principales cationes sodio, magnesio, calcio, potasio y estroncio, y los principales aniones cloruro, sulfato, bromuro y bicarbonato. Un aspecto clave relacionado con el deterioro de materiales porosos por cristalización de sales es su capacidad de disolución en el agua es decir, su solubilidad (Fernández, 2003).

Aunque según la Convención de la Unesco del 2001 se considera prioritaria la conservación in situ de los restos arqueológicos subacuáticos, hay situaciones en las que es necesaria la extracción de los bienes hallados para evitar su pérdida o facilitar su aprovechamiento científico. En estos casos se procede a la extracción de los objetos junto con el medio con el que han llegado al equilibrio y en el que han permanecido durante cientos de años. Los cambios en las condiciones ambientales generan o movilizan las sales solubles que cristalizan en los poros, modificando su composición y textura originales, acelerando el deterioro y poniendo en peligro la durabilidad de las piezas arqueológicas (López-Arce et al., 2008; López-Arce et al., 2011c). Por ello, su supervivencia depende en muchos casos del método de intervención que se les aplique. La primera intervención que se realiza en este tipo de objetos es la desalación para extraer las sales que contiene disueltas en su sistema poroso y evitar así futuras degradaciones debido a procesos de cristalización, o por posteriores fluctuaciones de las condiciones

ambientales que puedan generar nuevos procesos de disolución y re-cristalización. Los métodos de desalación más utilizados en objetos arqueológicos subacuáticos son los baños estáticos (inmersión en agua, cuyo contenido salino se va rebajando mediante sucesivas inmersiones en agua habitualmente de red, y cepillado del objeto) y en menor grado los baños dinámicos (inmersión en una corriente artificial de agua) y mediante aplicación de papetas o apósitos. Sin embargo, estos tratamientos suelen ser poco eficaces (la completa desalación no suele lograrse y continua siendo un problema sin resolver) y, presentan problemas de viabilidad (los baños de desalación son lentos, suponen un gran gasto y en muchos casos se han de llevar a cabo in situ).

- Biodeterioro

El biodeterioro (deterioro producido por la acción biológica) induce cambios cromáticos y estéticos, deterioros químicos mediante la excreción de ácidos que acidifican el medio y solubilizan iones metálicos contenidos en los minerales, favoreciendo la formación de pátinas y costras y, deterioros físicos y mecánicos como el debilitamiento de la estructura mineral del sustrato y la disgregación de la superficie (Gómez, 1996a; Miller et al., 2012). Además, durante su colonización el deterioro progresivo causado en la superficie favorece su alteración por otros factores externos como por ejemplo, según Papida et al. (2000) las tasas de deterioro por cristalización de sales se incrementan en presencia de microorganismos. El crecimiento biológico además puede retener o atrapar la humedad (Wheeler, 2005).

La bioreceptividad del sustrato, las condiciones ambientales (radiación solar, temperatura, agua y humedad, pH, viento, contaminación atmosférica, acumulación de partículas en superficie, etc.) y los parámetros microclimáticos específicos (orientación, exposición a la sombra, humectación constante por capilaridad, etc.) influyen su colonización, crecimiento, distribución y actividad metabólica sobre los monumentos pétreos (Miller et al., 2012). La bioreceptividad, aptitud de un material para ser colonizado por organismos vivos, depende de la composición química y mineralógica, el sistema poroso, propiedades hídricas y la rugosidad del material. La intensidad de la colonización microbiana depende de las condiciones climáticas y la acumulación de residuos orgánicos de la atmósfera en superficie. Comienza con el desarrollo de microorganismos como bacterias, hongos y líquenes, para desarrollar posteriormente plantas no vasculares (musgos) y por último plantas vasculares, sirviendo el organismo anterior como preparación del sustrato para su desarrollo.

Las bacterias son organismos unicelulares y microscópicos que suelen colonizar la superficie de monumento pétreo y suelen convivir con otros organismos. Algunos tienen la capacidad de formar biofilms como consecuencia de la excreción de sustancias que facilitan la retención de humedad y adhesión de partículas atmosféricas (Gómez, 1996a). Las bacterias que inciden en mayor medida son las nitrificantes que transforman el amoníaco en sus formas oxidantes nitritos y nitratos. Otros grupos actúan en procesos de oxidación del azufre tanto elemental como procedente de sulfuros dando lugar a sulfatos (SO_4^{2-}) que al reaccionar con los iones de calcio (Ca^{2+}) o hierro (Fe^{2+}) presentes en el medio dan lugar a yeso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) o sulfatos de hierro, tales como rocenitas ($\text{FeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) (Fort, 2009; López-Arce et al., (2013)). La proliferación de bacterias puede verse estimulada por la polución atmosférica. Por ejemplo, Mitchell & Gu (2000) investigaron el efecto de la polución del aire en los biofilms desarrollados en calizas concluyendo que, la polución estimula la proliferación específica de bacterias capaces de usar compuestos de sulfuro.

Los hongos son organismos heterótrofos que aparecen en la superficie de materiales pétreos alterados, tienen preferencia por zonas húmedas y conviven con otras bacterias, algas, etc. Originariamente proceden del suelo y a través del viento, insectos, etc. se transportan a la superficie de monumentos proliferando sobre todo en fisuras y grietas. Producen deterioros mecánicos por el crecimiento y expansión del micelo que penetra en las fisuras y microcavidades y deterioros químicos por la excreción de ácidos orgánicos (Gómez, 1996a). Las algas se asocian comúnmente a ecosistemas acuáticos aunque también proliferan en sustratos pétreos, sobre todo en zonas húmedas o debajo de costras donde el agua es retenida y la evaporación es más lenta (Gómez, 1996a). Los líquenes (organismos que surgen de la simbiosis de un hongo y un alga o cianobacteria) suelen ser los organismos pioneros en la colonización debido a que ocupan ambientes hostiles para la mayoría de vegetales por su resistencia a la desecación y a temperaturas extremas. Además de favorecer el asentamiento de otros vegetales, causan degradación mecánica debido al crecimiento de hifas en el interior de la piedra y

la separación periódica del talo, causando la pérdida de fragmentos minerales adheridos al mismo y degradación química por la excreción de ácidos orgánicos (Gómez, 1996a). Cuando estos organismos mueren, crean un microsuelo adecuado para el desarrollo de plantas no vasculares como los musgos. Estos absorben agua hasta seis veces más de su peso y desarrollan rizoides, estructuras equivalentes a la raíz, que penetran en el sustrato (Mingarro, 1996a).

El último paso en procesos de alteración biológica de materiales pétreos, se produce después de que los colonizadores pioneros hayan preparado el sustrato y son las plantas vasculares (aquellas que poseen raíces, tallo y hojas). Producen deterioros mecánicos por su crecimiento y la penetración de sus raíces que tienden a crecer en las zonas de menor resistencia, y deterioro químico por la acidez del ápice y la actividad de exudados que contienen compuestos orgánicos e inorgánicos (Gómez, 1996a). Estos organismos atraen además a animales que también deterioran los sustratos. Gorbushina & Petersen (2000) demostraron una importante correlación ecológica entre hongos y artrópodos en el proceso de desarrollo de complejas comunidades microbianas en pinturas murales. Los artrópodos dañan directamente la superficie por bioabrasión y producción de cavidades (aumentando la porosidad del sustrato, aumentando el material expuesto a la atmósfera degradante e incrementando la interfaz de superficie para el desarrollo de biofilms) y son vehículos de transporte orgánico, transportando esporas y células a regiones no infectadas. Además, los exudados y desechos de unos organismos sirven como alimento de otros. Por ejemplo, los artrópodos actúan como material orgánico de aporte para el desarrollo de biofilms, o los hongos sirven como comida para los animales de cuyos desechos a su vez se alimentan, regenerándose constantemente la comunidad biológica.

En cuanto a su influencia en los factores intrínsecos de la roca, el deterioro causado por organismos biológicos depende de la textura de la misma y su mineralogía. En rocas de grano grueso donde puede haber una elevada permeabilidad, se favorece una colonización biológica temporal mientras que, el establecimiento permanente ocurre en rocas de grano fino que pueden mantener la humedad durante más tiempo. Por otro lado, las rocas ricas en minerales arcillosos o feldespatos resultan un sustrato adecuado para el crecimiento de bacterias y algas (Warscheid et al., 1991). También la presencia de una cantidad significativa de compuestos carbonáticos (por ejemplo, una cantidad $\geq 3\%$ w/v CaCO_3) como en el caso de las areniscas carbonáticas, el hormigón o mortero de cal, resultan en el almacenamiento de productos metabólicos biogénicos (elementos químicos que forman parte de los seres vivos) induciendo un pH medio constante adecuado para el crecimiento de bacterias (Warscheid & Braams, 2000 citando a Warscheid, 1989). Rodríguez-Navarro et al. (2012) en sus estudio de la influencia de la mineralogía del sustrato en la mineralización bacteriana del carbonato cálcico, concluye que los sustratos calcáreos ofrecen una afinidad superior para la fijación bacteriana que los sustratos silíceos fomentando así el crecimiento bacteriano y la actividad metabólica.

También los productos de conservación aplicados pueden aumentar la bioreceptividad de un sustrato como los adhesivos orgánicos. Sin embargo, en el trabajo llevado a cabo por Tiano et al. (1995) en el que se estudia el rango óptimo de crecimiento de algas y cianobacterias en distintos sustratos pétreos, dependiendo del pH, la intensidad de la luz, la temperatura y diferentes estructuras, texturas y composiciones fisicoquímicas de diversos litotipos se determinó que la biorreceptividad de una superficie pétreo dependía principalmente de la estructura de la piedra (rugosidad y porosidad) y los factores ambientales, más que por su composición química. Una elevada porosidad abierta y absorción capilar implican un fácil movimiento de agua por la estructura porosa, creando un hábitat adecuado para la colonización biológica (Miller et al., 2012). En cuanto al tamaño de los poros, los poros pequeños retienen más agua y son más fáciles de ser colonizados que los poros más grandes, donde el tiempo de retención del agua es corto y el ataque biológico suele ser temporal (Warscheid & Braams, 2000). Como se ha explicado en el apartado de factores intrínsecos, la rugosidad influye en la bioreceptividad del sustrato y también en la dificultad de eliminación de estos organismos.

Por lo tanto, los cambios en alguno de estos parámetros, ya sea debido a procesos de alteración o, a la aplicación de distintos productos y tratamientos de conservación, pueden variar la bioreceptividad del material pétreo y hacerlo más adecuado para sufrir su colonización. Por último, también hay que tener en cuenta que la actividad de los microorganismos también puede sufrir variaciones dependiendo del tipo y las características ambientales. Por ejemplo, algunos microorganismos tienen la capacidad de no estar continuamente activos, sino que forman biocenosis donde se establecen durante meses o años y después quedan en un estado latente viviendo a niveles metabólicos extremadamente bajos, incluso

durante años, para volver a activarse después de esos períodos (Dormieden et al., 2000).

- Agentes antrópicos

Se refiere a los factores originados por la actividad humana. El Patrimonio Cultural está cada vez más amenazado por la destrucción, no sólo por las causas tradicionales de deterioro sino también por la evolución de la vida social y económica que las agrava con fenómenos de alteración o destrucción aún más temibles (Unesco, 1972).

Entre los distintos factores cabría destacar en primer lugar, los daños causados al patrimonio con el fin de destruirlo o alterarlo, como el vandalismo o los conflictos armados. En segundo lugar, el uso de técnicas de conservación inadecuadas tales como ácidos para limpiar, consolidantes que quedan en superficie o productos aplicados con un mal envejecimiento a largo plazo. Algunos métodos de aplicación inadecuados pueden variar su envejecimiento y comportamiento, como el uso de limpiezas acuosas en pinturas con aglutinantes solubles, morteros o cementos que contienen sulfatos, acero que al oxidarse deteriora el material pétreo adyacente, el uso de yeso para hacer moldes o copias de esculturas que acaba cristalizando en la superficie (Riederer, 1988), etc. Cabría destacar también los planes de mantenimiento y conservación preventiva inadecuados o inexistentes, así como las malas planificaciones y falta de planes de gestión del riesgo en desastres y situaciones de emergencia que agravan los deterioros de por sí sufridos.

Un mal estado de conservación y mantenimiento influye negativamente en el sustrato pétreo, aumentando su porosidad, disgregación y fracturación, haciendo el sustrato más biorreceptivo y más propenso a continuar y acelerar su deterioro. La falta de mantenimiento y la acumulación de materiales orgánicos, excrementos, acumulación de polvo, hollín y partículas contaminantes permiten la implantación y germinación de semillas de plantas transportadas por el aire, por insectos o animales. (Alonso-Zarza, 1996; Miller et al., 2012). La inexistencia de planes de conservación preventiva hace que no se actúe sobre las causas de deterioro, tratando de paliar o minimizar el efecto de los factores extrínsecos, permitiendo la continuación del deterioro de los materiales. Mientras que los planes inadecuados de conservación preventiva, como el uso inapropiado de calefacciones, cerramientos o aires acondicionados pueden crear microclimas adversos para la conservación de los materiales o modificar los patrones de escorrentía del agua, convirtiéndose en nuevos factores de deterioro externo. Los desastres y catástrofes naturales son uno de los principales factores que contribuyen a la pobreza, en especial en países en vías de desarrollo. Los bienes culturales se ven crecientemente afectados por fenómenos que puede llevar a su desaparición tales como: fuegos, inundaciones, aludes, terremotos, guerras, explosivos, etc. Sin embargo, muy pocos son los bienes que cuentan con un plan adecuado de reducción de riesgos en caso de desastre, por lo que es necesaria la implantación de planes adecuados para prevenir o reducir los deterioros causados antes, durante y tras los desastres (Unesco, 2014).

Problemas constructivos

En el uso de materiales pétreos como materiales de construcción, pueden producirse deterioros por efectos de distribución de cargas, según los valores de dureza y fuerza de compresión de cada material, el tiempo pasado desde su construcción y colocación y, su estado de conservación, que pueden producir alteraciones. Las tensiones de tracción que actúan sobre un material con frecuencia dependen de su posición en la construcción, siendo todas las estructuras horizontales inevitablemente una fuente de este tipo de problemas (Torraca, 2009).

También pueden sufrir alteraciones producidas por la incompatibilidad de materiales adyacentes, como el estrés provocado por materiales con distintos coeficiente de expansión térmica, distintas resistencias mecánicas, alteraciones cromáticas derivadas de la migración de cationes de diferente coloración, distintos comportamientos hídricos o la utilización de morteros con alto contenido de sales solubles. Un claro ejemplo del deterioro producido por el uso de materiales de construcción adyacentes inadecuados es el estudio realizado en el Monasterio de Santa María de Bonaval, Guadalajara (España) por López-Arce et al. (2009) donde aparecen costras de sulfato magnésico en la superficie de la piedra y eflorescencias en los morteros de junta. En este caso, el coeficiente de absorción capilar del mortero de núcleo, rico en sulfatos, es mucho más elevado que los morteros y la piedra adyacente, sugiriendo un transporte de agua rápido que puede disolver fácilmente el sulfato cálcico que contienen y dando lugar a una gran cantidad de sulfatos solubles (SO_4^{2-}). El coeficiente de absorción de la piedra y el mortero de

junta, con composiciones ricas en magnesio, es mucho menor. Esto significa que el transporte capilar es más lento, permitiendo que el agua cargada en sulfatos se combine con el magnesio proveniente de la disolución de la piedra (dolomía, $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) y los agregados del mortero, dando lugar a la precipitación de sulfato magnésico (epsomita, $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) que disgrega en el mortero de junta y provoca laminaciones superficiales de la piedra.

2.2. Durabilidad

La durabilidad de los materiales pétreos constructivos es la medida de su habilidad para resistir el deterioro conservando su tamaño y forma original, su resistencia y apariencia durante un período extenso de tiempo (Bell, 1993). Los monumentos históricos y objetos arqueológicos enterrados o sumergidos pueden pasar siglos sometidos a diversos factores de deterioro favoreciendo los procesos de degradación. En general, son procesos lentos y progresivos que necesitan de una exposición prolongada y cuyos efectos se van acumulando.

Hay que tener en cuenta también que la aplicación de productos de conservación varía los factores intrínsecos. Estos tratamientos modifican la red porosa y con ello el comportamiento hídrico, pudiendo conllevar cambios en los procesos de alteración y relación con los factores degradantes externos, ralentizando su deterioro o aumentándolo en intervenciones inadecuadas. También pueden provocar comportamientos diferenciales dentro de un mismo sustrato entre las zonas tratadas (hasta donde penetran los productos aplicados) y las zonas sin tratar.

En términos de durabilidad, la selección de materiales pétreos con finalidad constructiva ha estado basada convencionalmente en su rendimiento en el pasado y en los resultados de pruebas de ensayo normalizadas (Bell, 1993). En el caso de la evaluación de tratamientos de conservación aplicados, la lentitud de los procesos de alteración hace que en la mayoría de los casos, no exista la adecuada información sobre el comportamiento de los productos usados a largo plazo, teniendo que recurrir a los ensayos de envejecimiento acelerado de laboratorio para llegar a la elección de los más óptimos. Antes de ser aplicados los tratamientos de conservación se han de estudiar en el laboratorio, tanto a corto como a largo plazo, para determinar su estabilidad y comportamiento en condiciones ambientales agresivas. A través de estos ensayos de envejecimiento acelerado se pueden determinar por un lado, si la aplicación de productos de conservación produce una ralentización o inhibición del deterioro, conllevando un menor deterioro futuro y, con ello, un aumento de durabilidad de las muestras tratadas o, si por el contrario, el tratamiento aplicado conlleva un deterioro futuro mayor o diferente al sufrido por las muestras sin tratar (Fig. 2). Para ello, se comparan los cambios en las propiedades petrofísicas producidos tras los ensayos de envejecimiento acelerado en las muestras tratadas con muestras control o muestras sin tratar. Esta comparación también permite establecer si compensa aplicar un tratamiento mediante el resultado que se obtiene en el aumento o disminución de durabilidad producido en el sustrato aplicado y el coste que conlleva el tratamiento ya sea económico, de tiempo, dificultad de aplicación, etc. Por otro lado, la realización de ensayos de envejecimiento acelerado permite analizar la estabilidad y la evolución de la acción consolidante o efectividad de los productos aplicados bajo condiciones ambientales agresivas (Fig. 2). El estudio de la estabilidad de los productos aplicados es importante debido a que la efectividad de productos que producen un efecto consolidante similar puede variar con su envejecimiento, así como la temperatura o humedad del ambiente en el que se aplique un mismo consolidante puede suponer un comportamiento distinto bajo condiciones ambientales agresivas o a largo plazo. En este caso, se compara el resultado de los cambios producidos en los sustratos tras su aplicación y un periodo mínimo de curado que puede variar entre 2 y 4 semanas, con los resultados obtenidos tras los ensayos de envejecimiento acelerado a los que se someten las muestras tratadas. Además del estudio de la durabilidad mediante ensayos de laboratorio se han de realizar también estudios bajo condiciones reales in situ. En el caso de condiciones de exposición reales todos los factores de deterioro aparecen conjuntamente, pudiendo dar resultados inesperados comparados con su estudio individual en el laboratorio (Calia et al., 2014).

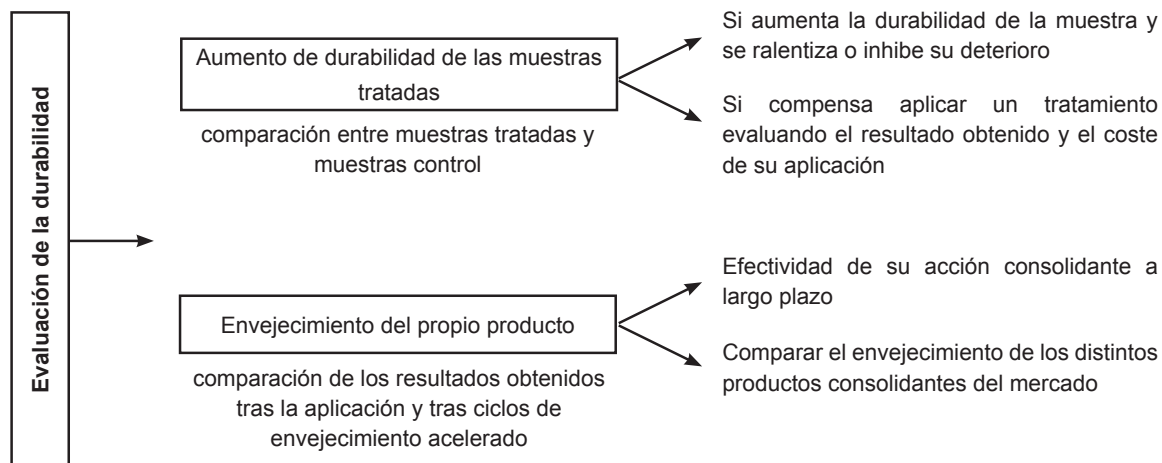


Figura 2. Aspectos estudiados mediante los ensayos de envejecimiento acelerado.

3. Consolidación de materiales pétreos y cerámicos

3.1 Definición y objetivos

Los tratamientos de consolidación tienen como objetivo devolver al objeto o superficie tratada la unidad y cohesión perdida debido a procesos de alteración, ralentizando su deterioro con el fin de incrementar su durabilidad y alargar su conservación. Estos tratamientos persiguen la restitución de la cohesión perdida, superficial y profunda, mediante la aplicación de un producto consolidante que solidifique o reaccione al penetrar en el sistema poroso del sustrato a tratar, restableciendo un nivel de cohesión adecuado a la naturaleza del material degradado y mejorando sus características mecánicas y adhesión de las capas alteradas al sustrato sano (Matteini, 1989/2004; Villegas et al., 2003). La decisión de consolidar, siendo un tratamiento irreversible, se justifica cuando la pérdida de la capa superficial de la piedra provoca la pérdida de su valor histórico y artístico, o cuando la erosión del material pone en peligro la estabilidad estructural global del objeto o conjunto. Es por ello que, entre los diversos tratamientos de conservación de materiales pétreos, la consolidación sea sin duda uno de los más estudiados. Sin embargo, también es el procedimiento que tiene un menor número de resultados positivos y donde continúan existiendo numerosas cuestiones e incertidumbres (Delgado, 2010).

3.2 Características de los tratamientos

Para poder escoger el tratamiento idóneo, en primer lugar es necesario el conocimiento de la composición y el estado de conservación de todos los estratos del material a tratar, desde el sustrato hasta las capas pictóricas que pueda contener para no dañar ningún elemento tratando de conservar otro y, para establecer las necesidades de conservación de cada estrato así como del conjunto (Villegas et al., 2003). En segundo lugar, como se ha comentado previamente, al aplicar un tratamiento de conservación se introduce en el sistema poroso del sustrato un producto que modifica sus propiedades físicas y químicas, y por tanto su comportamiento final. Estas modificaciones tienen que estar controladas y han de conocerse de ante mano (Fort, 1996e).

La elección del tratamiento de conservación más adecuado depende de las características del objeto o sustrato a tratar (patologías, causas de degradación, composición, características petrológicas y petrofísicas, etc.), de las características del producto (composición, solvente, efectividad, estabilidad, etc.) y de las características de su aplicación (precio, toxicidad, método de aplicación, cantidad de producto aplicado, condiciones ambientales de exposición, etc.).

- Características a destacar del sustrato

Además de la composición, que puede favorecer la interacción y compatibilidad de un sustrato con un determinado consolidante, cabe destacar la influencia de la porosidad de los sustratos, bien en la distribución del producto aplicado, bien en la cantidad de producto absorbido o bien porque favorece la volatilidad del disolvente. Los materiales pétreos son más o menos heterogéneos, produciendo de

por sí diferencias en la distribución del producto aplicado (Villegas et al., 2003). Según Delgado (2010) existen pocas posibilidades de poder consolidar sustratos con una porosidad inferior al 15% debido a que su absorción es extremadamente baja. Además, los restos que puedan quedar en superficie tienen una alta probabilidad de desprenderse rápido debido a una pobre penetración y agarre en el sustrato. Por otro lado, las piedras muy porosas absorben mucha cantidad de producto, pero aun así su consolidación no es total (Ferreira & Delgado, 2008). Además de la porosidad se ha de tener en cuenta también la distribución del tamaño de poros, ya que el tamaño de los poros determinará el flujo en el sistema poroso del producto líquido aplicado.

- Características a destacar de los productos consolidantes

Para obtener una impregnación eficaz y homogénea es necesario trabajar con compuestos líquidos con una baja tensión superficial y viscosidad, que permitan que los líquidos aplicados mojen fácilmente las superficies minerales, invadan la red intergranular de la piedra y proporcionen una difusión homogénea por capilaridad en el interior del material a tratar (Matteini 1989/2004; Scherer & Wheeler, 2009). La viscosidad además de estar relacionada con la temperatura (pequeños incrementos de la temperatura pueden producir fuertes disminuciones de la viscosidad) está relacionada con la concentración de la disolución. Cuanto mayor sea esta, mayor será su viscosidad por lo que, en los tratamientos de consolidación se tiende a trabajar con bajas concentraciones. De hecho, como norma general se aconseja realizar varias aplicaciones con disoluciones o dispersiones menos concentradas que una aplicación con productos más concentrados. De la dimensión de las partículas elementales de la disolución o emulsión consolidante también depende su viscosidad. Si las partículas son grandes pueden constituir un obstáculo para la penetración del producto en el sistema poroso del sustrato. Por ello, es preferible el empleo de monómeros y el uso de consolidantes basados en nanopartículas.

El producto consolidante se ha de distribuir en todo el espesor del sustrato mediante una impregnación lo más homogénea posible. De esta manera se ha de evitar que el consolidante actúe solo en los primeros centímetros del material, restableciendo la cohesión solo en la parte más externa del sustrato y modificando solo parcialmente sus propiedades petrofísicas en determinadas zonas, dando lugar a tensiones localizadas y a acumulaciones de agua en el interfaz de ambas zonas produciendo futuros deterioros. Por otro lado, un comportamiento diferencial y futuras degradaciones también puede producirse si se aplican productos que provoquen cambios petrofísicos excesivos en el sustrato.

Otro aspecto clave a tener en cuenta es la volatilidad (capacidad de pasar a estado vapor a temperatura ambiente) del disolvente del producto utilizado. La volatilidad depende de factores intrínsecos al disolvente y factores extrínsecos que dependen de las condiciones externas. El disolvente utilizado no ha de ser demasiado volátil, ya que con la evaporación absorbería calor, enfriando la superficie y provocando la condensación de humedad en la capa superficial, generando a su vez el empañamiento de la superficie con un efecto de opacidad o pasmado. En el caso de las nanopartículas además, una rápida evaporación del disolvente implica un re-transporte de las mismas a la superficie debido a que estas no han tenido el tiempo suficiente para fijarse en el sustrato tratado dando lugar a velos blanquecinos (IBZ-Salzchemie GmbH & Co.KG). De entre los disolventes más utilizados en los productos de consolidación y tomando como referencia la volatilidad del éter etílico, al que se le asigna un valor unitario y conociendo que cuanto menor es el valor más volátil es el compuesto, el xileno es uno de los disolventes menos volátiles (volatilidad de 9,2), seguido por el alcohol isopropílico (propanol) (volatilidad de 7,7) y en último lugar la acetona (volatilidad de 1,9) a pesar de ser uno de los disolventes más utilizados (Matteini 1989/2004). Entre los factores extrínsecos cabe destacar la temperatura, la ventilación y la humedad relativa ambiental. Mientras que la temperatura, la ventilación y la porosidad del sustrato favorecen la volatilidad del disolvente y reducen el tiempo de secado, una alta humedad relativa ralentiza la volatilidad (Matteini 1989/2004). Así, una elevada humedad relativa ambiental ralentiza la evaporación del disolvente favoreciendo su penetración y una mejor adhesión de las nanopartículas al sustrato.

- Interacción entre los consolidantes y las sales solubles

En muchas de las fichas técnicas de los productos consolidantes se advierte que estos no deben usarse cuando el sustrato contiene sales, y que en caso de contenerlas éstas han de ser eliminadas previamente mediante tratamientos de desalación. Los fabricantes de Nanorestore® advierten de

reacciones adversas al mezclar el producto con sulfatos (que pueden reaccionar con las nanopartículas de hidróxido cálcico produciendo yeso) y sales de magnesio (C.T.S., 2008). En el caso de Nanorestores Plus® se aconseja evaluar previamente a su aplicación la presencia de sulfatos, ya que este podría dificultar la acción consolidante (CSGI, 2015). En el caso de los productos CaLoSiL® se advierte que la presencia de capas densas en la superficie (como costras de yeso) dificultan la penetración del producto (IBZ-Salzchemie GmbH & Co.KG). A pesar de estas advertencias no se especifican los procesos que ocurren en la interacción entre los consolidantes y las sales solubles, por lo que el estudio de su interacción y comportamiento resulta clave para conocer la eficacia y las consecuencias de aplicar estos productos en materiales pétreos patrimoniales para así poder optimizar su uso. Muchos son los casos en los que se aplican tratamientos de consolidación en sustratos contaminados con sales solubles: (i) en primer lugar, cuando se realizan pre-consolidaciones de objetos o superficies de sustratos en muy mal estado de conservación, donde es necesario realizar esta intervención previa a la desalación y limpieza para evitar su deterioro en las siguientes fases. En este caso, el producto aplicado está en contacto directo con un sustrato con un potencial alto contenido de sales; (ii) en segundo lugar, la completa desalación no suele lograrse en profundidad, por lo que es muy común que queden sales solubles en el interior del sistema poroso que vuelvan a moverse hacia el exterior y entren en contacto con los tratamientos aplicados, pudiendo condicionar una mala evolución de los mismos (Villegas et al., 2003). Así, en algunos casos estos pueden ser contraproducentes, aumentando el deterioro del material que se pretendía proteger; (iii) en tercer lugar, especialmente en monumentos en los que debido a su localización existe un contacto con sales solubles, bien por su emplazamiento ambiental (niebla salina, polución, etc.), por ascensión capilar del terreno de asentamiento, por los propios materiales constitutivos del sustrato a tratar o los materiales adyacentes (morteros, reintegraciones, etc.) que contienen sales solubles. En estos casos, es necesario conocer este contenido de sales para determinar el producto más adecuado y en la medida de lo posible, utilizar sistemas eficaces para evitar la ascensión capilar y las variaciones de humedad relativa, bien mediante intervenciones directas o bien mediante sistemas de conservación preventiva.

En los tres casos hay que tener en cuenta la interacción química entre las sales y el producto consolidante, la obstrucción que las sales suponen en el sistema poroso dificultando la penetración de los productos y producción de acumulaciones superficiales, la fragmentación de las capas de producto consolidante generadas debido a la cristalización de sales y las modificaciones en el sistema poroso y propiedades petrofísicas causadas por la aplicación de estos productos. Por todo ello, uno de los requisitos más importantes a la hora de utilizar un producto es que este permita el intercambio de vapor de agua entre el sustrato y el medio, y a su vez, permita también el paso del agua y la humedad para impedir la acumulación de agua y sales en determinadas zonas (Villegas et al., 2003), en especial, en el interfaz entre la zona sin consolidar (zona donde no ha penetrado el consolidante) y la zona superficial consolidada (zona donde sí ha penetrado).

Aunque muy pocos son los estudios que evalúan el efecto de la aplicación de productos consolidantes en sustratos con sales y analicen su comportamiento a largo plazo, Binda & Baroni (1997) concluyen que en estos sustratos ningún consolidante ha resultado del todo exitoso. Silva et al. (1999) desaconsejan el uso de silicatos de etilo en sustratos con sales solubles (sulfato de sodio) debido a su total ineficacia. También concluyen que la sal obstruye los poros reduciendo la porosidad del sustrato y con ello disminuyendo el consumo de producto y su penetración, formando capas superficiales y aglomeraciones en superficie que aumentan las diferencias del comportamiento hídrico entre las zonas consolidadas y las zonas sin consolidar, generando la acumulación de las sales entre ambas zonas. Bläuer & Häfner (1996) concluyen que la eficacia de los consolidantes se ve afectada por la presencia de sales (sulfato cálcico, nitrato sódico y cloruro sódico). Martin & Odinek (1992) determinaron que la velocidad de gelificación de los silicatos de etilo también podría verse afectada por el contenido de sales del sustrato tratado. Frogner & Sjöberg (1996) y Thickett et al. (2000) citados en Wheeler (2005) hallaron que las sales rompen las estructuras creadas por formulaciones tipo OH. Según Chandra (1999), las sales que se encuentran en el interior del sistema poroso no tienen oportunidad de salir debido a las barreras formadas por las películas de polímeros creadas, haciendo que continúen circulando a través de los poros y degradando el sustrato. Además, este deterioro no es detectado visualmente hasta que no se produce la separación de la capa superficial. Costa & Delgado (2008) mostraron la influencia de las sales en el comportamiento del silicato de etilo particularmente cuando

el agua se filtra a través de las zonas consolidadas. Posteriormente Delgado (2010) estudió como las sales no quedan encapsuladas por los consolidantes y por lo tanto, cuando el agua se filtra, las sales se movilizan y reducen la acción consolidante, incluso pudiendo llegar a su completa eliminación. Otra cuestión a tener en cuenta es que las sales higroscópicas según la humedad relativa ambiental y su humedad en equilibrio pueden captar la humedad de la atmósfera y atrapar el agua líquida en la piedra, dando lugar a reacciones heterogéneas en determinados silicatos de etilo (Scherer & Wheeler, 2009). Di Gregorio (2010) estudia los parámetros termo-higrométricos y la presencia de sales en la eficacia de la aplicación de nanopartículas de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ en pinturas murales. De sus estudios se extrae que la influencia de las sales en materiales porosos resulta en la inhibición del proceso de consolidación con excepción de sales higroscópicas (cloruro sódico y nitrato sódico). En altas humedades relativas estas sales absorben humedad por condensación y se hallan en delicuescencia, causando un aumento de la humedad no solo en superficie sino también en el sistema interno que ralentiza el proceso de carbonatación, favoreciendo la formación de una estructura cristalina de carbonato cálcico más regular y compacta. Sin embargo, no se estudia que es lo que sucede cuando esta humedad relativa oscila y las sales cristalizan en el sistema poroso. El sulfato cálcico no obstante, actúa como inhibidor del consolidante debido a su cercana solubilidad al hidróxido cálcico, pudiendo producir una reacción de intercambio de iones entre la sal y el producto consolidante. Sin embargo, la eficiencia de las nanocales en presencia de sales solubles todavía no ha sido estudiada en detalle (Daehne & Herm, 2013).

- Reversibilidad versus compatibilidad

En los años 80 Matteini (1989/2004) ya presentaba como prioritario el concepto de compatibilidad frente al de reversibilidad a la hora de escoger un tratamiento de consolidación. En esa década se constató que algunos polímeros sintéticos utilizados en intervenciones de consolidación treinta años antes no podían ser disueltos en los disolventes originales, siendo por tanto irreversibles y pudiendo además causar daños en el objeto al tratar de proceder a su eliminación. Frente a esa idea de reversibilidad, Matteini reivindicó la condición de compatibilidad entre los distintos materiales empleados en los procesos de consolidación. Esa compatibilidad, que es la idea que rige los tratamientos de hoy en día, va más allá de la naturaleza química de los productos, ya que implica una coincidencia en el comportamiento frente a los agentes externos (parecidos coeficientes de dilatación térmica, sensibilidad a la humedad similar, misma cohesión, etc.). Así, los tratamientos aplicados han de ser compatibles en el aspecto químico (no deben formar compuestos que puedan reaccionar o afectar a la estructura cristalina y deben mantenerse estables a largo plazo), en el aspecto físico (deben mantener unas propiedades petrofísicas lo más similares posibles al material sin tratar) y en el aspecto estético (no deben alterar las características estéticas ni cromáticas tales como aspecto, brillo y color) del sustrato tratado, para mantener el material original y no introducir variables que puedan trastocar el mensaje y la estética que sus autores pretendieron transmitir (Villegas et al, 2003).

- Interacción con futuros estudios y tratamientos posteriores

A la hora de aplicar un producto consolidante también se tienen que tener en cuenta los futuros estudios que se quieren realizar en el material a tratar, para evitar la interacción del producto o tratamiento con su posterior estudio (compositivo, topográfico, etc.). Se ha de contar además no solo con las técnicas actuales, sino también, con poder aplicar futuras técnicas que vayan surgiendo o la aplicación de técnicas de otros campos. Un claro ejemplo son los objetos arqueológicos. En muchos casos cuando estos son extraídos en yacimientos (huesos, sílex, cerámicas...), son tratados previamente a los análisis de los investigadores ya que sobre todo las limpiezas y consolidaciones se realizan habitualmente para conservar los materiales (Font, 2010; López-Polín, 2012). Sin embargo, algunos productos consolidantes (por ejemplo los vinílicos y acrílicos) pueden tener una influencia negativa, produciendo variaciones en la topografía superficial, son fuentes de contaminación en análisis de ADN y afectan negativamente en el estudio de C14 López-Polín (2012). Por otro lado, como expone Brandi (1998), la restauración además de asegurar la subsistencia de la obra en el presente, ha de asegurar también su transmisión al futuro. Por ello, las intervenciones de conservación han de facilitar y no obstaculizar las eventuales intervenciones posteriores. Sin embargo, se plantean los tratamientos para ser aplicados, y así se estudian, sobre sustratos sin ningún tipo de tratamiento de conservación anterior. Muy pocos trabajos se llevan a cabo en el estudio de tratamientos aplicados sobre superficies que previamente fueron

pre-consolidadas. Aunque el concepto de reversibilidad es ampliamente empleado y ha sido estudiado y discutido, muy poco se utiliza el concepto retratabilidad (Doehne & Price, 2010). De ahí por un lado la importancia de archivar, especificar y determinar correctamente todos los tratamientos realizados y productos empleados y también por otro, la importancia de estudiar la interacción física y química entre distintos tratamientos, productos, solventes, etc. Por ejemplo, en el caso de los tratamientos de consolidación, Bläuer & Häfner (1996) y Lukaszewicz (1996) concluyeron que la aplicación de un consolidante puede dificultar mucho las posteriores posibilidades de desalar una superficie u objeto previamente tratado o, el comportamiento hidrofóbico temporal de algunos consolidantes dificulta posteriores tratamientos a base de agua como limpiezas o desalaciones (Scherer & Wheeler, 2009).

- Estabilidad a largo plazo

La recuperación de la cohesión del material además de para devolver la unidad del conjunto, se realiza para ralentizar el deterioro del objeto tratado con el objetivo último de su futura conservación. Por lo tanto, la alteración sufrida debe ser inferior o como mínimo, igual a la de objetos sin tratar. Por ello, un tratamiento no puede ser perjudicial ni acelerar la degradación de los objetos tratados a largo plazo, convirtiendo a los tratamientos aplicados en futuras causas de deterioro (Fort, 1996d).

3.3 Productos consolidantes

Muchos han sido los productos propuestos y aplicados como consolidantes, desde los compuestos de origen natural, tales como aceite de linaza y el jugo de cactus, a los polímeros sintéticos del siglo XX, siendo seleccionados más por razones de disponibilidad que por otras cualidades prefijadas (Doehne & Price, 2010). Ya desde el siglo XIX en las publicaciones y patentes para la conservación de piedra se mencionan silicatos solubles (en 1855), agua de cal e hidróxido de bario (en 1856), algunas resinas orgánicas (en 1857), soluciones jabonosas (en 1861), soluciones de ceras (en 1861) y fluorosilicatos (en 1878) (Riederer, 1988).

3.3.1 Productos orgánicos

Se han utilizado numerosos productos orgánicos con acción consolidantes, tales como ceras, polímeros acrílicos, resinas epoxi, resinas vinílicas, poliuretanos, nylon, etc. Sin embargo, los más utilizados hoy en día son las resinas acrílicas.

- Resinas acrílicas

El objetivo con el que se aplican este tipo de productos es consolidar la piedra para cementar los granos que han quedado disgregados e impermeabilizarla para protegerla de ataques físico-químicos posteriores. Las resinas acrílicas son polímeros sintéticos de composición orgánica y acción consolidante e hidrofugante (Lazzari & Chiantore, 2000; Villegas et al., 2003; Bugani, 2007). Sin embargo, esta hidrorrepelencia es temporal (C.T.S, 2006) y además, se modifica progresivamente por el proceso de envejecimiento que afecta a todos los materiales orgánicos (Torraca, 2009). Entre los distintos productos comerciales, el más usado por conservadores y restauradores continua siendo el Paraloid® B72.

Los polímeros acrílicos formados a partir de los monómeros más comúnmente utilizados son los derivados de ácidos metacrílico y acrílico dando lugar a polimetacrilatos o poliacrilatos. Son los más usados debido a su buena adhesión y la facilidad y rapidez con la que forman películas sobre el sustrato (Carretti & Dei, 2004). La resina acrílica más utilizada en conservación hoy en día es la formada por un copolímero prepolimerizado (mezcla de dos o más monómeros diferentes capaces de polimerizar). La copolimerización permite la producción de materiales con propiedades muy diferentes a las propiedades de los monómeros. La adición de acrilato de etilo a metacrilato de metilo por ejemplo, puede incrementar la dureza y mejorar la estabilidad a la intemperie (Koestler & Santoro, 1988). También se han empleado en combinación con compuestos organosilícicos, dando lugar a polímeros acril-silicónicos, como el llamado Coctel de Boloña (BC) utilizando la mezcla de acrílicos (Paraloid® B72) con alcoxisilanos (MTMOS) y aprovechando las propiedades adhesivas de la resina que los alcoxisilanos no tienen, mientras que estos son capaces de producir una consolidación más profunda (Doehne & Price, 2010). Sin embargo, este método consistente en dos fases, cada una rica en uno de los compuestos, resulta en una pobre compatibilidad entre ambas y en un comportamiento químico distinto durante su envejecimiento, siendo además difícil de eliminar (Favaro et al., 2006).

Durante la década de 1930 los polímeros acrílicos comenzaron a estar comercialmente disponibles y desde entonces fueron considerados materiales protectores para su uso en conservación, ya que se pensaba que podrían cumplir todos los requisitos, como ser fáciles de eliminar, transparentes o fáciles de aplicar en finas capas. Así, reemplazaron en la mayoría de los casos a los materiales tradicionalmente empleados, como resinas naturales y ceras (González & Leal, 2008). Las pruebas de la estabilidad y envejecimiento de estos polímeros no comenzaron hasta 1950 (Bracci & Melo, 2003). Fue Feller (1994) quien dividió los productos empleados en conservación en tres grupos dependiendo de su estabilidad fotoquímica (clase A, B y C). Este consideró el Paraloid® B72 dentro de la clase A: materiales de calidad “excelente” adecuados para su uso en la práctica de la conservación, considerando que podrían mantener un comportamiento adecuado al menos durante 100 años (Feller, 1978).

Características diferentes al sustrato

Estos productos suelen entrar en fuerte conflicto con el sustrato mismo, ya que tanto su naturaleza como su comportamiento frente a los agentes ambientales suelen ser demasiado diferentes (Matteini, 1989/2004). Su coeficiente de expansión térmica es superior a la piedra pudiendo generar tensiones entre el consolidante y el sustrato al variar la temperatura (Villegas et al., 2003). El producto sella la superficie ocluyendo los poros y reduciendo la superficie específica (Barajas et al., 2010). En el estudio llevado a cabo por Carretii & Dei (2004) en morteros aéreos simulando pinturas murales también hallan un aumento de la hidrorrepelencia del sustrato y disminución de la permeabilidad al vapor de agua (efectos no recomendados para la conservación de pinturas murales) producidos por la propia naturaleza de los productos y por la oclusión de los poros debido a la formación de una capa homogénea que altera drásticamente la morfología de la superficie de la matriz porosa. Sus resultados muestran como las propiedades físico estructurales del sustrato se ven fuertemente afectadas por la presencia de los copolímeros produciendo cambios drástico del comportamiento fisicoquímico de la interfaz entre el sustrato y el medio ambiente. Tanto es así que eliminar estas resinas es uno de los objetivos de la conservación científica recomendando evitar estos productos cuando no sea estrictamente necesario. Además este tipo de productos tienen el inconveniente general de los barnices sintéticos que es su tendencia a desarrollar efectos estáticos ya que al no ser conductoras de electricidad tienden a acumular polvo (Grupo Español de Conservación).

Deterioro

Lazzari & Ciantore (2000) estudiaron el deterioro térmico de distintas resinas acrílicas, entre ellas el Paraloid® B72. Estos autores concluyeron que en el caso del deterioro térmico de este producto ocurre una descomposición limitada de ésteres y apenas se producen cambios moleculares visibles, debido a que al contener grupos alquilo cortos prevalecen las escisiones de cadena sobre la reticulación y no se forman fracciones insolubles. Posteriormente Chiantore & Lazzari (2001) estudiaron la estabilidad foto oxidativa de resinas acrílicas (entre ellas el Paraloid® B72) analizando los cambios estructurales y moleculares ocurridos bajo condiciones de radiación solar artificial. Concluyeron que la eficacia a largo plazo de las resinas está influenciada principalmente por la acción directa de la luz solar, que promueve las reacciones de oxidación y cuyos efectos pueden aumentar con la temperatura, humedad y especialmente, con la presencia de contaminantes atmosféricos. Concluyeron también que la estabilidad del polímero está fuertemente influenciada por la presencia de largos grupos de esterres, como los butilo o isobutilo cuya oxidación se favorece por la presencia de átomos de hidrógeno lábiles, experimentando una rápida y extensa reticulación (reacción química por la que los polímeros se unen en cadenas tridimensionales formando una especie de red), fragmentación y consecuente pérdida de peso. Sin embargo, las resinas que sólo contienen grupos esterres cortos etílicos o metílicos muestran una buena estabilidad hacia la oxidación, alcanzando un equilibrio entre las reacciones de escisión y el acoplamiento macromolecular, permitiéndoles mantener sus características moleculares durante el envejecimiento. En el caso del Paraloid® B72, la foto-oxidación por encima de 2500 h ocurre sin la formación de fracciones insolubles y sin producir craquelado del producto, teniendo por tanto una buena estabilidad a la oxidación. Este resultado difiere de otro estudio en el que se analizó el comportamiento del Paraloid® B72 irradiado con luz ultravioleta, donde sí se observó un rápido amarilleamiento (Melo et al., 1999) También en el estudio llevado a cabo por González & Leal (2008) se analizó el comportamiento de distintos consolidantes de metales sometidos a ensayos

de envejecimiento de radiación y ciclos de humedad y temperatura y se concluyó que el Paraloid® B72 era el consolidante más idóneo debido a que no presentaba cambios bruscos de color (excepto amarilleamiento) y buena estabilidad a la oxidación. Bracci & Melo (2003) estudiaron el envejecimiento del Paraloid® B72 y otras macromoléculas usadas en conservación de forma artificial con lámparas de xenón y al aire libre, con el objetivo de correlacionar los resultados del envejecimiento artificial con situaciones reales. Entre sus resultados concluyeron que bajo el envejecimiento acelerado de 500 h en la cámara de radiación xenón, las modificaciones en la estructura del polímero debido a la alteración química no eran suficientes para provocar una disminución en la eficacia hidrorrepelente del producto. Sin embargo, en el deterioro sufrido al aire libre, pese a los cambios similares de peso molecular, sí se observó una pérdida de la capacidad hidrorrepelente, además de sufrir descomposición química que conduzca principalmente a la formación de especies oxidadas que, a menudo, producen coloración amarillenta de la superficie de las piedras tratadas. Esto significa que más allá del factor de la radiación existen otros factores externos, tales como la lluvia, las tensiones térmicas o los microorganismos, que influyen en el envejecimiento físico del producto (Melo et al., 1999). Sawicki & Thomas (2011) estudiaron el envejecimiento de Paraloid® B72 en superficies con pigmentos dorados expuestas a luz solar directa, determinando que los cambios de humedad, temperatura y radiación ultravioleta (UV) causan la re-cristalización de la capa protectora y son responsables del aumento de la opacidad y oscurecimiento de la capa consolidante, demostrando que es el material adecuado para el tratamiento de zonas expuestas a estrés ambiental.

Los productos orgánicos también son sensibles al biodeterioro. Este depende de la propia biorreceptibilidad de material polimérico, la presencia de población microbiana y las condiciones ambientales que fomentan el crecimiento biológico (Gu, 2003), así como de la presencia de aditivos, tales como plastificantes, lubricantes o estabilizadores de la luz, muchos de los cuales pueden servir como nutrientes para el crecimiento de microorganismos (Koestler & Santoro, 1988). Los polímeros son sustratos potenciales para la proliferación de microorganismos heterótrofos, incluyendo bacterias y hongos, y su biodegradabilidad depende de su peso molecular cristalinidad y formas físicas. En general, un aumento en el peso molecular resulta en un descenso del deterioro del polímero por microorganismos, mientras que los monómeros, dímeros y oligómeros de unidades de repetición de un polímero son más fácilmente degradados y mineralizados (Gu, 2003). La biorreceptibilidad también depende del estado de conservación del producto, ya que una resina deteriorada puede ser diferente a una recién aplicada (Cappitelli & Sorlini, 2008). Los deterioros que se pueden causar en los polímeros sintéticos son la generación de películas biológicas que enmascaran la superficie, aumento de la lixiviación de los aditivos y monómeros que utilizan como nutrientes, producción de metabolitos, degradación física, acumulación de agua o la secreción de pigmentos (Steinbuechel & Flemming, 1998). Además, algunos autores han puesto de relieve que los tratamientos pueden servir como una fuente de energía para los microorganismos (Koestler & Santoro, 1988; Cappitelli & Sordini, 2008; Doehne & Price, 2010)

En cuanto a su resistencia a la cristalización de sales, en el estudio llevado a cabo en cerámicas usadas en edificios históricos por Cultrone & Madkour (2013), tras la aplicación de Paraloid® B72 fueron sometidas a ciclos de cristalización de sales. Sus resultados mostraron ser muy deficientes debido a que las muestras se deterioraron en mayor medida que las muestras sin tratar, siendo la pérdida de peso sufrida más alta. Favaro et al. (2006) evaluaron el rendimiento de polímeros acrílicos utilizados con mayor frecuencia por conservadores (entre ellos el Paraloid® B72), sometiéndolos a envejecimiento (UV/ visible y soluciones salinas), simulando las condiciones exteriores de piedras tratadas con estos productos. Concluyeron que todos los polímeros sufrieron modificaciones irreversibles, como la reducción de sus propiedades consolidantes, cambios de color y, sobre todo, la imposibilidad de su completa eliminación. Estas modificaciones resultan en la formación de nuevos productos y/o en fenómenos irreversibles, tales como la formación de estructuras reticuladas, que determinan la reducción de la fracción soluble, lo que limita la capacidad de eliminación de los polímeros de las superficies tratadas.

3.3.2 Productos organosilícicos

Los consolidantes más utilizados en materiales pétreos en los últimos treinta años han sido sin duda los alcoxisilanos (se hace referencia en la literatura como silanos, ésteres de silicona, ésteres de ácido

silícico, orto silicatos o silicatos de alquilo), siendo los tetraetoxisilanos el tipo más frecuentemente usado por los restauradores, también conocidos como tetraetil éster de ácido silícico, tetraethylortosilicato y sobre todo, conocidos como silicatos de etilo o TEOS (tetraetoxisilanos parcialmente polimerizados). Aunque también se utilizan otros principios activos como los metiltrimetoxisilanos (MTMOS) o los metiltriortosilanos (MTEOS) (Wheeler, 2005). Como ejemplo de su extendido uso, en 1988 Rieder define los silicatos de etilo como “productos que han probado tener una extrema importancia para el tratamiento de areniscas, donde penetran sin ninguna dificultad hasta una profundidad de 10 cm y donde tienen un efectividad de más de 20 años”. Las formulaciones poco han cambiado durante los últimos treinta años, y el tetraetoxisilano parcialmente polimerizado que Hoffmann (1861) sugirió sigue siendo la base de la mayoría productos comerciales actuales (Wheeler, 2005). Sin embargo, en algunos de los productos más usados, como SILRES® BS OH 100 comercializado en EE.UU o como Conservare® OH 100 (Prosoco) que se trata de una evolución del producto Wacker OH (fabricado por Wacker Silicones) y Tegovakon® V100 (antiguamente Goldschmidt, empresa ahora gestionada por Evonik Industries), los disolventes orgánicos han sido eliminados de las formulaciones. Esto ha generado productos libres de disolvente de un solo componente consistente en TEOS parcialmente polimerizados y un catalizador de dilaurato de dibutilestano (DBTDL) para acelerar la hidrólisis. La polimerización parcial y la falta de disolventes añadidos ayudan a reducir el porcentaje de los compuestos orgánicos volátiles en las formulaciones. En estos productos el componente volátil es el etanol procedente de la hidrólisis y condensación del silicato de etilo y, en los procedimientos típicos de ensayo VOC, este comprende aproximadamente el 40% v/v (Scherer & Wheeler, 2009). Otros productos continúan empleando disolventes orgánicos con el fin de aumentar su penetración como el Estel 1000 (CTS) o el RC70 (Bluestar siliconas) (Pinho, 2013).

Estos productos se aplican en estado líquido y su acción consolidante se consigue mediante la formación de una estructura reticular semejante a la de la sílice (sílice amorfa y microporosa) en el interior de la estructura porosa del sustrato tratado. Su proceso puede dividirse en dos fases:

- 1) Hidrólisis de los grupos etoxi para formar grupos silanol (que son inestables). Durante este proceso se libera etanol que evapora sin dejar residuos
- 2) Condensación de los grupos silanol a través de un proceso sol-gel para generar la red polimérica de sílice en la estructura porosa que consolida la estructura disgregada. Estos grupos condensan entre sí, con otros monómeros y oligómeros de silicio presentes en el líquido y con grupos hidroxilo (-OH). Esta segunda fase implica que el TEOS puede formar enlaces químicos con los sustratos que contengan grupos hidroxilo (como los silicatos que incluso pueden ser nominalmente anhídros (Mosquera, 2013).

Aunque tienen algunas ventajas sobre los productos consolidantes orgánicos, tales como su baja viscosidad, que facilita su penetración en el sistema poroso, la capacidad de formar enlaces siloxano (Si-O-Si) relativamente fuertes y poseen estabilidad química, térmica y oxidativa, y su resistencia a la escisión por radiación ultravioleta, siendo estables a luz (lo que los hace más adecuados para su uso a la intemperie que las resinas orgánicas), también tienen aspectos negativos (Scherer & Wheeler, 2009). Entre ellos cabe destacar, la reducción de su eficacia sobre sustratos calcáreos en comparación con los sustratos silíceos, el comportamiento hidrófobo temporal y su tendencia a la fracturación.

- Reducción de eficacia en sustratos calcáreos

Como se ha explicado anteriormente, una de las ventajas de estos productos es que forman enlaces químicos con los sustratos que contengan grupos hidroxilo, como los silicatos presentes en sustratos silíceos. Sin embargo, no generan enlaces con sustratos calcáreos (Wheeler, 2005), por lo que se tienen poca compatibilidad química con este tipo de sustratos aunque, a pesar de ello, su aplicación también se ha extendido a este tipo de materiales. Sin estos grupos presentes en el sustrato, que permitan reacciones de condensación, el vínculo del consolidante con el sustrato será principalmente físico, siendo más débil que aquel sustrato en el que también se hayan formado enlaces químicos con la superficie (Scherer & Wheeler, 2009), aunque aún pueda proporcionar resistencia (Doehne & Price, 2010). Dos han sido los enfoques más desarrollados para solucionar el problema: (i) Weiss et al. (2000) lo abordan mediante un pre-tratamiento para alterar químicamente la superficie de la mineral, creando superficies ricas en hidroxilo mediante la reacción de calcita con tartrato ácido de amonio, conocido comercialmente como HCT. El tartrato de calcio formado puede condensar con los alcoxisilanos para

crear enlaces Si-O-C uniendo el gel a la calcita. Posteriormente se ha aplica tartrato de amonio (AMT) en vez de ácido tartárico por razones de ética de la conservación (Briffa, 2012); (ii) otro enfoque es emplear agentes de acoplamiento, como aditivos que contengan un grupo de anclaje que se una al mineral y en el otro extremo un silanol que se acople al consolidante (Scherer & Wheeler, 2009). Aunque varios han sido los agentes de acoplamiento químicos probados con el objetivo de mejorar la unión entre consolidantes de silicato de etilo y piedras carbonáticas, ninguno se ha utilizados con frecuencia (Naidu et al., 2015)

- Comportamiento hidrófobo temporal

Tras la aplicación de silicatos de etilo se suele producir una reducción en la absorción de agua en el sustrato. Esta es debida a la reducción y oclusión de la porosidad y a la hidrofobicidad temporal por efecto de grupos etoxi, que permanecen en la piedra hasta que se completan las reacciones de curado (Scherer & Wheeler, 2009). El tiempo de este comportamiento hidrófobo varía según los autores e investigaciones, así como con los productos comerciales aplicados y los sustratos tratados. La hidrofobicidad se ha observado hasta los 28 días de curado (Durnan, 2006), cinco semanas (Grissom et al., 1999), tres semanas (Lazzarini & Tabasso, 1986), un mes (De Witte, 1985), dos meses (Thorn, 2011) y varios meses (Wheeler, 2005; Scherer & Wheeler, 2009; Naidu 2015). Sin embargo, en la ficha técnica del producto Tegovakon® V100 (Evonik, 2009) se especifica que se pueden añadir tratamientos posteriores basados en agua a partir de un mes de su aplicación, suponiendo por tanto, que a partir de este tiempo el producto ha de haber perdido su comportamiento hidrófobo. Naidu et al. (2015) han estudiado la aplicación de una mezcla de etanol y agua posterior a la aplicación del producto (Conservare® OH) para acelerar su curado, acelerando la hidrólisis y mejorando las propiedades hidrófilas de la piedra para su aplicación en campo. El comportamiento hidrófobo dificulta llevar a cabo tratamientos posteriores relacionados con el agua, tales como limpiezas, reparación de morteros o tratamientos de desalación. También puede tener resultados indeseables en situaciones donde la piedra tenga un suministro de agua por detrás de la superficie consolidada, quedando esta atrapada y acumulada tras la capa de consolidante. Además, en el caso de que el agua pueda contener sales solubles, estas pueden cristalizar en el interfaz de la zona hidrófoba causando deterioros (Scherer & Wheeler, 2009).

- Tendencia a la fracturación

Estos productos suelen formar un gel microporoso y denso que tiende a fragmentarse y agrietarse debido a que durante el secado, el gel soporta la presión capilar dentro de los poros de la piedra. Si esta presión es elevada (es inversamente proporcional al tamaños de los poros) el gel se fractura (Mosquera et al., 2008). Cuanto mayor es el grosor de la película de consolidante sobre el sustrato más fácil es que esta se fracture, por lo que se debe evitar la acumulación de producto. Además las grietas tienden a propagarse a través de toda la película y generan una porosidad aleatoria adicional (Scherer & Wheeler, 2009). En el mercado existen ya productos comerciales con componentes añadidos para reducir el craquelado (Rodrigues da Costa & Delgado, 2011).

3.3.3 Productos inorgánicos

A lo largo siglo XIX y la primera mitad del siglo XX los consolidantes inorgánicos fueron ampliamente utilizados. Estos productos desarrollan una nueva fase mineral en el interior del sistema poroso similar a la composición de la piedra original (Koestler & Santoro, 1988). Aunque sus ventajas son la duración y la inercia frente a la radiación ultravioleta (UV) (Villegas et al., 2003), presentan numerosos inconvenientes, tales como su tendencia a producir costras duras y poco profundas, su poca capacidad de penetración, características mecánicas inferiores, la posibilidad de producir sales solubles como un subproducto de sus reacciones, crecimiento de cristales que pueden generar tensiones en el interior de los poros, su menor elasticidad, cambios cromáticos y la escasa capacidad de unión con el sustrato (Warnes, 1926; Torraca, 1976; Villegas et al., 2003; Daniele et al., 2008). Por todo ello, fueron sustituidos generalmente por polímeros sintéticos (Koestler & Santoro, 1988). De entre los distintos productos utilizados como consolidantes inorgánicos cabe destacar el empleo de diferentes tipos de silicofluoruros, que contienen magnesio, zinc o aluminio, también se han empleado los hidróxidos de bario (Hansen et al., 2003), de estroncio (Koestler & Santoro, 1988), el oxalato de amonio como tratamiento protector (Pinna et al.,

2011) y el hidróxido cálcico (uno de los más usados). Entre los productos consolidantes inorgánicos más frecuentemente utilizados o estudiados recientemente se encuentran los alcóxidos de calcio (Favaro et al., 2008). También se ha evaluado la formación de hidroxiapatito (HAP) debido a la reacción entre una solución acuosa de hidrógenofosfato de diamonio (DAP) y la calcita del sustrato, obteniendo buenos resultados en rocas calizas y calcarenitas (Sassoni et al., 2013; Graziani et al., 2015; Naidu et al., 2015). Este método ha sido recientemente evaluado también añadiendo trihidrato de oxalato de calcio (caoxita) con buenos resultados en calizas (Rodica-Mariana et al., 2015).

- Hidróxido cálcico

El hidróxido cálcico (Ca(OH)_2) es conocido desde tiempos históricos por ser uno de los productos más compatibles para llevar a cabo la consolidación de materiales calcáreos en esculturas de piedra, monumentos, o pinturas murales (Ashurst & Dimes 1990). Las lechadas de cal se emplean desde la antigüedad por su efecto aglutinante al endurecer al aire por carbonatación. Estas se aplicaban para la preparación de paredes donde la sílice y la calcita eran los componentes principales del sustrato para la aplicación de pinturas (Hernanz et al., 2008). Así, la solución saturada de Ca(OH)_2 en agua (a menudo referida como "agua de cal") fue uno de los primeros tratamientos para materiales de construcción y fue bien documentado en la literatura clásica (Hansen et al., 2003). Cuando el Ca(OH)_2 se expone al dióxido de carbono atmosférico (CO_2) bajo condiciones de humedad, reacciona y se convierte en carbonato cálcico (CaCO_3) liberando agua como resultado del proceso de carbonatación. Esta reacción ocurre en procesos de biomineralización (Suchanek & Yoshimura, 1998 & Obst et al., 2009), en cemento y morteros (Ho & Lewis, 1987, Sanchez-Moral et al., 2004; Cultrone et al., 2005), o como producto ligante para mejorar la cohesión de materiales calcáreos altamente porosos (Doehne & Price, 2010; López-Arce et al., 2010). Sin embargo, este método tradicional posee ciertos inconvenientes que han limitado su uso en la restauración, como la limitada solubilidad del Ca(OH)_2 en agua, dando lugar a la necesidad de numerosas aplicaciones, riesgos asociados al empleo de agua como disoluciones de componentes o movilización y cristalización de sales, corrosión de elementos metálicos o proliferación de microorganismos. También tiene una escasa penetración en el sistema poroso, puede generar un velo blanquecino debido a la acumulación de producto en la superficie, producir cambios cromáticos así como el pH alcalino de la solución puede afectar a pigmentos sensibles además de llegar a producir una incompleta conversión a CaCO_3 .

- Biomineralización

Un nuevo enfoque para desarrollar tratamientos de conservación basados en el uso de compuestos inorgánicos es estimular el crecimiento de nuevos cristales de calcita en el interior del sistema poroso de los sustratos usando mecanismos de biomineralización (Tiano, 1998). Es un tratamiento novel y compatible con el medio ambiente para la conservación de piedra ornamental deteriorada que solventa los problemas de incompatibilidad, toxicidad y envejecimiento a largo plazo de los productos consolidantes (en especial los productos orgánicos y alcoxisilanos) explotando la capacidad de ciertas bacterias no patógenas. En piedra ornamental las bacterias se han utilizado para su protección mediante depósitos microbianos carbonáticos (biodeposición), así como para la generación de materiales aglutinantes como morteros biológicos (biocementación), con el objetivo de remediar grietas en materiales de construcción o mejorar la resistencia o la curación de materiales cementantes (De Muynck, 2010). Además, este sistema también ha sido empleado para morteros y enlucidos de yeso (Jroundi et al., 2014). Tras la primera patente que utilizaba la precipitación microbiana de carbonatos en los años 90, llamada *Calcite Bioconcept Technique* (Adolphe et al., 1990), diferentes enfoques, cepas de bacterias y métodos han sido estudiados para resolver las limitaciones de la técnica, tales como el fino espesor del biocemento o la formación de capas superficiales a partir de restos microbianos (Rodríguez Navarro et al., 2003). Mientras que algunos autores han investigado el uso de diferentes microorganismos o suministros metabólicos (Dick et al., 2006; De Muynck 2008a y 2008b; Rodríguez-Navarro et al., 2003), otros han estudiado la aplicación de moléculas con matriz orgánica (Tiano et al., 1999) o la producción de carbonato mediante la adición de nutrientes o medios de cultivo para activar bacterias contenidas en la comunidad microbiana de la propia piedra capaces de inducir la precipitación (Jimez-Lopez et al., 2007; Gonzalez-Muñoz et al., 2008). Por otra parte, las bacterias utilizadas en tratamientos de desalación para la eliminación de sulfatos producen la conversión del yeso en calcita (Heselmeyer

et al., 1991; Ranalli et al., 1997; Cappitelli et al., 2006). Al igual que en el caso de las nanopartículas de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, donde los polimorfos obtenidos varían según las condiciones de humedad relativa, los polimorfos obtenidos varían según la mineralogía del sustrato donde se aplican. Los sustratos calcícos ofrecen una mayor afinidad para la fijación bacteriana que los sustratos silíceos, fomentando así el crecimiento bacteriano y la actividad metabólica, lo que resulta en una mayor producción de cemento de carbonato de calcio. La calcita bacteriana crece de forma más coherente sobre el sustrato calcílico y es por tanto, química y mecánicamente más estable que la vaterita metaestable que se forma sobre el sustrato silíceo (Rodríguez-Navarro et al., 2012). También se han realizado estudios mezclando la biodeposición con nanopartículas inorgánicas. De Muynck (2014) ha llevado a cabo estudios tanto en laboratorio como in situ, en los que ha reemplazado parte del precursor carbonático del tratamiento de biodeposición basados en hidrólisis de la urea de la bacteria *B. sphaericus* (aplicado conjuntamente en un solo paso) mediante nanopartículas de SiO_2 , con el objetivo de reducir la formación de sales solubles como subproductos, elevar el rendimiento de los tratamientos y hacerlos económicamente viables. Además de la efectividad consolidante de los productos también es importante tener en cuenta otros parámetros que determinan su viabilidad de aplicación in situ por los restauradores o en laboratorios de restauración, como la facilidad de aplicación, el tiempo requerido o su coste.

A pesar de las altas expectativas y los resultados alentadores obtenidos en los ensayos de laboratorio, la biodeposición apenas ha sido aplicada en la práctica. El bajo rendimiento de consolidación junto con los elevados costes de producción y aplicación y la dificultad de encontrar los tratamientos de biodeposición en el mercado son según De Muynck (2014) las razones de la limitada extensión de esta tecnología. Estas razones son también las argumentadas por Becerra (2015) que añade además, la necesidad de externalizar los trabajos de aplicación que pueden suponer un sobrecoste en el presupuesto de restauración.

3.4. Métodos de aplicación

Uno de los aspectos más importantes a tener en cuenta en la efectividad de un tratamiento consolidante es el método de aplicación empleado, debido a que es uno de los condicionantes de la cantidad de producto absorbido y su profundidad de penetración. En las zonas donde el producto no penetra, el consolidante no producirá ningún efecto. Además, un mismo consolidante puede mostrar diferente eficacia según el método de aplicación empleado (Ferreira & Delgado, 2012). También el método de aplicación puede modificar la superficie tratada. En la revisión llevada a cabo por López-Polín (2012) se estudia la influencia del método de aplicación en la superficie de huesos fosilizados analizando los distintos resultados en estudios llevados a cabo aplicando solventes (alcohol, acetona y tolueno) a pincel (Fernández-Jalvo & Marín, 2008) o mediante inmersión (Matienzo & Snow, 1986). Queda por determinar si estos cambios, como la autora comenta, se deben a distintos comportamientos de los solventes según el método de aplicación o a la abrasión causada por las herramientas usadas según el método (pincel, algodón, etc.). Los métodos de aplicación de productos consolidantes más frecuentemente empleados por los restauradores son: brocha o pincel, spray o nebulizador, goteo, inmersión total y capilaridad. Otros métodos menos empleados son los apósitos o papetas y la aplicación mediante un sistema de vacío.

La brocha o pincel es el método más empleado tanto en objetos arqueológicos como en monumentos. Sin embargo, se ha de tener en cuenta que es necesaria una capa superficial muy consistente para no dañar el sustrato en su aplicación. En el caso de aplicarse en superficies muy deterioradas se puede utilizar un papel Japón entre el sustrato y el pincel para evitar la pérdida de partículas de la superficie (Villegas et al., 2003). Aunque en las fichas técnicas de los productos consolidantes normalmente se aconseja aplicar producto hasta la saturación de la superficie a tratar, esto no suele realizarse debido al coste y a la complejidad de la aplicación de los productos in situ. También suele recomendarse la aplicación de capas sucesivas de producto cuando sea necesario. En cuanto al número de aplicaciones necesarias Franzoni (2015) estudia si el incremento del número de aplicaciones (brochazos) resulta en una penetración más profunda y una mejora más elevada de las propiedades mecánicas, o por el contrario provoca la saturación de la superficie. Para ello, emplea silicato de etilo aplicado a pincel mediante 5 o 10 aplicaciones sobre una caliza muy porosa (porosidad del 40%). Sus resultados muestran que un incremento en el número de aplicaciones (de 5 a 10) aumenta las propiedades mecánicas y produce una mayor penetración pero no de forma proporcional. También en el trabajo llevado a

cabo por Natali et al. (2014) en el que se aplicaron nanopartículas de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ en pinturas murales, la recuperación de las propiedades mecánicas no fue gradual con respecto al número de aplicaciones, manteniéndose casi sin cambios durante cinco o seis aplicaciones comenzando a incrementar en las sucesivas. En el estudio de Ferreira & Delgado (2008) en el que evalúan la influencia del método de aplicación en la cantidad de producto absorbido, se concluye que las primeras aplicaciones juegan un papel decisivo en el resultado final, mientras que este papel se reduce rápidamente en las siguientes aplicaciones. Sus resultados también confirman la incapacidad de añadir en una segunda aplicación una cantidad similar de producto a la que se consume durante la primera.

El método de goteo es el más empleado en objetos arqueológicos y esculturas de pequeño tamaño, sobre todo en objetos en mal estado de conservación, por la facilidad de aplicarlo de manera vertical sin manipular las superficies. Sin embargo, es un método muy complejo de aplicar en monumentos y objetos de gran tamaño. Como sustituto a este método in situ suele utilizarse la aplicación de los productos por spray o nebulizador en superficies muy deterioradas y frágiles que no pueden soportar un estrés mecánico.

Un punto negativo de estos tres métodos de aplicación (pincel, goteo y spray) es que poca cantidad de producto puede aplicarse sin producir la saturación de la superficie, especialmente en piedras poco porosas. Si se produce una saturación de la superficie, el consolidante no penetra en el sistema poroso y genera capas superficiales sobre el sustrato. Según Ferreira & Delgado (2012), los incrementos de resistencia superficiales dañinos son más intensos cuando el producto se aplica por pincel, debido a la saturación superficial y generación de capas y costras sobre el sustrato. Otro aspecto negativo a destacar es la falta de control en su aplicación en situaciones verticales, donde debido a la baja viscosidad de los productos tienden a desplazarse hacia áreas no designadas para el tratamiento.

El método de inmersión total se utiliza sobre todo en objetos de pequeño tamaño aunque también puede realizarse en monumentos, si los sillares o materiales son desmontados consolidándolos individualmente. Se ha de tener en cuenta que al igual que en el método de pincel, es necesario un relativo buen estado de conservación para no perder las capas alteradas del sustrato. Un punto a tener en cuenta en este tipo de aplicación, es que permite aplicar una cantidad de producto superior a los anteriores sistemas sin producir acumulaciones en la superficie. Aunque es lógico esperar que el tratamiento de inmersión indujera un mayor grado de consolidación, en el estudio de Ferreira & Delgado (2012) no se determinó una mayor penetración del producto de manera sistemática. Sin embargo, según la ficha técnica de varios productos, por ejemplo el Paraloid® B72 (C.T.S., 2006), se dice que mediante este método se obtienen mejores resultados ya que, según el fabricante, el consolidante es absorbido por la capilaridad del soporte poroso penetrando en las partes más internas, consolidando el objeto de manera uniforme y completa.

En la investigación de Ferreira & Delgado (2012) en la que se analiza la influencia del método de aplicación en la eficacia consolidante, se concluye que la aplicación del producto por capilaridad es el método con resultados más fiables y más fáciles de interpretar. Así, los autores proponen este procedimiento como el más adecuado para un método de evaluación de laboratorio estándar para evaluar la acción consolidante de cualquier combinación de piedra y producto consolidante. Según estos autores, mediante la aplicación de los productos por capilaridad se consigue una mayor penetración y un mayor incremento de las propiedades mecánicas del sustrato. Licchelli et al. (2013) también obtienen resultados similares estudiando la influencia del método de aplicación (pincel y capilaridad) de un fluoroelastómero con propiedades hidrófobas como capa de protección en piedras de Lecce. Sus resultados en la aplicación por capilaridad mostraron una mayor penetración del producto y una distribución más homogénea sin formar capas superficiales. Una réplica de este proceso in situ sería la aplicación del producto por apósitos. También ha sido utilizada in situ una variante de este método en superficies muy dañadas (Bläuer & Häfner, 1996). Sin embargo, se trata de método poco económico, complejo y lento, basado en el uso de tubos de cristal con esponjas en el lado de contacto con la piedra y en el otro lado un tubo de silicona que contiene el consolidante. Así, este es aspirado por la esponja debido a fuerzas capilares del sustrato. Su ventaja es que son necesarios pocos puntos de contacto, dependiendo de la porosidad del sustrato; un contacto de 1 cm^2 permite impregnar áreas de hasta 1 dm^2 cercanas a la esponja.

El sistema menos empleado, pero tal vez uno de los más efectivos, es la aplicación del consolidante realizando la operación mediante un sistema de vacío, a través de la disminución artificial de la presión

en el interior del objeto o área a tratar. Con este sistema por un lado, la presión externa que se crea fuerza la penetración del consolidante en el sistema poroso y por otro, evita el aire en los poros capilares, favoreciendo la penetración del producto (Matteini, 1989/2004). Este sistema puede utilizarse tanto en objetos de pequeño tamaño en laboratorio como en monumentos o pinturas murales in situ. En el laboratorio puede realizarse o bien en tanques de vacío (Riederer, 1988; Bugani et al., 2007) o mediante el encapsulado de los objetos y la posterior aplicación de vacío. In situ, su aplicación es más compleja pero puede llevarse a cabo mediante la utilización de membranas de plástico fijadas en el perímetro de un bastidor en las que se realizan pequeños agujeros a través de los cuales se extrae la humedad y el aire mediante bombas de vacío. Al colocar la membrana sobre la superficie del sustrato a tratar y aplicar el vacío, esta queda adherida, siendo posible inyectar el consolidante (Matteini, 1989/2004). También se están desarrollando nuevos métodos para su aplicación en materiales pétreos con avanzado estado de deterioro, como el prototipo propuesto por Cotec, que consiste en adaptar los sistemas de impregnación con vacío utilizados para la fabricación de elementos de aviónica a la conservación de objetos de arte (Cotec, 2010).

Mientras que en el caso de los silicatos de etilo y resinas acrílicas se han llevado a cabo estudios de la influencia del método de aplicación en su efectividad como productos consolidantes, muy pocos son los estudios llevados a cabo con consolidantes basados en nanopartículas. Licchelli et al. (2014) evalúan la aplicación de nanopartículas de SiO_2 , Ca(OH)_2 y Sr(OH)_2 a pincel (hasta saturación) y por capilaridad (24 h) en piedra de Lecce y los comparan con consolidantes tradicionales (silicato de etilo). Sus resultados muestran que el método de aplicación también afecta al resultado obtenido con estos tratamientos basados en nanopartículas. En el caso de nanopartículas de Ca(OH)_2 y Sr(OH)_2 la aplicación por pincel induce una penetración más profunda y una distribución más homogénea del consolidante en el sistema poroso. En cambio, en el caso de nanopartículas de SiO_2 estas se adsorben en un grado menor que las nanopartículas de Ca(OH)_2 y su aplicación mediante pincel induce la formación de una capa fragmentada que cubre la superficie. Debido a la mayor penetración de producto y a una distribución más homogénea, el método de aplicación también tiene consecuencias a largo plazo. Así, las muestras tratadas con silicatos de etilo (Tegovakon® V100) por inmersión de las probetas proporciona, en la mayoría de los casos, una durabilidad mayor en comparación con la impregnación mediante pulverización (Luque et al., 2008).

4. Nanotecnología: Nuevas metodologías para la conservación del Patrimonio Cultural

Como se ha comentado la sección 1. Patrimonio Cultural arquitectónico y arqueológico, el Patrimonio Histórico-Artístico además de suponer un importante legado sociocultural es hoy en día uno de los activos más importantes en la industria relacionada con el turismo. Representa un importante valor económico pero, debido al paso del tiempo y a su exposición a diferentes procesos de deterioro, hoy en día se hace necesaria su intervención para su futura conservación. Es por ello, que la investigación en nuevos tratamientos más eficaces y más estables a lo largo del tiempo, es hoy por hoy el ámbito más importante dentro del campo de la conservación científica, siendo entre estos nuevos tratamientos el uso de nanopartículas el que más se está desarrollando.

Las nanopartículas ya fueron utilizadas por antiguas civilizaciones debido a la generación de extraordinarias propiedades, por ejemplo, aprovechando sus propiedades ópticas. Así, nanopartículas de oro y plata han sido usadas como pigmentos en porcelanas y cerámicas, desde los artesanos de Mesopotamia en el siglo IX a.C., pasando por la porcelana china, la edad de Bronce o la cerámica de la Edad Media, hasta las pinturas murales mayas o las vidrieras del Renacimiento (Barber & Freestone, 1990, Pérez-Arantegui et al., 2001, Ruivo et al., 2008; Colomban, 2009). El ejemplo histórico más conocido es la Copa de Licurgo (Barber & Freestone, 1990; Freestone et al., 2007) que se encuentra expuesta en el Museo Británico. Esta copa romana del siglo IV d.C. varía la longitud de onda del espectro visible según incide la luz, presentando un color verde con luz reflejada que pasa a ser rojo con luz transmitida. Ello se debe a la presencia de nanopartículas de una aleación de oro y plata de entre 50 y 70 nm en el vidrio, produciendo este efecto dicróico.

La nanociencia, considerada la base de la nueva ingeniería del siglo XXI, sentó sus bases en la segunda mitad del siglo XX a partir de una conferencia impartida por F.P. Feynman (Premio Nobel de física en 1965) titulada “*En el fondo hay espacio de sobra*” en 1959 publicada después en 1960. El término nanotecnología fue utilizado en 1974 por el catedrático de la Universidad de Ciencias de Tokio, N. Taniguchi para describir el procesamiento de materiales átomo a átomo o molécula a molécula (Taniguchi, 1974). Inspirado en los conceptos de Feynman, K. E. Drexler en 1986, usó el término nanotecnología en su libro “*Motores de la Creación: La Llegada de la Era de la Nanotecnología*” afianzando la nanotecnología en la década de los 80 como campo de estudio. El avance de la nanotecnología está estrechamente relacionado con el desarrollo y perfeccionamiento de equipos de caracterización, en especial con las técnicas microscópicas, como la microscopía de túnel o la microscopía electrónica de transmisión y barrido de alta resolución que permiten la visualización de partículas atómicas (Gómez-Villalba et al., 2010).

El prefijo “nano” deriva del griego “nannos” significa enano. Definida como la manipulación de la materia con al menos una dimensión de tamaño entre 1 a 100 nm, comprende el estudio, diseño, creación, síntesis, desarrollo, manipulación, fabricación y aplicación de sustancias, materiales, aparatos, dispositivos y sistemas de escala nanométrica (de 1 a 100 nm). Un nanómetro es la mil millonésima parte de un metro (10^{-9} m) o la millonésima parte de un milímetro (10^{-6} mm). La importancia del tamaño de las nanopartículas radica en que por un lado, las leyes clásicas de la física dejan paso a los efectos de la mecánica cuántica dando nuevas características de rendimiento y funcionalidad. Por otro lado, la superficie específica de los sólidos incrementa exponencialmente con el decrecimiento de su volumen, aumentando así la superficie disponible para reaccionar e incrementando la velocidad de las reacciones. Todo ello produce cambios en las propiedades físicas, apareciendo nuevas propiedades modificadas o incrementadas. Los métodos de síntesis se basan en las técnicas “Break down” (de arriba hacia abajo) y “Botton up” (de abajo hacia arriba). El primer método busca disponer los componentes más pequeños en estructuras más complejas, obteniendo las nanopartículas mediante procesos de miniaturización con técnicas como la molienda mecánica o la descomposición térmica (Gómez-Villalba et al., 2010). En el segundo método, la nanoestructura se genera por adiciones sucesivas de átomos por técnicas basadas principalmente en la activación de procesos químicos, como la técnica sol-gel o la deposición de vapor químico. Las nanopartículas han de adaptarse al objetivo con el que son producidas pero, en general, deben tener ciertas características para la realización de nanocompuestos, como ser partículas monodimensionales o partículas con una distribución de tamaño uniforme y sin aglomeraciones o, tener idéntica forma, composición y morfología (De Simone, 2012).

De entre las áreas claves de su aplicación actual (nanobiotecnología y nanomedicina, nanoelectrónica y nanomateriales) su uso y desarrollo para materiales de construcción es uno de los ámbitos principales dentro del desarrollo de los nanomateriales (Oxford Instruments Analytical, 2003). En la búsqueda de productos que solventen los aspectos negativos ocasionados por los productos tradicionales de conservación y restauración, la aplicación de nanomateriales (nanopartículas inorgánicas, nanocomposites y estructuras nanoporosas) a la conservación de patrimonio ha generado novedosos tratamientos, especialmente en la conservación de materiales de construcción (morteros, enlucidos, materiales pétreos constructivos y ornamentales, pinturas murales, cerámicas...), tales como agentes de limpieza, consolidantes, biocidas, hidrofugantes, productos para desalar o para generar superficies auto-limpiantes, siendo hoy en día un ámbito de investigación e innovación mundial. Tanto es así, que en el Séptimo Programa Marco de Investigación (2007-2013) numerosos han sido los proyectos financiados relacionados con el estudio de los tratamientos tradicionalmente aplicados y los nuevos tratamientos basados en nanopartículas. En estos proyectos han participado universidades, centros de investigación e industrias. Entre ellos cabe destacar proyectos como Stonecore (para el desarrollo y la aplicación de nanomateriales para la conservación de piedra natural y artificial), Heromat (para el desarrollo de materiales innovadores con el objetivo de mejorar el estado de conservación de sustratos inorgánicos así como su resistencia al deterioro, centrándose en productos consolidantes, autolimpiantes y antimicrobianos), Imat (para el estudio del uso de nanotubos de carbono en el desarrollo de nuevos materiales de conservación), NanoforArt (para el desarrollo y la aplicación de nano-materiales en la conservación de Bienes Culturales), Nanomach (para el desarrollo de nanomateriales compatibles y su aplicación para la protección, conservación y restauración del patrimonio cultural) o Panna (con el objetivo de desarrollar una nueva técnica de plasma atmosférico para la limpieza de superficies y la

deposición de recubrimientos, así como revestimientos innovadores). En el Programa Marco Europeo de Investigación Horizonte 2020 (2014-2020) además de las convocatorias en las que pueda tener cabida un proyecto enfocado a la conservación del Patrimonio Cultural (Pilar III, Retos de la Sociedad), se está tratando de desarrollar la aplicación de nanomateriales en el patrimonio dentro del ámbito “*Nanotecnologías, Materiales avanzados y Producción*”. En el año 2013 se abrió la convocatoria para el tema “*Soluciones basadas en materiales para la protección y conservación del Patrimonio Cultural Europeo (NMP-21)*” como acción de innovación (IA). Este apartado tenía como objetivos principales desarrollar materiales funcionales en restauración y conservación de patrimonio, desarrollar nuevas técnicas y garantizar su efectividad a largo plazo, aplicando un enfoque multidisciplinar que permitiera desarrollar métodos realmente viables. Los dos proyectos que se concedieron en esta convocatoria fueron NanoResArt (2015-2018), centrado en el uso de nanotecnologías para la conservación del arte contemporáneo y Nano-Cathedral (2015-2018) centrado en desarrollar, con un enfoque a escala nanométrica, nuevos materiales, tecnologías y procedimientos para la conservación de materiales pétreos deteriorados en edificios, catedrales monumentales y arquitecturas contemporáneas, con un énfasis particular en la preservación de la originalidad y la especificidad de los materiales. Entre las convocatorias del año 2017 en este mismo apartado, cabe destacar convocatorias como la “*Mejora de la durabilidad de los materiales en edificios e infraestructuras, incluso en alta mar (NMBP-06-2017)*” o “*Soluciones innovadoras para la conservación del patrimonio cultural del siglo 20 (NMBP-35-2017)*” ambas acciones de investigación e innovación (RIA).

4.1. Limpiezas, biocidas e hidrofugantes

- Limpiezas

El deterioro de las resinas orgánicas aplicadas a partir de los años 60 ha hecho que su eliminación, debido a los problemas creados en las superficies tratadas (cambios estéticos, deterioro y pérdidas superficiales, incompatibilidad con otros tratamientos, insolubilidad, irreversibilidad, etc.), sea una de las mayores problemáticas de la conservación actual, sobre todo en el caso de superficies pictóricas. Por otro lado, el uso de disolventes orgánicos para la eliminación de estos tratamientos o aplicados a limpiezas de superficies pictóricas, en muchos casos ha resultado difícil de controlar (con una penetración excesiva en profundidad o una extensión incontrolada hacia zonas adyacentes, pudiendo deteriorar otros elementos de las obras). Estos disolventes pueden producir también la disolución o hinchamiento de compuestos químicos, o que la suciedad disuelta penetre en las capas pictóricas. La nanotecnología ha permitido el desarrollo de nuevos tratamientos de limpieza (tratamientos transitorios que tienen por objetivo eliminar los materiales que originalmente no eran parte de la obra), basados en fluidos nanoestructurados para la eliminación de contaminantes accidentales o polímeros utilizados en intervenciones pasadas utilizados sobre todo en pinturas murales o geles empleados en limpiezas de pintura de caballete.

Fluidos nanoestructurados y geles

Las microemulsiones y soluciones micelares funcionan como nanocontenedores de disolventes para disolver polímeros y obtener su eliminación completa de la superficie y de la textura porosa de la obra de arte. La capacidad de detergencia depende principalmente de la alta área superficial de las micelas y las nanogotas disponibles para la interacción con el recubrimiento polimérico. El sistema a base de agua reduce la penetración en la matriz porosa del artefacto, la redisolución del polímero asociado, así como la toxicidad de la formulación, ofreciendo un rendimiento más eficaz y rápido que los disolventes orgánicos. Además de microemulsiones para la contaminación accidental de las obras, han sido formulados nanocompuestos específicos para la eliminación de consolidantes orgánicos comúnmente hallados en las obras de arte, como el Paraloyd® B72, el Primal AC33 o el Mowilith DM5. Las microemulsiones y soluciones micelares se aplican generalmente sobre superficies pintadas usando papetas de celulosa o geles físicamente empapados (Baglioni et al., 2009). Este sistema ha sido utilizado con éxito por ejemplo en la eliminación de la resina acrílica que cubría las pinturas murales de la vieja sacristía de Santa Maria della Scala (Siena, Italia) con muy buenos resultados (Grassi et al., 2007) y en la eliminación de materiales poliméricos usados en la restauración de materiales pétreos (Paraloid® B72, Dri-Film 104 y su mezcla), sometidos a envejecimientos artificiales fotoquímicos junto con otros solventes orgánicos aplicados sobre mármol, obteniendo también excelentes resultados

(Grassi et al., 2009). También estos sistemas han sido empleados para la eliminación de polímeros acrílicos y vinílicos empleados en las pinturas murales de Mayapan (Yucatán, México) (Giorgi et al., 2010).

La utilización de geles permite una limpieza selectiva del material a eliminar sin afectar al material original ni química ni físicamente. Para ello, confinan el solvente en una matriz que los libera gradualmente sobre el sustrato. Además, su manipulación es mucho más sencilla y permite la posibilidad de que puedan responder a estímulos externos tales como el pH, la temperatura, campos magnéticos o la luz. Entre el gran número de polímeros que se pueden utilizar para la gelificación, los derivados de éteres de celulosa y ácidos poliacrílicos han sido los más utilizados. Sin embargo, estos geles físicos presentan algunas dificultades en su retirada y pueden dejar residuos en la superficie tras su aplicación (Baglioni et al., 2015a y 2015b). Por esa razón, las investigaciones se han centrado en formular sistemas alternativos que puedan ser fácilmente eliminados del sustrato basados en poliaminas (polialilaminas o polietileminas) formulando geles reo-reversibles (Baglioni et al., 2009), hidrogeles químicos (Domingues et al., 2013 y 2014), geles de acrilamida (Pizzorusso et al., 2012) o dispersiones poliméricas de alta viscosidad (Natali et al., 2011).

Nanopartículas magnéticas

La eliminación de los geles utilizados para tratamientos de limpieza y eliminación de tratamientos de conservación anteriores, muchas veces requiere de la aplicación de solventes y otras veces quedan residuos en la superficie tratada debido a su alta viscosidad, que son difíciles de eliminar mediante limpiezas, siendo algunas veces inadecuado su uso en materiales porosos. Algunas nanopartículas magnéticas (ferrita) han sido incorporadas a geles poliméricos (poliacrilamida) para obtener esponjas químicas que pueden ser empapadas con microemulsiones, soluciones micelares o solventes tradicionales, consiguiendo un sistema tipo gel que puede ser usado para la limpieza de materiales pétreos o superficies pictóricas sin dejar residuos en los sustratos tratados. Su eliminación se produce al acercar imanes a la superficie (no siendo necesario el contacto entre los imanes y la superficie tratada) por el efecto del magnetismo de las nanopartículas. Se le puede dar además la forma deseada al gel nanomagnético (el gel es fácil de manipular pudiendo ser cortado con tijeras), puede ser aplicado a un área específica con control espacial y su adhesión al sustrato puede modularse modificando la reticulación del polímero durante la síntesis química de la esponja. La eficacia del gel ha sido probada en laboratorio para la eliminación de recubrimientos de polímeros sintéticos como el Paraloid® B72 en materiales pétreos (mármol) y en frescos (Bonini et al., 2007).

- Superficies súper hidrófugas y autolimpiantes

Otra de las aplicaciones más recientes de las nanopartículas al campo de la restauración es su uso para generar superficies súper hidrófobas, o la búsqueda de este tipo de estructuras superficiales mediante la mezcla de micro y nanoestructuras a partir de materiales poliméricos. La súper hidrofobia se conoce desde 1940, sin embargo, el desarrollo de nuevas técnicas ha proporcionado la capacidad de manipular la materia a escala nanométrica, lo que resulta una gran innovación en la estrategia para la producción de superficies de ese tipo.

La superficie de un material puede ser hidrófila (aquella cuyo ángulo de contacto es inferior a 90°), hidrófoba (aquella cuyo ángulo de contacto es superior a 90°) o súper hidrófoba (aquella cuyo ángulo de contacto es superior a 160°). En este último caso el agua se desliza sobre la superficie sin mojarla. A este efecto se le denomina “efecto loto”, por observarse en las hojas de loto entre otras, así como en algunos insectos (por ejemplo en las alas de las mariposas). Las hojas de loto muestran elevados ángulos de contacto debido a la combinación de una microestructura rugosa (células) y una nano rugosidad (cristales de cera) (Manoudis, et al., 2008). Además, estas superficies tienen el añadido de ser autolimpiantes debido a que al deslizarse el agua por la superficie arrastra la suciedad en ella depositada.

La búsqueda de superficies nanoestructuradas para conseguir propiedades hidrófobas se ha desarrollado ampliamente en la industria de recubrimientos o vidrios. Por ejemplo, el esmalte acrílico con nanoestructura Metalex DTM® (Sherwin Williams), que se puede aplicar en hormigón, metales, madera o ladrillos se comercializa indicando que debido a su nanoestructura aumenta la vida útil del revestimiento (debido a su carácter hidrófobo), reduce los costes y el mantenimiento y mejora su estética

a largo plazo (debido a sus cualidades auto-limpiantes). La búsqueda de superficies súper hidrófobas se está comenzando a investigar también para su aplicación en la conservación de materiales pétreos, con el objetivo de crear superficies que repelan el agua limitando su absorción y aprovechar a su vez las cualidades autolimpiantes generadas.

Las características hidrófobas de una superficie pueden mejorarse al aumentar su rugosidad, debido a que se reduce el área de contacto entre el agua y el sólido. La alteración morfológica de la superficie cambia el modelo de humectación del inicialmente homogéneo (modelo Wenzel), donde el líquido moja totalmente la superficie, a un modelo heterogéneo (modelo Cassie-Baxter), donde una cantidad sustancial de aire queda atrapada entre la gota de agua y el sustrato, presentando un ángulo de contacto mucho mayor (Patankar, 2009). El objetivo es la formación de protuberancias superficiales y microalteraciones, cambiando la morfología de la superficie y variando su rugosidad, desarrollando una micro (μm) y nano (nm) rugosidad, ya que una rugosidad superficial que contenga las dos escalas amplifica sus características hidrófobas (Tserepi, 2006; Manoudis, et al., 2009).

La rugosidad de la superficie puede aumentarse mecánicamente, afectando el sustrato por creación de pequeñas cavidades (por ejemplo, esta técnica se ha usado para crear superficies hidrófobas a partir de superficies hidrófilas creando cavidades de 400-800 nm (Abdelsalam et al., 2005)). Sin embargo, esta técnica queda descartada en el uso del patrimonio debido a la imposibilidad de alterar mecánicamente las superficies. También puede aumentarse la rugosidad superficial añadiendo recubrimientos de polímeros comerciales. Esta técnica es utilizada en la industria mediante la irradiación con láser de los polímeros, creando micro y nano texturas (Tserepi, 2006). En el campo de la conservación aplicada a materiales pétreos Illescas & Mosquera (2011) han utilizado en calizas la adición de polydimethylsiloxano (PDMS) a un oligómero de sílice, asociado a un catalizador neutral en presencia de un surfactante, acelerando el proceso de gelificación, reduciendo la energía superficial y creando una escala dual de rugosidad (micro y nano), mejorando así las características hidrófobas de la superficie, así como la resistencia a las manchas. El aumento de la rugosidad superficial también puede lograrse añadiendo recubrimientos de soluciones poliméricas con nanopartículas hidrófobas. Manoudis et al. (2008) estudiaron la adición de nanopartículas de sílice (SiO_2) de 7 nm, alúmina (Al_2O_3) de 40-50 nm y óxido de estaño (SnO_2) de 22-43 nm a una solución de poly-methyl metacrilato (PMMA) y de poly-alkyl siloxano (Rhodorsil® H224, producto consolidante utilizado en la protección de monumentos), consiguiendo superficies de rugosidad dual con propiedades súper hidrófobas en distintas superficies (piedra, madera, vidrio, aluminio y hormigón).

A la hora de la aplicación de recubrimientos súper hidrófobos en el campo de la conservación de materiales pétreos, y considerando la posición vertical de las rocas y su posición en el conjunto del patrimonio construido donde también hay otros materiales, se han de tener en cuenta que al igual que en los tratamientos de consolidación, la penetración de estos tratamientos hidrorepelentes o hidrofugantes se limita a los primeros centímetros de grosor, dejando el resto del material pétreo sin protección. Esto conlleva a que la superficie expuesta del material pétreo localizado en el exterior quedará protegida de la lluvia o la contaminación, pero no del ascenso capilar del agua y los elementos que pueda llevar disueltos (como las sales solubles) (Manoudis et al., 2009). Al no quedar protegidas el resto de las caras del material, se sigue produciendo un aporte de agua y humedad por succión capilar, con todos los aspectos de deterioro que eso conlleva, que además, puede verse acrecentada por la dificultad de evaporación debido a la presencia de estos recubrimientos, pudiendo provocar un deterioro diferencial entre la parte que queda sin tratar y la superficie tratada, debido a los cambios provocados en el comportamiento hídrico y el transporte de fluidos entre ambas partes. Otro aspecto a tener en cuenta es el conjunto del sistema y materiales constructivos de un monumento. Los materiales pétreos (sillares) suelen estar unidos mediante morteros que suelen ser más porosos, más susceptibles a la degradación (conllevando deterioros físicos y mayor porosidad) y que además pueden contener sales solubles en su composición. Para conseguir una protección total al agua del material pétreo también se ha de contar con la impermeabilización de los morteros, ya que si no, el agua puede penetrar por estos y transmitirse a la piedra mediante capilaridad.

- Biocidas y propiedades autolimpiantes

El objetivo de los tratamientos y productos biocidas es eliminar el crecimiento biológico e inhibir su reaparición. Los tratamientos aplicados no pueden producir aspectos negativos sobre los sustratos ni

modificarlos estéticamente. No pueden ser eliminados por el agua de lluvia ni deteriorarse por el efecto de la radiación UV. Tampoco pueden ser perjudiciales para la salud ni el medioambiente (Doehne & Price, 2010). Hace años se usaban pesticidas a gran escala como medidas preventivas para la salvaguarda del Patrimonio Cultural pero, muchas veces, se trataba de productos con riesgos para la salud humana, la conservación de las propias obras y también para el medioambiente (Ruffolo et al., 2010). De hecho, muchos de los tratamientos aplicados hace años han sido prohibidos hoy en día por no cumplir los criterios considerados óptimos para su uso. En el desarrollo de nuevos productos biocidas, numerosos son los estudios en los que se utilizan nanopartículas con propiedades fotocatalizadoras que actúan como biocidas, añadiendo en la mayoría de los casos estos compuestos a productos o tratamientos consolidantes ampliamente utilizados. Los fotocatalizadores son sustancias químicas que reaccionan con la luz solar o ultravioleta. De entre los varios óxidos metálicos utilizados con aplicaciones fotocatalíticas, el óxido de titanio (TiO_2), en especial la fase anatasa, es el más usado por su estabilidad química, alta reactividad y bajo coste. Su uso se basa en la generación de oxidantes que se producen con su irradiación y que degradan un amplio rango de contaminantes y materiales orgánicos en contacto con los mismos. Cuando estas partículas fotoirradiadas están en contacto directo o cerca de microbios, la superficie microbiana se convierte en el objetivo principal del ataque oxidativo inicial actuando como biocidas (Ruffolo et al., 2010). Además, debido al aumento de contaminación atmosférica, su uso también puede favorecer la eliminación de partículas contaminantes y la reducción del deterioro creado en los objetos patrimoniales. Las propiedades autolimpiantes pueden ayudar a mantener los aspectos estéticos y facilitar la eliminación de agentes degradantes, así como reducir los costes de mantenimiento y limpieza (Battista et al., 2015). Sin embargo, aunque la efectividad de muchos compuestos ha sido demostrada en trabajos de laboratorio, faltan todavía estudios de la efectividad y la durabilidad de la utilización de estos tratamientos biocidas basados en nanopartículas para llevar a cabo su aplicación real en sustratos pétreos con diferentes propiedades físico-químicas y con distintos estados de conservación, así como estudios piloto de su aplicación in situ, y su comercialización para su uso por los conservadores-restauradores.

De entre todos los estudios llevados a cabo, en la mayoría se utilizan nanopartículas de TiO_2 . Akhavan (2009) estudió la actividad antibacteriana del uso de nanopartículas de TiO_2 junto con nanopartículas de plata (Ag). El uso conjunto de ambos compuestos se utilizó, además de por las propiedades antibacterianas de la plata, debido a que esta mejora la sensibilidad a la luz visible e incrementa la acción fotocatalítica bajo radiación UV del TiO_2 . El film nanocompuesto que se crea da lugar a una mayor actividad antibacteriana y una mayor durabilidad.

Scalarone et al. (2012) estudiaron revestimientos acrílicos a base de Paraloid® B72 modificados con diferentes tipos de nanopartículas de TiO_2 para obtener recubrimientos transparentes, resistentes al amarilleamiento y químicamente estables con propiedades autolimpiantes. El polvo de ZnO y ZnTiO_3 para la creación de recubrimientos antimicrobianos contra hongos ha sido investigado por Ruffolo et al. (2010). Ambos compuestos son fotocatalíticos, ampliamente conocidos en la degradación y completa mineralización de contaminantes ambientales. Para la eficacia de su estudio y durabilidad se crearon dispersiones en matrices poliméricas (acrílicas y fluoradas) con el objetivo de obtener nuevos recubrimientos con propiedades hidrófobas, consolidantes y biocidas, y se aplicaron distintas mezclas sobre mármoles. Los mejores resultados se obtuvieron en la mezcla con titanio. Sin embargo, se obtuvo un mejor envejecimiento por resistencia a la radiación en la matriz polimérica fluorada. La prevención de contaminación biológica por algas y cianobacterias en ladrillos mediante revestimientos basados en soluciones de nanopartículas de TiO_2 fue estudiado por Graziani & D'Orazio (2015), obteniendo resultados eficaces en la inhibición de crecimiento biológico. Pinho & Mosquera (2011), han desarrollado recubrimientos de nanocompuestos fotocatalíticos de titanio y sílice con propiedades autolimpiantes que incrementan la resistencia mecánica e hidrorrepelencia del sustrato pétreo. Su objetivo fue integrar las nanopartículas de TiO_2 en una matriz silíceo capaz de adherirse a la superficie de la piedra y que además no se agrietara. Con esto se pueden evitar los agrietamientos obtenidos en otras investigaciones, en las que se utilizaron resinas acrílicas o soluciones acuosas con partículas o nanopartículas de TiO_2 conllevando la aparición de grietas en el recubrimiento logrado (Battista et al., 2015) o a la pérdida de la eficacia fotocatalítica en la superficie, debido a una pobre adhesión entre el recubrimiento y el sustrato (Battista et al., 2015). Para ello, Pinho y Mosquera (2011) desarrollaron un compuesto mesoporoso mezclando un oligómero de etoxisilano y nanopartículas de titanio en

presencia de un surfactante, consiguiendo un material nanoestructurado con buena adhesión al sustrato y sin grietas. Quagliarini et al. (2012) evaluaron las propiedades autolimpiantes (rodamina B) y descontaminantes (NOx) de recubrimientos de suspensiones de TiO₂ aplicadas por spray sobre travertinos, mostrando que el recubrimiento de titanio acelera la decoloración de las manchas, mientras que la degradación de agentes contaminantes que entran en contacto con la superficie puede aumentar el efecto autolimpiante, además de mejorar la calidad del aire ambiental.

De entre los estudios que mezclan nanopartículas fotocatalíticas con polímeros utilizados como consolidantes, queda patente que no solo es relevante la mezcla o tipo de nanopartículas utilizadas, sino que, es esencial la selección y optimización de la propia matriz o material continente de las nanopartículas y su método de aplicación al sustrato para conseguir buenos resultados. Así se evita que los aspectos negativos del propio continente, como es el caso de la resina acrílica, disminuyan la efectividad y durabilidad del tratamiento biocida.

Además de nanopartículas de TiO₂, otros compuestos han sido estudiados para ser aplicados como biocidas en patrimonio pétreo. Stoimenov et al. (2002) estudiaron la utilización de nanopartículas de magnesio (MgO) en combinación con iones halógenos (Cl₂ y Br₂) como biocidas para bacterias y esporas. Las nanopartículas de MgO contienen una elevada superficie específica y reactividad, dándoles la habilidad de absorber iones halógenos con propiedades bactericidas que presentan muchos problemas en su uso directo debido a su alta toxicidad y presión de vapor. Sin embargo, al quedar absorbidas por las nanopartículas de MgO estos preservan su actividad en procesos químicos y biológicos siendo fáciles de manejar.

También el uso de nanopartículas de cobre ha sido estudiado con buenos resultados biocidas (Cioffi et al., 2004). Ditaranto et al. (2011) estudian su adición a un producto consolidante e hidrofugante comúnmente empleado para obtener un sistema combinado bioactivo aplicado en superficies pétreas. El recubrimiento generado mostró actividad biocida a largo plazo debido a la liberación continua y controlada de iones de cobre que actúan como biocidas. Pinna et al. (2012) estudiaron su efectividad mezcladas también con consolidantes e hidrofugantes in situ sobre areniscas, mármoles y morteros. El objetivo fue controlar la recolonización de las piedras tras los tratamientos de conservación aplicados. Las mezclas mostraron resultados prometedores en su efectividad. Sin embargo, un aspecto negativo de su uso es el color oscuro del recubrimiento de cobre que, o limita su aplicación o, limita la concentración de las nanopartículas utilizadas. Para evitar los cambios cromáticos producidos por estas nanopartículas, van der Werf et al. (2015) han propuesto sustituirlas por nanopartículas de Zinc (ZnO) añadidas a productos consolidantes/hidrofugantes basados en tetraetoxisilanos y silanos comerciales para obtener así materiales nanoestructurados. Sus resultados han mostrado que es posible utilizar concentraciones de nanopartículas más elevadas sin producir cambios cromáticos y que estas son eficaces en la inhibición del crecimiento de hongos. Siendo las nanopartículas de ZnO y las de TiO₂ las más utilizadas, Gómez-Ortiz et al. (2013) compararon su eficacia antimicrobiana usando suspensiones de partículas de Ca(OH)₂ mezcladas con ambos tipos de nanopartículas, estudiando su capacidad antimicrobiana en hongos tanto en oscuridad como expuestas a luz solar en dos tipos de calizas. Aunque ambas mezclas evitaron el crecimiento de hongos, la que contenía ZnO mostró mejores resultados debido a que era eficaz incluso a oscuras, mientras que la mezcla con TiO₂ resultó sólo ser efectiva en condiciones de radiación solar además de producir un recubrimiento agrietado. Posteriormente, en el año 2014, estos autores han propuesto el uso de hidróxido de zinc deshidratado (Ca[Zn(OH)₃]₂) como material de protección contra el biodeterioro en calizas, basándose en la idea de combinar la compatibilidad material del Ca(OH)₂ y la actividad antimicrobiana del ZnO o Zn²⁺ en un solo material.

También se ha estudiado la aplicación de nanopartículas de TiO₂ y ZnO para la protección de papel contra su ensuciamiento, microorganismos y radiación UV. Afsharpour & Hadadi (2013) han aplicado nanopartículas de TiO₂ mediante sistema de pulverización en cristales utilizados para la preparación de cajas de protección de obras con soporte celulósico. Tras realizar ensayos de envejecimiento acelerado a obras con cristales tratadas con estas nanopartículas, los resultados mostraron mayor fuerza mecánica, menor oxidación y crecimiento de hongos y bacterias en los papeles protegidos con este método. El-Feky et al. (2014) aplicaron nanopartículas de ZnO en suspensión en un barniz acrílico comercial con el objetivo de ser utilizadas como tratamientos superficiales de protección contra polvo, hongos y la radiación UV de pinturas al óleo sobre papel, así como para facilitar posteriores

tratamientos de limpieza.

Las nanopartículas de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ son también comercializadas para la eliminación del moho. El producto comercial CaSoPal® desarrollado por IBZ-Salzchemie GmbH & Co.KG se basa en el uso de alcohol y nanopartículas de $\text{Ca}(\text{OH})_2$. El alcohol deseca y destruye las células y las esporas, mientras que las nanopartículas penetran en el área dañada, cristalizan aumentando la resistencia del sustrato y modifican su pH creando condiciones alcalinas y previniendo así su reparación, debido a que el moho se desarrolla en medios neutros o levemente ácidos.

- Desacidificación de objetos de celulosa

Los materiales compuestos por celulosa (papel, lienzos y madera) son afectados por procesos de hidrólisis ácida y oxidación que pueden causar alteraciones cromáticas y pérdida de propiedades mecánicas (Baglioni et al., 2015). En el caso del papel, las técnicas medievales basadas en la utilización de trapos como materia prima fueron reemplazadas por la utilización de pulpa de madera. Aprestos ácidos tales como la alumbre se comenzaron a utilizar dando como resultado un papel que se deterioraba rápidamente debido a la hidrólisis ácida de la celulosa que produce su despolimerización. En el caso de la madera, la conservación de objetos arqueológicos que han estado enterrados o sumergidos, como por ejemplo los pecios, suelen presentar problemas de conservación derivados del deterioro de la madera, procesos de hidrólisis ácida, desarrollo de compuestos secundarios procedentes de procesos metabólicos de bacterias halladas en el agua u óxidos liberados por la corrosión de objetos de hierro adyacentes (Giorgi et al., 2005). Estas degradaciones interconectadas que producen descensos del pH y la hidrólisis de la celulosa puede conllevar fallos estructurales en objetos de gran tamaño (Baglioni et al., 2015). En el campo de la conservación de objetos de celulosa se han aplicado métodos muy variados y se siguen investigando nuevos tratamientos, teniendo como objetivo desarrollar un método en el que se realicen todos los tratamientos necesarios de manera simultánea, evitando la eliminación de elementos de la obra, como por ejemplo las tintas en papeles, la formación de velos o la alteración estética y el uso de solventes tóxicos, además de buscar métodos baratos y prácticos (Baglioni et al., 2015).

El uso de nanopartículas de hidróxido cálcico en dispersiones alcohólicas aplicadas a papel o madera en tratamientos de desacidificación o control del pH se basa en que las nanopartículas debido a su menor tamaño penetran en mayor medida en la estructura, quedando adheridas a las fibras tras la evaporación del solvente, consiguiendo tratamientos que neutralizan o inhiben la acidez más eficaces y evitando la aparición de velos o acumulaciones en la superficie del objeto. Además, debido a su carácter volátil y baja tensión superficial se consigue una mayor homogeneidad y penetración en las fibras. El exceso de estas nanopartículas alcalinas o aplicaciones adicionales producen una reserva alcalina al convertirse en carbonatos cálcicos, previniendo futuros ataques ácidos y produciendo una protección a largo plazo (Giorgi et al., 2005). Las nanopartículas de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ también mantienen un pH estable alrededor de 7 y preservan las propiedades mecánicas de la celulosa de gentes ácidos y oxidantes (Baglioni et al., 2015).

Un ejemplo de la utilización de estas nanopartículas es el tratamiento aplicado a las maderas provenientes del navío Vasa que naufragó en 1628 siendo rescatado casi intacto en 1961. Para evitar la desecación del casco, su descomposición y contracción, la madera fue tratada con polietilenglicol (PEG) y fue trasladado al Museo Vasa de Estocolmo. Sin embargo, aumentos de acidez fueron observados en la madera, amenazando la conservación del casco por procesos de hidrólisis ácida y la formación de sulfuros y sulfatos de hierro. Teniendo como objetivo detener la formación de ácido en las maderas, tras la eliminación del PEG, se pulverizaron nanopartículas de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ y $\text{Mg}(\text{OH})_2$. El tratamiento no alteró estéticamente la madera, el comportamiento térmico y el pH de las maderas degradadas llegaron a mostrar niveles similares a los de la madera fresca y tras un año de su aplicación, la emisión de ácido acético en las muestras tratadas fue más baja que en las muestras sin tratar (Giorgi et al., 2006).

4.2. Tratamientos de consolidación

La aplicación de la nanotecnología ha permitido desarrollar nuevos productos para la consolidación de materiales pétreos de distintas maneras:

- 1) Aplicación de productos nano-inorgánicos
- 2) Adición de nanopartículas coloidales y otras sustancias a los alcoxisilanos

4.2.1 Aplicación de productos nano-inorgánicos

- Nanopartículas de hidróxido cálcico (Ca(OH)_2)

Del agua de cal a las nanocales (nanopartículas de Ca(OH)_2)

Debido a los inconvenientes del uso de Ca(OH)_2 en soluciones acuosas el método basado inicialmente en la dispersión de partículas (Giorgi et al., 2000), se desarrolló la reducción del tamaño a partículas submicrométricas (Ambrosi et al., 2001) y nanométricas (Salvadori & Dei, 2001). Estas nanopartículas de Ca(OH)_2 se conocen como “nanocales” por su traducción del inglés en las investigaciones de Piero Baglioni, que las denominó “nanolimes”. Algunas mejoras en las propiedades de los materiales debidas a estas nanopartículas han sido identificadas como críticas para el éxito en su aplicación como consolidantes: la morfología cristalina, su tamaño, la velocidad y el efecto de carbonatación, el crecimiento de los cristales y el grado de cristalinidad, el control de la profundidad de penetración, las concentraciones de la solución, los aditivos y disolventes, y la solubilidad del sustrato y de los productos (Hansen et al., 2003). Estas nanopartículas han solventado los aspectos negativos del Ca(OH)_2 convencional, como la incompleta conversión en CaCO_3 , alteraciones cromáticas en el sustrato o la poca profundidad de penetración (Daniele et al., 2008). Una de las mayores problemáticas cromáticas que presentaban estos materiales (especialmente en su aplicación a pinturas murales) era la aparición de cristales blancos (tipo velos o eflorescencias) en la superficie tratada (Baglioni et al., 2006; Daniele et al., 2008). Para evitar su aparición se pasó al uso de alcoholes como sustitutivo del agua en tratamientos de Ca(OH)_2 aumentando la profundidad de penetración y mejorando el proceso de consolidación (Giorgi et al., 2000), así como disminuyendo el aporte de agua y el número de aplicaciones necesarias. Cuando el etanol o el isopropanol se utilizan como solventes las dispersiones de nanopartículas muestran un grado menor de aglomeración y por lo tanto, tasas de sedimentación más bajas en comparación con medios acuosos. Esto reduce su tendencia a crear películas blancas sobre las superficies tratadas (Hansen et al., 2003) y aumenta su poder de penetración debido a su baja tensión superficial (Baglioni & Giorgi, 2006) y al ser menos densos que el agua (Ambrosi et al., 2001). Además, el alcohol isopropílico tiene función bactericida. Sin embargo, la alta volatilidad del solvente y la alta estabilidad de la dispersión también favorecen el re-transporte de las partículas hacia la superficie durante el secado (Borsoi et al., 2016a). Borsoi et al. (2016a) concluyen que la deposición de las nanopartículas se produce durante la fase de secado cuando estas continúan en dispersión, y migran a la superficie durante el secado del disolvente formando velos blancos en superficie o quedando acumuladas debajo de la superficie del sustrato. Esta capa densa de acumulación de nanopartículas bajo la superficie de secado puede afectar la calidad de la consolidación, así como puede limitar la penetración de sucesivas aplicaciones de consolidante u otros tratamientos (hidrofugantes, biocidas, etc.). Sin embargo, los mecanismos de deposición de las partículas pueden ser modificados mediante la ralentización de la velocidad de evaporación del disolvente. Los autores comentan que esto podría lograrse mediante la aplicación de papetas con agua o alterando la estabilidad cinética de la dispersión por ejemplo, modificando el solvente de la dispersión. Una alta humedad relativa del ambiente de consolidación también puede ralentizar el proceso de evaporación y evitar la formación de velos en superficie (López-arce & Zornoza-Indart, 2015). Posteriormente, Borsoi et al. (2016b) conciben un modelo correlacionando la tasa de secado (evaporación) de diferentes solventes y la estabilidad cinética (velocidad con la que una sustancia se transforma en otra) de las nanopartículas dispersas en estos. Así, las dispersiones con solventes menos volátiles como el butanol o el agua son más inestables que aquellas dispersiones con solventes más volátiles como el etanol y el isopropanol. Según su modelo, seleccionando el solvente de la dispersión, basándose en las propiedades del transporte de humedad del sustrato que se va a tratar (su tamaño de poro) y en la estabilidad cinética de la nanocal (proporcionada por el solvente empleado), se puede obtener una mejora en la disposición en profundidad de las nanopartículas. Así, concluyen que los solventes con una lenta evaporación (como el agua o el butanol) proporcionan una baja estabilidad cinética (velocidad menor con la que una sustancia se transforma en otra) a la dispersión de nanocal siendo más adecuados para sustratos con poros de mayor tamaño. Sin embargo, para sustratos con poros de menor tamaño, son preferibles disolventes con una velocidad de evaporación más rápida, ya que garantizan la estabilidad cinética a la nanocal (produciendo reacciones más rápidas).

Productos comerciales

De entre los productos basados en nanopartículas de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ disponibles en el mercado con el objetivo de ser aplicados como consolidantes para materiales pétreos dos son los principales: Nanorestore® y CaLoSiL®.

Nanorestore® es un producto desarrollado por la Universidad de Florencia (Consortio CSGI) (Dei & Salvadori, 2006). Se basa en una suspensión coloidal de nanopartículas con morfología plano-hexagonal y dimensiones medias inferiores a 100 nm dispersas en alcohol isopropílico en concentración 5 g/l. Según el fabricante el número de aplicaciones necesarias va desde 1-2 aplicaciones cuando el producto está concentrado a 10-12 cuando está diluido. Tras su aplicación es necesario esperar 5-7 días antes de las pruebas de limpieza y verificación de las propiedades mecánicas (adhesión/cohesión) de la superficie (C.T.S, 2008). Su penetración medida a través de microscopía electrónica de barrido (MEB) sobre superficies de piedra tratadas, va desde 20 μm en piedras calcáreas compactas, a 100 μm en travertinos, con la formación de un estrato superficial uniforme, llegando a más de 200 μm en areniscas y a las 2000 μm (2 mm) en sustratos muy poroso (Daniele et al., 2007a y 2007b).

Recientemente se ha desarrollado un nuevo producto, Nanorestore Plus®, como actualización a las clásicas nanocales, patentado y distribuido por la Universidad de Florencia (Consortio CSGI). El tamaño de partículas de hidróxido cálcico ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) de este producto es menor y la distribución de tamaño medio de las nanopartículas es más estrecha. Gracias a estas características las partículas también son estables en etanol, por lo que se proporcionan partículas en dos formulaciones: etanol e isopropanol en concentraciones de 5 y 10 g/l. Se recomienda su uso en materiales poco porosos donde la penetración de las nanopartículas se ve obstaculizada (CSGI, 2015).

CaLoSiL® contiene nanopartículas de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ suspendidas en diferentes tipos de alcohol, en concentraciones que van de 5 a 50 g/l. El tamaño de partículas está comprendido entre 50-250 nm y con tamaño medio de 150 nm. Las letras que siguen al nombre CaLoSiL® indican el tipo de disolvente que contiene y los números indican la concentración total de $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Los productos de esta gama son CaLoSiL®-E: E5, E25 y E50 (nanopartículas coloidales de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ dispersas en etanol), CaLoSiL®-IP: IP5 e IP25 (dispersas en isopropanol) y CaLoSiL®-NP: NP5 y NP25 (dispersas en 1-propanol). El fabricante recomienda las bajas concentraciones para el fortalecimiento de frescos, superficies descohesionadas y pretratamientos de piedras densas, y las concentraciones más elevadas para piedras porosas, morteros y frescos. Para favorecer y acelerar la carbonatación de las nanopartículas existe un producto en el mercado (DiLoCarB) compuesto por etanol, carbonato de dietilo y agua. El componente activo (carbonato de dietilo) se descompone tan pronto entra en contacto con el hidróxido cálcico en etanol e iones carbonato. Estos son capaces de reaccionar con los iones de calcio presentes formando carbonato cálcico. Según el fabricante, esta reacción es mucho más rápida que la carbonatación debida a la reacción con el dióxido de carbono atmosférico y permite la conversión del hidróxido cálcico en carbonato cálcico. Este producto se puede utilizar junto con el CaLoSiL® aplicándolo una vez se ha evaporado el alcohol del producto consolidante.

Además hay disponibles en el mercado otros productos como CaLoSiL®-grey (nanopartículas de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ con un tamaño de partículas entre 50-250 nm en concentración de 25 g/l) recomendado para frescos y materiales con superficies coloreadas debido a que evita la formación de velos blancos. CaLoSiL®-paste-like (nanopartículas de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ con un tamaño de partículas entre 100-400 nm en concentración de 150 g/l) recomendado como aglutinante para la inyección de lechadas, morteros de restauración y el relleno de fracturas y fisuras. También las nanopartículas de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ están disponibles en el mercado combinando su función consolidante con su aplicación como tratamiento fungicida y algicida (CaSoPaL® plus). Este producto contiene nanopartículas de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ con un tamaño medio entre 200-400 nm dispersas en etanol (concentración de 15 g/l). Según su fabricante, combina la acción desinfectante del etanol que actúa como agente deshidratante que daña las membranas celulares de las algas y los hongos, al tiempo que se produce una rápida desnaturalización de las proteínas garantizando el freno de la actividad microbiana, mientras que la presencia de la cal crea unas condiciones alcalinas en las que se dificulta el crecimiento biológico (IBZ-Salzchemie GmbH & Co.KG).

Aunque no disponible de forma comercial como tal, Daniele & Taglieri (2011) estudiaron el resultado de realizar la síntesis de nanopartículas de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ añadiendo a la solución inicial un agente tensoactivo (Triton X-100) reduciendo drásticamente el tiempo de preparación y obteniendo resultados comparables, o mejores en términos de tamaño medio de partícula, morfología, cristalinidad y reactividad.

Aplicación en pinturas murales (frescos)

Una de las primeras aplicaciones de estas nanopartículas de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ como consolidantes en pinturas murales fue su aplicación en los frescos de la Iglesia de San Zeno, Verona (Italia). En este caso se aplicaron sobre papel japonés hasta la saturación del sustrato mediante pincel. Tras la carbonatación del consolidante se procedió a comparar mediante luz rasante las zonas sin consolidar y zonas consolidadas, produciendo resultados positivos en el incremento de cohesión de las zonas escamadas de pigmento (Dei & Salvadori, 2006). Posteriormente este producto se ha empleado en la consolidación de las pinturas murales halladas en las pirámides de la antigua ciudad Maya de Calakmul (Campeche, México) Patrimonio de la Humanidad por la Unesco, incrementando la cohesión y evitando el desprendimiento de los pigmentos (Baglioni et al., 2009). Han sido aplicadas también en los grafitis hallados en la prisión del histórico palacio Chiaramonte (Palermo, Italia) y en las pinturas murales de Judas y Simón (Empoli, Italia), recuperando las propiedades mecánicas en ambos casos sin producir alteraciones en la permeabilidad (Natali et al., 2014). En la iglesia de Todos los Santos (Buckinghamshire, UK), aunque no se realizaron medidas cuantitativas de los cambios producidos, se observó a simple vista tras varios días de su aplicación que no se habían producido cambios cromáticos y que las superficies antes inestables estaban bien adheridas (D'Armada & Hirts, 2012). En las pinturas murales del yacimiento arqueológico de Ercolano (Nápoles, Italia) también se aplicaron estas nanopartículas para la consolidación de superficies pictóricas descamadas y superficies delaminadas que previamente habían sido tratadas con resinas acrílicas (Daehne & Herm, 2013).

Aplicación en morteros

La degradación más común en morteros históricos es la pérdida de cohesión entre los áridos y el aglutinante, que suele continuar con la pérdida de material superficial y pérdida de resistencia mecánica. Con el objetivo de restituir la cohesión en morteros degradados, Borsoi et al. (2012) llevan a cabo un estudio en el que se compara el efecto consolidante producido por agua de cal mezclada con un silicato de etilo y nanopartículas de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ en morteros disgregados. Los resultados obtenidos mostraron un mayor aumento de la resistencia mecánica lograda tras la aplicación del silicato de etilo y el agua de cal, mientras que las nanopartículas produjeron una moderada mejora, recomendando su uso en el caso de sustratos donde el deterioro sea leve y se localice en las capas más superficiales. Daehne & Herm (2013) utilizaron mezclas de nanopartículas con pequeñas cantidades de micropartículas para la consolidación del enlucido dolomítico y estuco de cal del Castillo de Leuven, y morteros y estucos de yeso en el Castillo de Dahlen (Sajonia, Alemania). La mezcla de ambas partículas según los autores, mejora la distribución en profundidad del consolidante y la resistencia mecánica del mortero tratado. También fueron tratados desprendimientos y fisuras detrás de la capa de estuco por inyección de la mezcla de ambas partículas e hidroxipropilcelulosa (HPC) como agente espesante.

Aplicación en huesos arqueológicos

Natali et al. (2014) han estudiado su uso para recuperar las propiedades mecánicas de huesos arqueológicos-paleontológicos, cuya descomposición es causada por los procesos de desmineralización que son similares a los mecanismos que conducen a la osteoporosis (reducción de la densidad mineral ósea, disminución de la masa ósea y el deterioro de la microarquitectura ósea y el tejido). El objetivo de su investigación es mejorar la formación de aragonito metaestable durante la carbonatación de nanopartículas de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ con el CO_2 atmosférico explorando las propiedades del colágeno, presente en los huesos deteriorados, como agente promotor de aragonito. Sus resultados mostraron un aumento de la resistencia de la red mineral del hueso entre un 50 y 70% con respecto al hueso sin tratar y una superficie sin escamas ni pulverulencias.

Mezclas con nanopartículas de hidróxido de magnesio ($\text{Mg}(\text{OH})_2$)

Buscando un material lo más similar posible a la dolomía utilizada en el Colegio Ghislieri en Pavia y el edificio Ca'Granda en Milán, Chelazzi et al. (2013) aplicaron una mezcla de nanopartículas de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ y $\text{Mg}(\text{OH})_2$ dispersas en alcohol, concluyendo mediante el seguimiento de los resultados obtenidos que la mezcla aplicada proporcionaba una conservación duradera del sustrato tratado. Sierra-Fernández et al. (2014) han sintetizado nanopartículas de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ mediante un método hidrotermal concluyendo que el

aumento de temperatura de síntesis mejora el grado de cristalinidad de las partículas nanoestructuradas y también promueve la formación de placas con un tamaño uniforme mayor, demostrando que se trata de un método prometedor para la producción de estas nanopartículas a gran escala.

- Nanopartículas de sílice (SiO_2)

La nano sílice se ha aplicado en el campo de la construcción como aditivo en hormigón para aumentar la cohesión, la resistencia a la compresión y a la flexión y para reducir la porosidad después del curado, aumentando su durabilidad (Björnström et al., 2004; Li et al., 2004 y 2006; Jo et al., 2007). Se ha probado la mejora en los resultados obtenidos frente al humo de sílice (Qing et al., 2006 y 2007), “silica fume”, también conocida como microsíllice, debido a su mayor superficie específica, que por su menor tamaño aumenta su reactividad química (Romero et al., 2012). La utilización de nanopartículas supone además una disminución en el coste de fabricación, menor emisión de CO_2 debido a producirse a temperaturas más bajas que el cemento clásico y un menor coste de mantenimiento debido a que mejora las características del hormigón frente al desgaste y frente a la aparición de grietas. En su aplicación como tratamiento de restauración, Pittertschatscher utilizó nanopartículas de sílice mezcladas con nanopartículas de calcio para acelerar su fraguado, aplicadas como consolidante a un yeso muy poroso, y como película protectora para pigmentos (Camaiti et al., 2008). Se han realizado ensayos comparativos (Licchelli et al., 2014) aplicando mediante pincel y absorción capilar en sustratos pétreos carbonáticos (piedra de Lecce), silicato de etilo, nanopartículas de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, nanopartículas de $\text{Sr}(\text{OH})_2$ y Nano Estel (nanopartículas de SiO_2), y sometiendo las muestras posteriormente al ensayo de cristalización de sales (UNE-EN 12370:1999). En sus estudios se observó que los cambios generados en las muestras tratadas con nanopartículas eran inferiores a los resultados logrados por el silicato de etilo. Otro estudio realizado en réplicas de frescos deteriorados ha mostrado la importancia de las condiciones de aplicación y la porosidad del sustrato (Costa et al., 2007). En el campo de la restauración, estas nanopartículas de SiO_2 se han aplicado también como producto protector de capas pictóricas mediante la técnica layer-by-layer assembly, que consiste en cubrir pigmentos mediante capas sucesivas protectoras (Yuan et al., 2005), estudiando después los efectos protectores y el aumento de durabilidad a los agentes externos producidos en pigmentos orgánicos (Bruggen, 1998). Se han aplicado también como revestimiento protector semitransparente y coloreado con pigmentos en materiales de construcción porosos, aplicando los productos Gypstop (sílice coloidal desarrollada por Eka Chemicals Company, Suecia), concluyendo que es efectivo en la protección de materiales porosos carbonatados contra la corrosión de contaminantes aéreos ácidos, reduciendo también la deposición de suciedad y polvo (Stepien et al., 1993; Chandra, 1999). Malaga-Starzec et al. (2006) estudiaron también el uso de Gypstop en mármoles, concluyendo que su uso reducía el tamaño medio de los poros del sustrato tratado y mitigaba la descohesión intergranular de los mármoles sometidos a fluctuaciones térmicas. Las nanopartículas coloidales de SiO_2 han sido aplicadas también como consolidante en los capiteles de la loggia de la primera orden de la Torre de Pisa (mármol de carrara) (Cericol), conllevando un aumento significativo de la cohesión del mármol sin alteraciones cromáticas. Se han utilizado también para la consolidación de una caliza muy porosa conocida como “piedra gentile” (Calia et al., 2012), aplicando el producto por capilaridad y por pincel. Maravelaki-Kalaitzaki et al. (2006) concluyeron que este tipo de nanopartículas se acumulan en la superficie debido a su baja penetración, generando un fortalecimiento superficial desmesurado e incrementando de forma excesiva las propiedades mecánicas superficiales. Falchi et al., (2013) estudiaron su uso en rocas carbonáticas concluyendo también que su penetración era escasa. Por ello, propusieron la modificación de la tensión superficial (por ejemplo, mediante el uso de etanol) para ayudar a la penetración de los productos en los sustratos porosos y obtener así un mejor efecto consolidante.

Estas nanopartículas se han utilizado también en dos yacimientos arqueológicos. En primer lugar, se estudió la consolidación de superficies enyesadas en el yacimiento arqueológico industrial de la Fornace Bianchi (Cogoleto, Italia), comparando las nanopartículas de SiO_2 (Syton® X30), nanopartículas de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (Nanorestore®) y aplicación de apósitos de oxalato de amonio y fosfato de amonio (Pittaluga et al., 2012). En segundo lugar, en la zona arqueológica precolombina de Tajín (México), construida mediante piedra arenisca actualmente deteriorada, se utilizaron nanopartículas de SiO_2 junto con piedra machacada para reintegrar volumétricamente las zonas donde se había perdido el intonaco (segunda capa de mortero de cal, más fina, sobre la que se aplican los pigmentos de la pintura

mural) (Grimaldi et al., 2012). El mortero conseguido dio lugar a una buena matriz microcristalina, de características similares a la original (más compatible con la piedra arenisca que los morteros de cal), buena adherencia, así como facilidad para retirarlo y mayor durabilidad (al cabo de 1 año de aplicación en las condiciones ambientales extremas del lugar, los morteros aplicados continuaban estables). Borsoi et al. (2013) estudiaron también su efectividad en morteros históricos, mostrando aumentos en la resistencia mecánica y sin producir cambios cromáticos. Se ha estudiado también su eficacia consolidante y su idoneidad para estucos, aplicando nanopartículas de SiO_2 (Nano Estel y Syton® X30), microsílíce (Syton® W30) y silicatos de etilo (Estel 1000® y Estel 1100®) en las iglesias rupestres de Capadocia (Turquía), construidas con rocas ignimbritas (roca ígnea y depósito volcánico), mediante análisis in situ y en laboratorio (Rovella et al., 2014).

Productos comerciales

Cuatro son los productos comerciales basados en dispersiones coloidales de nanopartículas de SiO_2 utilizados o investigados para su uso en el campo de la consolidación de materiales pétreos: Nano Estel (C.T.S.) con una concentración del 30% de nanopartículas de un tamaño en torno a 10-20 nm, Syton® X30 (Kremer Pigments) con partículas de tamaño medio de 40 nm y en una concentración del 30%, SioXaL (IBZ-Salzchemie GmbH & Co.KG) con una concentración del 15% o 30% y un tamaño de partículas medio de 8, 19 o 35 nm según el producto y Dispercoll® S (Covestro) con un tamaño medio de partículas entre 9 y 55 nm y una concentración entre 40 y 70%, dependiendo del producto de la gama.

- Nanopartículas de hidróxido de bario ($\text{Ba}(\text{OH})_2$)

La utilización de nanopartículas de $\text{Ba}(\text{OH})_2$ se basa en el método Ferroni-Dini, uno de los más utilizados para la eliminación de sulfatos (desulfatación) y reforzar la estructura de materiales pétreos y pinturas murales. Aunque ha sido un método muy utilizado, los carbonatos y barios disponibles comercialmente tienen una dimensión de varios micrómetros, dificultando la penetración de los productos y por tanto la reacción con las sales, además de producir capas blanquecinas en la superficie del sustrato tratado debido a su acumulación. La evolución de este método mediante la aplicación de la nanotecnología, ha sido la formación por un lado de nanopartículas de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ en dispersiones alcohólicas para favorecer su penetración, y por otro, la reciente formulación de dispersiones de nanopartículas de $\text{Ba}(\text{OH})_2$ en alcoholes para la consolidación de materiales pétreos y pinturas murales cuando hay grandes contenidos de sulfatos, donde la consolidación de nanopartículas de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ no produciría resultados duraderos. De hecho, los iones de sulfatos pueden reaccionar con $\text{Ca}(\text{OH})_2$, produciendo yeso y formando cristales blancos (tipo eflorescencias) en superficie: $(\text{Ca}(\text{OH})_2) + \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{NaOH}$. Las nanopartículas de $\text{Ba}(\text{OH})_2$ representan una alternativa y una posibilidad complementaria usando formulaciones mixtas para pre-consolidar una superficie contaminada por sulfatos que no puedan ser eliminados sin causar daños. Esta técnica ha sido utilizada en la consolidación de diversas pinturas murales mayas (Giorgi et al., 2010). Un ejemplo de la aplicación de mezclas de nanopartículas de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ y $\text{Ba}(\text{OH})_2$ son las pinturas murales de la antigua ciudad maya de Calakmul (México) Patrimonio de la Humanidad por la Unesco. En este caso se utilizó esta técnica para consolidar las pinturas murales halladas en una de las tumbas elaboradas sobre sustrato carbonático, mediante una técnica seca usando un polisacárido como aglutinante. Las pinturas estaban afectadas por graves problemas de conservación derivados de la presencia de sales (principalmente sulfatos y nitratos), causando el desprendimiento y descamación de la pintura. Además, debido a las altas humedades relativas del ambiente (70-98% HR.) el polisacárido se encontraba debilitado debido a procesos de hinchamiento y disolución, produciendo la pulverización de los pigmentos. Además, las condiciones atmosféricas de la tumba favorecieron el crecimiento de microorganismos (Chelazzi et al., 2013). El uso combinado de estas nanopartículas se utilizó para tratar de paliar todos estos daños.

- Nanopartículas de hidróxido de estroncio ($\text{Sr}(\text{OH})_2$)

Ciliberto et al. (2008) sintetizaron nanopartículas de $\text{Sr}(\text{OH})_2$ con tamaño ~30 nm mediante la precipitación homogénea a partir de disolución de sales. Sus experimentos muestran el uso potencial de este tipo de nanopartículas como producto consolidante, debido a que este penetra en el sistema poroso y reacciona con el CO_2 formando SrCO_3 . Además, también puede ser utilizado para eliminar sulfatos

en piedras o frescos, debido a que reacciona con el yeso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), produciendo SrSO_4 que es insoluble, reemplazando el yeso y reduciendo el estrés mecánico producido en el sustrato. Licchelli et al. (2014) han aplicado este tipo de nanopartículas dispersas en isopropanol para la consolidación de una biocalcarenita muy porosa (piedra de Lecce) obteniendo leves variaciones en la permeabilidad del sustrato y un aumento de su resistencia al deterioro por cristalización de sales. Di Gregori (2010) aplicó mezclas de Nanorestore® con una dispersión de nanopartículas de $\text{Sr}(\text{OH})_2$ para estudiar el deficiente efecto consolidante de muestras contaminadas con sulfato cálcico, concluyendo que en la aplicación de la mezcla, las nanopartículas de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ eran capaces de consolidar el sustrato sin interferencias del yeso.

- Alcóxidos de calcio

Recientemente nuevos productos inorgánicos se están estudiando para su uso como consolidantes. Natali et al. (2015) han sintetizado nanosuspensiones de alcóxidos de calcio como precursores del carbonato de calcio, con el fin de aumentar la resistencia de la piedra y materiales similares y de agregar una fuente alcalina a sustratos de madera. Estos nuevos productos fueron evaluados en diferentes sustratos (mármoles, dolomías y calizas) comparándolos con productos comerciales (nanocales comerciales), obteniendo buenos resultados de penetración y cohesión superficial sin producir cambios cromáticos ni capas superficiales.

4.2.2 Adición de nanopartículas coloidales y otras sustancias a los alcoxisilanos

Como se ha comentado anteriormente, uno de los mayores inconvenientes del uso de alcoxisilanos es su tendencia a agrietarse. Una manera de evitar este agrietamiento es incrementar el tamaño de poro de la red del gel. Los investigadores han desarrollado geles híbridos compuestos de TEOS (el mismo precursor polimérico del producto comercial usado habitualmente) y nanopartículas de sílice coloidal. Dentro de una escala nanométrica, los geles obtenidos incrementan el tamaño de poro, reduciendo así significativamente el valor de presión capilar y desarrollando un consolidante con menor tendencia al craquelado. El efecto negativo de este nuevo material es el color blanquecino, debido a la inclusión de partículas coloidales. Esto puede suponer un problema al tratar piedra de tonos oscuros donde se formaría una película blanquecina en la superficie (Mosquera et al., 2003).

Por otro lado, la acción de los alcoxisilanos se basa en la hidrólisis y reacciones de condensación que se producen en la presencia de humedad, formándose gel amorfo como ácido silícico pero, estas reacciones son normalmente lentas. Para obtener un aumento de la reacción, pueden aplicarse junto con catalizadores ácidos o soluciones alcalinas. Los esteres de ácido silícico (SAE) comerciales se puede mezclar con nanopartículas de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ obteniendo soluciones homogéneas blanquecinas, acelerando la hidrólisis y a su vez potenciando la adhesión de los alcoxisilanos al sustrato. Dependiendo de la concentración de nanopartículas utilizadas, así como su relación con la cantidad de SAE, la formación de gel se produce entre los pocos minutos o los días, ya que el $\text{Ca}(\text{OH})_2$ acelera la hidrólisis del SAE formando geles amorfos. Por tanto, la adhesión de los SAE en muchas superficies puede ser mejorada aplicando un pretratamiento de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, potenciando la acción de los SAE. Esta mezcla de consolidantes se aplicó con éxito en la casa parroquial de San Pedro en Aachen-Orsbach (Alemania), construida con piedra carbonática, consiguiendo la rápida formación de superficies hidropelentes y el aumento mecánico del sustrato (Ziegenbalg et al., 2012). Borsoi et al. (2013) han estudiado la optimización de nanocales comerciales (Nanorestore®, CTS) mediante la adición de una concentración reducida, 5% en masa, de silicato de etilo (Estel 1000®, CTS). La mezcla de ambos productos mejoró los resultados mecánicos del sustrato tratado (morteros de cal) y las características microestructurales del recubrimiento, debido a que no se observaron las fisuras y grietas típicas de los silicatos de etilo, además de presentar una distribución homogénea y una alta estabilidad. También se ha estudiado este tipo de mezclas con el objetivo de consolidar zonas muy deterioradas o zonas con faltas de sustrato importantes. En la mezcla de ambos productos, la nanocal actúa como catalizador para la hidrólisis del silicato de etilo y como agente de acoplamiento, aumentando la adhesión al sustrato. El gel de silicato cálcico amorfo hidratado puede rellenar huecos más grandes que el silicato de etilo o las nanopartículas solas y se vuelve hidrófila más rápido que mediante la aplicación del silicato de etilo sin aditivo. Sin embargo, se reduce la absorción y capilaridad del sustrato tratado (D'Armanda & Hirst, 2012).

También ha sido estudiada la adición de nanopartículas a otros tipos de consolidantes. D'Arienzo et

al. (2008) han estudiado la adición de arcillas tipo montmorillonita sódica modificada orgánicamente y nanopartículas de silicato a productos poliméricos comerciales basados en elastómeros de flúor y resina acrílica en acetona (Fluormet CP®, CTS), concluyendo que su aplicación en tobas Napolitanas amarillas mejora la acción protectora y consolidante del polímero, reduciendo la absorción y permeabilidad al vapor de agua e incrementando la resistencia mecánica en mayor medida, sin producir cambios cromáticos en el sustrato tratado.

Con el objetivo de crear un gel sin fracturas Mosquera et al. (2008a y 2008b) desarrollan una estrategia innovadora para obtener geles sin grietas usando un surfactante como patrón para los poros del gel de sílice. Como el agrietamiento del gel ocurre por el gradiente de presión capilar a través de la red porosa, su objetivo es crear un gel en el que se mantenga una presión capilar uniforme creando una distribución de tamaño de poros mayor y lo más uniforme posible, previniendo su agrietamiento. Para ello utilizan un surfactante neutral, n-octilamina (amina primaria), que crea el engrosamiento de la red del gel y disminuye la tensión superficial. Este surfactante interactúa débilmente por enlaces de hidrógeno con el precursor del sílice, permitiendo que sea eliminado mediante el secado ambiental. Así, crean un material con un 80% del volumen total de poros de tamaño mesoporoso, formando un gel transparente, con un radio de poro uniforme y libre de fracturas en los poros del sustrato tratado. En cuanto a su aplicación a material pétreo (biocalcarenita) se concluyó que el surfactante era eliminado tras seis meses de su aplicación, que la penetración lograda en el sustrato pétreo era similar (unos 4 cm) a la obtenida con silicatos de etilo comerciales (Tegovakon V100®) y que el producto reduce la porosidad y aumenta la resistencia mecánica de forma más elevada que el silicato de etilo comercial, mientras que produce una menor reducción de la permeabilidad al vapor de agua. Se ha estudiado también la adición de PDMS como agente hidrofugante, mostrando que el gel mesoporoso formado aumenta el tamaño de poros, facilita la eliminación del surfactante y crea una escala dual de rugosidad (micro y nano) mejorando las características hidrorepelentes de la superficie y la resistencia, además de aumentar su flexibilidad previniendo su agrietamiento. Además, al evitar el agrietamiento del gel, se evita también que entre agua a la estructura porosa de la piedra (Mosquera et al., 2008b; Mosquera et al., 2010; Illescas & Mosquera, 2011). En trabajos posteriores se ha modificado el sol de partida por un oligómero de sílice que evita la adición de agua y etanol (Pinho & Mosquera, 2011).

4.3. Toxicidad

Al igual que las características de los nanomateriales pueden diferir de los materiales con la misma composición pero con un tamaño mayor, también su toxicidad puede variar en magnitud y en efectos, no siendo posible extrapolar los datos entre unos y otros en muchos materiales. Por ejemplo, diferentes tipos de polvo de TiO_2 , considerados no tóxicos, han mostrado tener respuesta tóxica en su versión nano (Kreyling et al., 2006). Méndez et al. (2011) en su estudio del efecto que tiene el $\text{Ca}(\text{OH})_2$ en forma de nanopartículas y puro sobre cultivos celulares, concluyen que su efecto es diferente aun en concentraciones similares. Es por ello que se hace necesario estudiar los riesgos que estos materiales pueden suponer para la salud y también para el medio ambiente. Debido a esta necesidad, ha surgido el término “Nanotoxicología”, el estudio de la toxicidad producida por el efecto de nanomateriales, aumentando el número de publicaciones sobre la misma.

De entre los distintos factores que pueden influir en la toxicidad de estos nanomateriales, entre los que dependen el tipo de exposición, cabe destacar la vía de penetración (en el caso de los nanomateriales aplicados a la conservación destacarían la inhalatoria, dérmica y digestiva), la duración de la exposición y su concentración. Entre los factores que dependen del organismo expuesto, cabe destacar la susceptibilidad individual de este, la realización de una actividad física en el lugar de trabajo, el lugar de depósito, y la ruta que siguen las nanopartículas una vez se han introducido en el organismo. Por último, entre los factores que dependen de los propios nanomateriales destacan la composición, el área superficial, la solubilidad, forma, carga, superficie química, propiedades catalíticas, contaminantes adsorbidos (por ejemplo, metales pesados o endotoxinas) o el grado de aglomeración (Gálvez & Tanarro, 2010). Otra problemática de estos productos son los nanoresiduos que se generan. Bystrzejewska-Piotrowska et al. (2009) sugieren que los materiales que contienen nanopartículas deberían de estar etiquetados con el fin de facilitar la separación futura y los procedimientos de reciclaje.

5. Influencia de las condiciones ambientales en tratamientos de consolidación

En apartados anteriores ya se ha comentado que las condiciones ambientales de humedad y temperatura condicionan en gran medida la eficacia de los tratamientos de consolidación. Aunque la mayoría de fabricantes en las fichas técnicas de los productos consolidantes sí apuntan los rangos de temperatura óptimos para una correcta aplicación de los productos, no se especifican ni la eficacia ni los rangos óptimos de humedad relativa ambiental en su aplicación, a pesar de que en los productos basados en nanopartículas y alcoxisilanos sí se apunta que la humedad relativa puede variar los tiempos de formación del gel de sílice o la formación de calcita. Sin embargo, estas condiciones resultan claves en la aplicación tanto de nanopartículas de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, donde la formación de nanogotas de agua es necesaria para que el CO_2 gaseoso reaccione con estas nanopartículas (Yang et al., 2003), como en el caso de productos alcoxisilanos, que necesitan del contacto con el agua molecular presente en la piedra para reaccionar formando sílice y etanol (Silva et al., 1999). Además, en la aplicación de cualquiera de los productos consolidantes, una elevada humedad relativa ralentiza la volatilidad del disolvente ralentizando el tiempo de secado. Esto permite una mayor penetración del producto, debido a que este dispone de más tiempo para fluir por el sistema poroso antes de que el disolvente se volatilice y permite una consolidación gradual. Si el secado resulta demasiado rápido, por un lado, podría producir pasmosos debido a la condensación de la humedad en las capas superficiales o el re-transporte del producto a la superficie y, por otro, una consolidación exclusivamente superficial, lo que resulta además un obstáculo para la penetración del consolidante en las capas más profundas (Matteini 1989/2004; Villegas et al., 2003; IBZ-Salzchemie GmbH & Co.KG). Un ejemplo de este tipo de comportamiento podría ser el estudio llevado a cabo por Davison (1986), en el que se investigó la interacción entre la temperatura y el deterioro producido por la cristalización de sales, comparando el deterioro de la piedra causado en tres localizaciones con distintas condiciones ambientales (Túnez, Antártica e Inglaterra). Concluyó que existe una relación inversa entre la costra superficial y la penetración de la sal, pudiendo ser debida a la rápida evaporación del agua con contenido de sales solubles en ambientes con altas temperaturas. Por otro lado, la rápida congelación en ambientes muy fríos, produce capas superficiales y poca penetración de las sales, mientras que en ambientes con una humedad relativa mayor no se producen estas costras, sino una mayor penetración y distribución homogénea de la sal en toda el área de las muestras.

5.1 Influencia de la humedad relativa (HR) ambiental en alcoxisilanos

En cuanto a la influencia de las condiciones ambientales durante la polimerización del gel en los productos alcoxisilanos, varios son los autores que han remarcado que la humedad relativa (HR) es una de las variables más importante que afecta este proceso.

Para que la reacción de hidrólisis se produzca, el producto ha de estar en contacto con agua. Esta puede provenir de la atmósfera o de la misma piedra como agua ocluida en los poros (Doehne & Price, 2010). Si la humedad proviene de agua ocluida en los poros, esta puede disminuir la penetración del producto debido al bloqueo producido en el sistema poroso. Además, los productos que no contienen solventes y entran en contacto con agua pueden sufrir reacciones heterogéneas (Scherer & Wheeler, 2009), desaconsejándose su uso en superficies mojadas o cuando hay probabilidades de lluvia (Charola et al., 1984). Además, la aplicación de silicato de etilo en superficies con agua o húmedas es limitada, debido a la propia hidrofobicidad del producto. Por ello, es preferible que el agua necesaria para producir la reacción provenga de la atmósfera. La sequedad inhibe la reacción y, junto con el calor, hace que gran parte de los alcoxisilanos se evapore antes de su gelificación (Wheeler, 2005), disminuyendo por tanto su penetración y su acción consolidante. Esta rápida evaporación produce acumulaciones en superficie, donde el agrietamiento del producto es mayor. Además, estos agrietamientos tienden a propagarse a través de toda la película, fracturando el conjunto de la capa consolidante (Scherer & Wheeler, 2009). Aunque la mayoría de productos contienen un catalizador orgánico de estaño (como el dilaurato de dibutylestaño) para acelerar la hidrólisis, la gelificación puede tardar varios días. En consecuencia, no solo es importante la evaporación durante la aplicación del producto, sino que también lo es durante la gelificación (Scherer & Wheeler, 2009). En cuanto a los resultados obtenidos en distintos estudios, Charola et al. (1984) determinaron que el tiempo necesario para la formación, la cantidad y la integridad

física del gel formado a partir de MTMOS, estaban relacionados con la HR a la que se exponen los alcoxisilanos. Humedades relativas más bajas, producían una gelificación más lenta y una menor cantidad de gel, pero sin desarrollo de fisuras. Mientras que en altas HR (superiores al 50%) se producía una gelificación más rápida, mayor cantidad de gel, pero con presencia de agrietamientos y fisuras. Estos autores colocaron el rango óptimo de HR entre el 40% y el 80%. Frogner & Sjöberg (1996), citados por Wheeler (2005), también concluyen que la polimerización del producto Wacker OH es más lenta cuando este se expone a un 50% de HR comparándolo con un 90% de HR. En cuanto a la acción consolidante según la HR, Domaslawski & Lucaszewics (1988), citado por Wheeler (2005), concluyen que en la aplicación del producto Steinfestiger OH en areniscas y calizas, el aumento producido en la resistencia a la flexión es superior a elevadas HR. También Chiari (1993) concluyó en una aplicación in situ del producto Wacker OH su buena efectividad en condiciones de alta HR ambiental.

5.2 Influencia de la humedad relativa (HR) y CO₂ ambiental en nanopartículas de Ca(OH)₂

Hay factores y condiciones conocidas que controlan la precipitación de polimorfos de CaCO₃, tales como el pH, temperatura, saturación, conductividad o impurezas y aditivos que determinan la precipitación mineral y transformaciones de fase, junto con variaciones morfológicas y estructurales. Entre estos distintos factores que condicionan su precipitación y transformación, se ha determinado que las nano dispersiones coloidales de Ca(OH)₂ están altamente condicionadas por la HR ambiental y los tiempos de exposición, que influyen directamente en la velocidad de carbonatación y en la precipitación de polimorfos de CaCO₃ (Daniele et al., 2008; López-Arce et al., 2010; Gómez-Villalba et al., 2011a y 2011b). Debido a la adsorción de multi capas de agua en el Ca(OH)₂ sólido, las altas condiciones de HR (entre el 75-90%) dan lugar a polimorfos hidratados y anhidros de CaCO₃, precipitaciones más rápidas y tamaños de partículas superiores con mayor cristalinidad (Gomez-Villalba et al., 2011b). Sin embargo, HR inferiores (entorno al 33-54%), dan lugar principalmente a portlandita (Ca(OH)₂) y vaterita (CaCO₃, menos estable que la calcita), tasas de carbonatación más lentas y, tamaños de partícula más pequeños con menor cristalinidad (López-Arce et al., 2011a). En cuanto a los tiempos de exposición, Gomez-Villalba et al. (2011b), muestran que en condiciones de alta HR, donde la precipitación es más rápida, son necesarios al menos 28 días para la transformación total en calcita a partir de las fases polimórficas más inestables (aragonito y vaterita).

El contenido de agua y la HR durante la carbonatación, además de ser factores clave a la hora de determinar la fase final, determinan también la estructura porosa de la matriz resultante en la piedra, mortero o cementos (Arizzi et al., 2015). El alcohol presente en el ambiente también influye en la estabilización de polimorfos de CaCO₃ metaestables, especialmente en altas HR, donde la tasa de evaporación del alcohol es más lenta, dando lugar a contenidos superiores de fases metaestables, como la vaterita y el aragonito (López-Arce et al., 2011a).

Aunque el CO₂ es otro factor clave involucrado en las reacciones de carbonatación, su concentración y registro no es habitualmente considerado en los estudios de carbonatación realizados en este tipo de nanopartículas. Sin embargo, la influencia de la concentración de CO₂ en la aceleración de los procesos de carbonatación de Ca(OH)₂ ha sido debatido extensamente. A pesar de que Van Balen & Van Gemert (1994) concluyeron que la carbonatación de morteros de cal dependía de la presencia de agua y ocurría muy rápido, especialmente en atmósferas saturadas de CO₂, posteriormente Van Balen (2005) mostró que la velocidad de reacción no depende de la concentración de CO₂ en los límites de su estudio. Dheilly et al. (2002) demostraron la importancia del CO₂ y la HR durante los procesos de carbonatación. Estos autores observaron cómo una pasta de cal mostraba una reacción rápida y completa en atmósferas carbónicas mientras que en atmósferas con un bajo contenido de CO₂ la carbonatación tardaba el doble. Cultrone et al. (2005) también demostraron que altas concentraciones de CO₂ favorecían un proceso de carbonatación más rápido y completo, siendo suficientes 8 días para convertir el 90% de portlandita (Ca(OH)₂) en calcita (CaCO₃) en morteros con base de cal. Mostraron que en condiciones naturales la carbonatación es más lenta, no alcanzándose niveles similares hasta los 6 meses, sugiriendo que el proceso de carbonatación está influenciado por la cantidad de CO₂. Recientemente, Visser (2014) ha mostrado que un cambio en la concentración de CO₂ no cambia el proceso de carbonatación y que la cantidad de material que puede carbonatar puede ser determinada sobre la base de la cantidad de calcio en el material sin reaccionar. Sin embargo, Cizer et al. (2012) indican que los procesos de carbonatación se ven cinéticamente favorecidos bajo altas condiciones

de HR y concentraciones de CO_2 , donde la súper saturación juega un papel crítico en la densidad de nucleación y el tamaño de los cristales de CaCO_3 .

El control de la concentración del CO_2 durante los procesos de carbonatación de los productos a base de cal para materiales de construcción in situ, bajo condiciones naturales, es una tarea difícil. Es complicado obtener fuentes de CO_2 fiables, duraderas, económicas y fáciles de manejar (Smallegange et al., 2010). Sin embargo, Saitoh et al. (2004) han desarrollado un método fácil y barato para producir CO_2 , utilizando una solución de levadura y azúcar en botellas de plástico. Bajo condiciones anaeróbicas, la levadura (sinónimo de cepas de *Saccharomyces cerevisiae* o levadura de panadero) convierte el azúcar en CO_2 y etanol (van Dijken et al., 1993; Walker & Dijk, 2006). Daniele et al. (2008) con el objetivo de completar el proceso de carbonatación de nanopartículas de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ añadieron una fuente externa de CO_2 , utilizando una solución de bicarbonato de sodio (NaHCO_3) y alcanzando así una conversión de las nanopartículas del 95%. Sin embargo, la introducción de sal de sodio en el interior del sistema poroso puede producir eflorescencias, por lo que son necesarios realizar más estudios para hallar mejores agentes promotores de la carbonatación de este tipo de nanopartículas sin producir la alteración de los sustratos tratados. IBZ-Salzchemie GmbH & Co.KG en la hoja técnica del producto CaLoSiL® comenta que se podría acelerar el proceso de carbonatación de estas nanopartículas humedeciendo el soporte tratado mediante pulverización de agua. Sin embargo, la adición de agua a un material con un posible contenido de sales podría suponer su movilización y cristalización, provocando efectos adversos.

5.3 Generación de condiciones óptimas de consolidación

Para generar las condiciones ambientales más óptimas en la aplicación de consolidantes (en general para aumentar las condiciones de HR), dos son los sistemas más empleados: la aplicación de apósitos húmedos y el encapsulado de edificios u objetos.

En el caso de las nanopartículas de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, para crear un ambiente húmedo y reducir la velocidad de evaporación, evitando el re-transporte de las nanopartículas y la aparición de velos blancos en superficie, se utiliza y recomienda, la aplicación de apósitos de agua desmineralizada para mantener la superficie húmeda y ralentizar el proceso de carbonatación. Este sistema se ha utilizado por ejemplo en la consolidación de las pinturas Mayas de la Acrópolis Chik naab en Calakmul (México) (Baglioni et al., 2009). Cabe estudiar no obstante, la influencia del aporte de humedad y agua que supone la aplicación estos apósitos en sustratos con sales solubles, pudiendo producir su hidratación y movilización o las consecuencias que puede tener en elementos solubles (como algunos pigmentos) o superficies deterioradas.

El encapsulado de edificios en su totalidad, o únicamente en las zonas donde se va a intervenir, y el encapsulado de objetos muebles a tratar, con el fin de mantener las condiciones de humedad y temperatura recomendables para la correcta aplicación de los productos, o la elección de la estación adecuada del año para llevar a cabo los tratamientos, es algo que se se tiene en cuenta en el caso de algunos tratamientos de consolidación. Por ejemplo, para evitar un calentamiento excesivo en el caso de la aplicación del producto KSE300 (su aplicación se ha de realizar entre 8-25°C), su fabricante recomienda la colocación de toldos, y recuerda que hay que proteger las superficies (antes, durante y después de la consolidación) del sol, la lluvia y el viento. Wheeler (2005) también recomienda, en el caso de la aplicación in situ de alcoxisilanos, proteger las zonas a tratar con lonas de plástico, enmarcados refugios temporales, o andamios cubiertos para la lluvia. Para eliminar la humedad del sustrato también se ha empleado aire seco y caliente mediante secadores, pistolas de calor o calentadores y disolventes volátiles miscibles con agua. En el caso de tratamientos de bioconsolidación, por ejemplo el patentado y comercializado por KBYO Biological, en el que se favorece el crecimiento de las colonias carbonatogénicas que se hallan en la piedra a tratar, aplicando una solución nutritiva, se plantea el encapsulamiento mediante láminas plásticas termorretráctiles. Durante todo el proceso de aplicación se deben mantener unas condiciones de humedad que no favorezcan la evaporación del producto. Así, un andamio envuelto con este tipo de láminas, o con lonas, y la introducción de humidificadores o secadores, constituye un recinto de trabajo donde generar las condiciones ambientales adecuadas, además de permitir la ejecución de los trabajos bajo condiciones climatológicas adversas.

6. Comunidad científica y conservadores-restauradores

Aunque en las últimas décadas se han desarrollado nuevos métodos de consolidación para frenar el deterioro y aumentar la durabilidad de los materiales, debido a la falta de investigaciones en su aplicación (métodos de aplicación, cantidad de producto necesaria, compatibilidad a largo plazo, condiciones ambientales óptimas para su aplicación...), a la dificultad de transferir los conocimientos adquiridos en las pruebas del laboratorio, al desconocimiento de su efecto a largo plazo en su aplicación in situ y a la falta de comunicación adecuada entre las comunidades científicas y los profesionales dedicados directamente a la conservación y restauración, estos nuevos productos no son habitualmente aplicados. Así, los productos y métodos tradicionales a base de consolidantes orgánicos siguen siendo todavía los más aplicados, aun conociendo que en muchos casos no son los tratamientos óptimos para determinados sustratos o situaciones, justificando su uso más en base a las habilidades personales y experiencia del restaurador que en argumentos científicamente demostrados. Por lo tanto, en el campo de la conservación científica cabe preguntarse ¿Dónde queda el conservador-restaurador (que es quien realmente ha de aplicar los productos estudiados)?, ¿Las investigaciones realizadas en el laboratorio, o incluso pruebas piloto in situ a corto plazo, son realmente útiles en su aplicación real a una escala mayor en una obra de restauración?


Según Doehne & Price (2010) no hay razón para llevar a cabo una investigación a menos que los resultados obtenidos puedan ser aplicados en la práctica. Sin embargo, esto muchas veces no se cumple. Lambert (2009) se cuestiona la medida en que la información a disposición de los conservadores-restauradores es útil para ayudar a tomar decisiones basadas en la evidencia, preguntándose por qué los investigadores no se centran en estudiar las sustancias realmente accesibles al usuario final, ofreciendo mediante sus investigaciones garantías razonables para la selección de opciones viables por parte del conservador-restaurador. Según Wheeler (2005), lo que los conservadores-restauradores quieren saber en última instancia es cómo, cuándo y en qué condiciones usar los productos. Sin embargo, en muchos casos las investigaciones no son extrapolables a la realidad, bien porque no son viables in situ, no pudiendo ser incorporadas porque se trata de procedimientos específicos para un determinado monumento, porque no se discuten abiertamente los intentos fallidos o bien porque no se justifican las decisiones tomadas en una investigación. Esto impide poder determinar la viabilidad de una propuesta de tratamiento sobre otra. Así, en muchos casos, cuando el lector de un trabajo de investigación finaliza su lectura, este se plantea si los avances son realmente aplicables y si se llevaron a cabo en la realidad y, en caso afirmativo, en qué consistieron realmente (Doehne & Price, 2010). Sin embargo, desde la parte que atañe a los conservadores-restauradores, también estos han de estar al tanto de las investigaciones que se van publicando y han de dejar de pensar en recetas universales y en afirmaciones que conduzcan a emplear siempre un producto u otro. Se debe realizar un verdadero esfuerzo por entender las investigaciones científicas y las características de cada caso particular, para poder extrapolar los resultados de estas investigaciones a su aplicación real, pudiendo usar estas como base para escoger un producto u otro según el objetivo perseguido y las características tanto intrínsecas como extrínsecas del sustrato a tratar.



2. OBJECTIVES



1. To carry out a literature review on the definition, goals, features, application methods and environmental conditions of traditional consolidation treatments (alkoxysilanes and acrylic resins) and new nanoparticle based consolidating products, identifying the unsolved aspects of the effect of these products, that could be applied in decayed stone materials of architectural and archaeological Cultural Heritage, to slow down damage and to increase their durability. Finally, the analysis of economic benefits that restoration projects and the exploitation of architectural and archaeological heritage can have to justify the importance of the development of good restoration, conservation and valorization projects is revisited.
2. To assess the conservation state and the internal non-visible damage of stone and ceramic materials to determine the restoration needs and achieve Cultural Heritage conservation and, study the consolidation effects of selected consolidating products by means of portable non-destructive analytical techniques (NDT) that allow physico-chemical analysis by minimizing handling and avoiding sampling of Cultural Heritage materials.
3. To study the implications of the type of application method on the effectiveness of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ nanoparticles applied as a consolidating product to decayed stone materials.
4. To analyze the influence of the environmental conditions (relative humidity (RH) and CO_2 concentration) on the consolidation effect of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ and SiO_2 nanoparticles and traditionally used alkoxysilanes in a short and longer term and hence, in the durability under aggressive environments of treated stone substrates.
5. To evaluate and compare the changes produced in the physical properties of architectural and archaeological stone treated substrates (mechanical properties, pore network, hydric behavior, texture, surface roughness and aesthetic properties), both on site and in laboratory, due to the application of the most employed consolidation treatments used by restorers (alkoxysilanes and acrylic resins) and novel commercial consolidation products based on SiO_2 and $\text{Ca}(\text{OH})_2$ nanoparticles available on the market.
6. To examine the aging of the studied consolidating products to evaluate if the treatments slow down damage of the stone treated substrates increasing their durability by the analysis of the physical stability of the products and, the study of the evolution of the consolidation action under aggressive environmental external conditions, especially related to water and soluble salts.
7. To provide applicable results for conservators and restorers and inexpensive and reliable methods that can be easily applied in the laboratory and on site.



3. MATERIALES SELECCIONADOS Y METODOLOGÍA EMPLEADA

1. Materiales seleccionados
2. Metodología de análisis y ensayos

1. Materiales seleccionados

1.1. Materiales pétreos

Diversos han sido los sustratos seleccionados para su empleo en los estudios realizados, escogiendo por una parte, materiales pétreos ampliamente empleados en el patrimonio arquitectónico y abundantes en el patrimonio arqueológico y por la otra, seleccionando sustratos con distintas propiedades físicas, químicas, mineralógicas, morfológicas y estéticas, así como con distintos estados de conservación y alteraciones para ser estudiados con la finalidad de analizar el comportamiento y la eficacia de distintos tratamientos de conservación según sus características específicas.

1.1.1. Materiales arquitectónicos y escultóricos

La piedra natural se ha utilizado para la construcción de monumentos y viviendas desde la antigüedad como un recurso geológico cuyo uso se ha ido perfeccionando a lo largo de la historia. Ha sido muy apreciada en distintas épocas para todo tipo de construcciones, como las pirámides de Egipto, la ciudad prehispánica de Teotihuacan en México, la Gran Muralla China, el Parque Nacional Rapa Nui en Chile, el Taj Mahal en India o la Alhambra en España. Su uso en patrimonio está motivado por su durabilidad, por ser un recurso abundante, por su fácil extracción, labrado y sencilla colocación entre otros factores. En su uso se puede diferenciar la piedra de construcción o cantería como el material que puede ser incorporado a la estructura, o la piedra ornamental que, aunque pueda tener esas cualidades, se valora más por sus posibilidades decorativas, colocándola en zonas nobles y escultóricas (Fort, 2009).

De entre los distintos tipos de materiales pétreos empleados en patrimonio arquitectónico (constructivo y ornamental) y escultórico, se han seleccionado cuatro rocas sedimentarias (materiales pétreos naturales) (Fig. 3). Abundantes rocas sedimentarias están formadas por fragmentos pertenecientes a otras rocas más antiguas que han sido transformadas por procesos físico-químicos y erosionadas por la acción del agua, el viento o el hielo glaciar y se presentan en depósitos o sedimentos que forman capas o estratos superpuestos (Cruz, 2015). De entre los distintos tipos de rocas sedimentarias se han seleccionado como piedra natural empleada como material de construcción, dos calizas (Piedra Bateig y Piedra de Lecce), una dolomía (Piedra de Redueña) y una arenisca (Calcarenita de Bizerta).

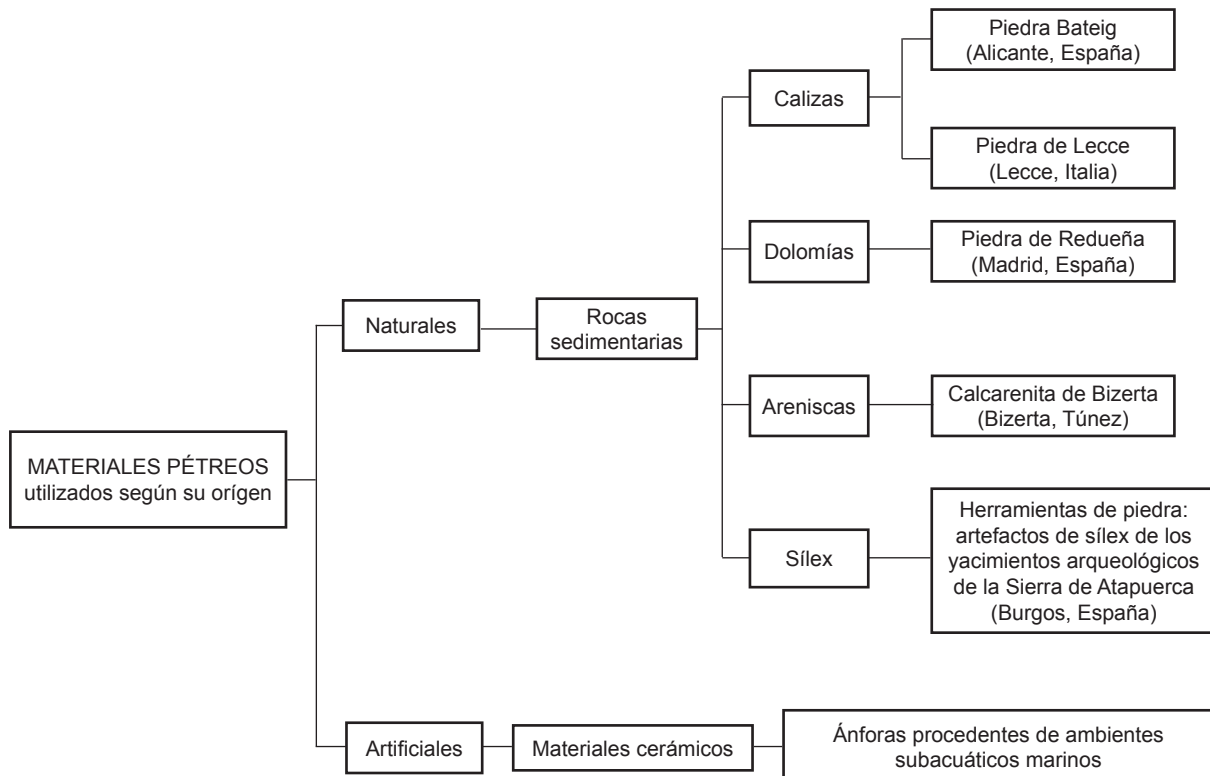


Figura 3. Materiales pétreos y cerámicos seleccionados por su amplio uso en patrimonio arquitectónico, escultórico y arqueológico, y clasificados según su origen.

- Piedra Bateig

La piedra Bateig seleccionada para los distintos estudios, también llamada piedra de Novelda, es conocida como material de construcción desde el siglo XIII. Ha sido utilizada sobre todo en edificios y monumentos de Valencia y Alicante (Fort et al., 2002). Desde finales del siglo XIX hasta la actualidad se ha empleado en edificios y monumentos de Madrid debido a la red ferroviaria del levante (Fort, 2002). Ejemplo de su utilización son el monumento a Teodoro Llorente en Valencia (Algozzini et al., 2004), los Palacios Civiles del Siglo XVIII, actual sede del Museo Provincial de Bellas Artes de Alicante (Louis, 2001), o la cripta y la cúpula de la Catedral de la Almudena (siglo XIX- XX) (Fort et al., 2001). Presenta diferentes variedades dependiendo de su composición mineralógica y textura (Louis, 2001) y, debido a los diferentes comportamientos hídricos según las variedades, la durabilidad y las patologías que desarrollan también son diferentes (Fort et al., 2002).

Para los estudios llevados a cabo se ha escogido la variedad denominada comercialmente Piedra Bateig Diamante (Fig. 4). Es una biocalcarenita de grano fino con un color entre blanco y amarillo pálido. Está compuesta por un 75-80% de calcita (CaCO_3), un 5% de dolomita ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$), 5-10% de cuarzo y un 5-10% de filosilicatos (Iglesia et al., 1997). Contiene fósiles como foraminíferos y briozoos, trazas de moluscos y equinodermos, así como fragmentos de cuarzo en diferentes proporciones. No contiene apenas material cementante (está por debajo del 10%), constituido por esparita (con cristales de $\text{CaCO}_3 > 5 \mu\text{m}$) y en menor parte sílice (SiO_2). La porosidad total abierta es cercana al 22% (Aidico, 2014) con un radio de poros inferior a $5 \mu\text{m}$ y la densidad aparente es de 2.110 kg/m^3 .

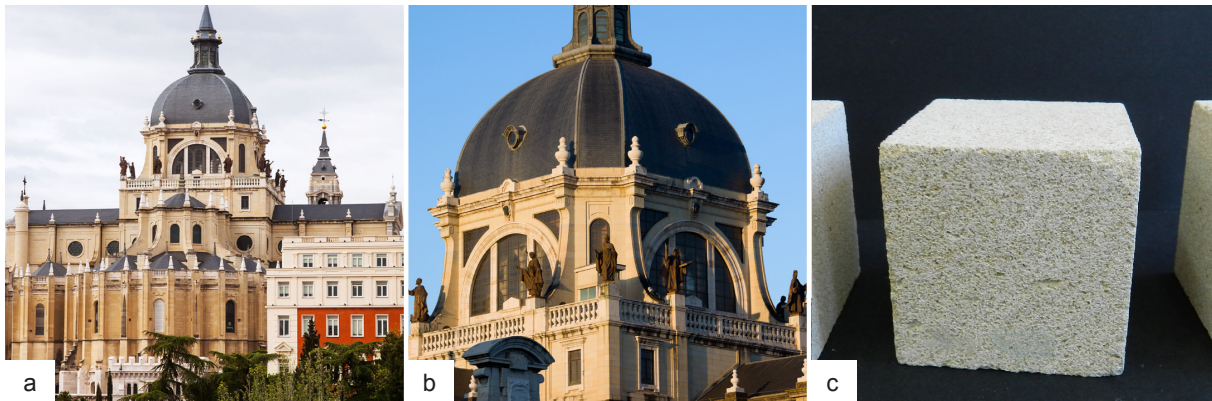


Figura 4. Piedra Bateig, variedad Diamante (caliza de Alicante). a) Catedral de la Almudena (Madrid, España) [Iakov Filimonov] © 123RF.com; b) Detalle de la cúpula de la Catedral de la Almudena [rogna] © 123RF.com; c) Probetas de 5x5x5 cm utilizadas en los ensayos realizados en laboratorio de piedra Bateig Diamante.

- Piedra de Lecce

La Piedra de Lecce, también llamada piedra Leccese, fue utilizada desde la antigüedad en Otranto (sur de Italia) donde se encuentran numerosos dólmenes, menhires y edificios romanos. Se trata de una caliza margosa del Mioceno típica de la región del Salento (sur de Italia). También se halla en Sicilia, y en la cuenca del Mediterráneo incluyendo Malta, Turquía, España, Israel y Túnez (Calia et al., 2014). Es y ha sido muy utilizada por la facilidad con la que se trabaja debido a la presencia de arcilla que permite su modelado en torno o de forma manual. Se utilizó principalmente en los monumentos históricos del sur de Italia, especialmente durante el período Barroco (desde el final del siglo XVI a la primera mitad del siglo XVIII) siendo ejemplos significativos de su uso los frisos, capiteles, pináculos y rosetones de los palacios e iglesias de Lecce, como el Palacio de Gobierno (siglo XVII), la Iglesia de la Santa Cruz (siglo XIV-XVII), la iglesia de Santa Clara (siglo XV) o la Catedral (construida en el siglo XII, reconstruida en el siglo XIII según el estilo románico y renovada en el siglo XVII según el estilo barroco). La propia naturaleza de la piedra la hace sensible al deterioro derivado de las condiciones ambientales y la humedad, por lo que los maestros barrocos llegaron a tratarla con leche para aumentar su resistencia (Margiotta & Negri, 2004). Suele estar afectada por alveolización y ataque biológico. Además, los procesos de disolución de carbonatos y la hidratación de minerales de la arcilla contribuyen a la descomposición del material. Tras un declive del uso de piedra natural a mediados del siglo XX, en la actualidad ha vuelto a ponerse de moda en edificios modernos, esculturas y ornamentos de pequeño tamaño, debido al creciente interés en el uso de tecnologías constructivas basadas en la

utilización de materiales autóctonos (Calia et al., 2014).

La piedra seleccionada para los distintos estudios llevados a cabo es una biocalcarenita de grano fino con un color amarillo pálido (Fig. 5). Está principalmente compuesta por una fracción micrítica (cristales de $\text{CaCO}_3 < 5 \mu\text{m}$), minerales de arcilla fina y escaso cemento calcítico criptocristalino. Contiene fragmentos de microfósiles, granos de glauconita, cristales esporádicos de cuarzo y nódulos de fosfato. La porosidad total abierta es de alrededor del 30-40% (con un tamaño de radio de poros principalmente por debajo de $5 \mu\text{m}$). La roca tiene alrededor del 80% de CaCO_3 y el residuo insoluble está formado esencialmente por minerales arcillosos y glauconita (Vasanelli et al., 2013 Calia et al., 2014).



Figura 5. Piedra de Lecce (caliza de Italia). a) Iglesia de la Santa Cruz (Lecce, Italia) [Ina Van Hateren] © 123RF.com; b) Detalles ornamentales de la Iglesia de la Santa Cruz [jorisvo] © 123RF.com; c) Probetas de 5x5x5 cm utilizadas en los ensayos realizados en laboratorio de piedra de Lecce.

- Piedra de Redueña

La piedra de Redueña ha sido uno de los materiales más empleados a lo largo de la historia en el patrimonio arquitectónico y escultórico de la Comunidad de Madrid, siendo uno de los tipos de rocas carbonatadas más utilizadas. Se empleó intermitentemente desde la época romana, alcanzando su máximo esplendor entre los siglos XIV y XVI. Entre los siglos XVI y XVII se comercializó por toda la provincia (Fort et al., 2007). Fue objeto de intensa explotación, debido tanto a su situación geomorfológica (los afloramientos se sitúan en laderas y próximas a los ríos), como por su facilidad de extracción, manejo y labra. Además de emplearse como roca de construcción u ornamental, también fue utilizada para áridos de machaqueo, en morteros o en la fabricación de cerámicas y pinturas (Mendiña et al., 2005). Algunos ejemplos de monumentos construidos con dolomías de Redueña son el Ábside de la Iglesia de San Juan Bautista de Talamanca del Jarama, construido en el siglo XIII, o la portada de la iglesia de San Pedro Advíncula en Redueña construida entre el siglo XIV y XV.

Para los estudios llevados a cabo se ha escogido una dolomía del Cretácico Superior del Noroeste de la región de Madrid (Fig. 6). La dolomía de Redueña presenta un color ocre, una baja dureza y está compuesta predominantemente por dolomita ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$), aunque se encuentra asociada en cantidades variables a calcita (CaCO_3), que en cantera pueden llegar a ser superiores del 10%. Se caracteriza por una elevada porosidad abierta ($16,4 \pm 3,4\%$), la morfología de sus poros es regular, su tamaño oscila entre $100\text{-}200 \mu\text{m}$ y 7mm (de diámetro) y puntualmente aparecen rellenos por cemento calcítico (Fort et al., 2008).

- Calcarenita de Bizerta

De entre los distintos atractivos culturales de Túnez (en su mayoría yacimientos arqueológicos y monumentos), Bizerta (a 65 km al noroeste de la capital), la denominada “perla del Norte”, es una de las más conocidas debido a que fue una de las encrucijadas de las distintas civilizaciones que habitaron el mediterráneo. Bizerta fue fundada por los fenicios, pasó a depender de Cartago y tras su caída en las Guerras Púnicas pasó a ser colonia romana. Los vándalos ocuparon la región tras la caída del Imperio romano, posteriormente fue ocupada por los bizantinos y finalmente por los árabes en el siglo VII. Conoció su máximo esplendor en el siglo XIII debido a su situación geográfica en las rutas de las costas septentrionales africanas. Entre los siglos XIV-XV acogió a judíos y musulmanes expulsados de la Península Ibérica y se convirtió en una república de corsarios. Fue ocupada en 1535 por España

y tras enfrentamientos con los turcos, en 1573 pasó a manos otomanas. En 1881 Francia ocupó el país y lo convirtió en protectorado colonial hasta 1956 cuando Túnez alcanzó la independencia. Entre su patrimonio artístico cabe destacar la Medina donde se encuentra la Mezquita Mayor (siglo XVII), el puerto antiguo, la Alcazaba, la Ksiba o pequeña ciudadela (siglo XI), el Fuerte Español (siglo XVI) o el barrio de los Andalusíes (siglo XVI) (Bionus et al., 2000; Britannica, 2007). La mayoría de los monumentos de Bizerta al igual que muchos otros en las costas de Túnez están construidos con el mismo tipo de roca utilizada en monumentos históricos de toda la cuenca mediterránea.

El monumento estudiado en esta tesis corresponde al Fuerte Español de Bizerta, un bastión del siglo XVI situado en la cima de una colina en Bizerta (Fig. 7). Su nombre, en realidad inadecuado, parece ser atribuido a la construcción de un fuerte realizado por los españoles que ocuparon la ciudad entre 1535 y 1573. Sin embargo, fue el pachá de Argel, Eulj Ali, quien ordenó su construcción en 1570, no teniendo tiempo de acabarlo cuando sus tropas fueron expulsadas de Bizerta (Bouita, 1992). En los trabajos se ha estudiado el material pétreo utilizado para cubrir los muros de las fachadas Norte, Este y Sureste. Las piedras de la fachada fueron reemplazadas en una intervención de restauración llevada a cabo hace 100 años debido a su mal estado de conservación. Sin embargo, en solo 100 años los sillares reemplazados muestran un alto grado de alteración debido a un dramático deterioro alveolar, descohesión y pérdida de material en parte debido a la acción del spray marino. Además, el monumento tiene problemas de humedad, disgregación de morteros de junta y restauraciones inadecuadas.

Los monumentos de Bizerta como el Fuerte Español (al igual que otros como las ciudadelas de Kasva y Ksiba y las mezquitas de Ksiba y la Medina) están construidos con arenisca eólica del Cuaternario de diferentes períodos, de composición silíceo y carbonática. Se trata de areniscas bioclásticas (calcarenitas) de origen geológico sedimentario detrítico, por transporte eólico de granos de arena silíceos y sedimentación de dunas con fragmentos de conchas calcáreas. Estos depósitos eólicos afloran a lo largo de toda la costa norte de Bizerta y pertenecen a la formación geológica Cap-Blanc de edad 350000 AP según Paskoff & Sanlaville (1986). Varias canteras han sido identificadas siendo las más importantes las canteras de R'mel y Oued Eddamous (Zoghlami & Gómez-Gras, 2010).

Túnez es uno de los principales destinos turísticos del Mediterráneo, con seis millones de turistas en el año 2014. El turismo, principal fuente de ingresos y que emplea al 13,8% del total de trabajadores del país, supone el 7% del PIB directo y podría llegar al 15% contando con las actividades indirectas relacionadas con él (Grau, 2015).

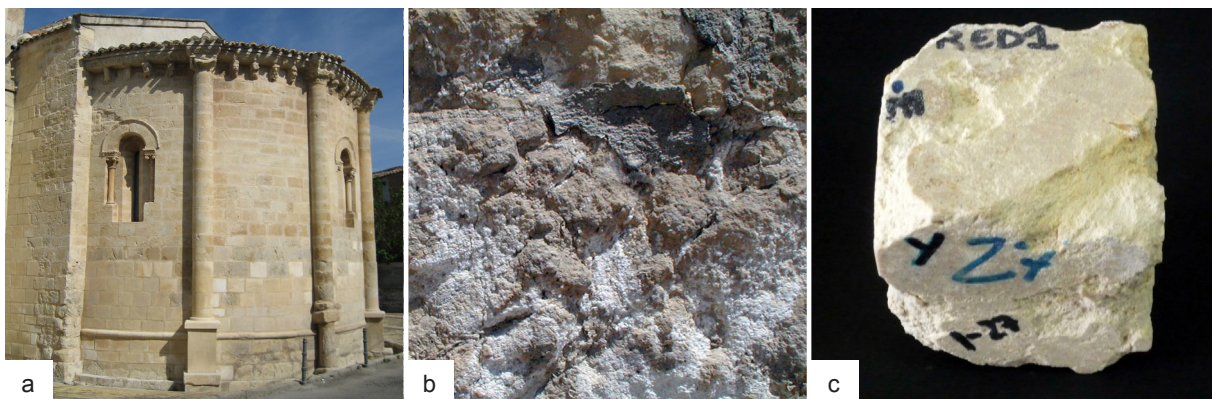


Figura 6. Piedra de Redueña (dolomía de Madrid). a) Ábside de la Iglesia San Juan Bautista (Talamanca del Jarama, España); b) Detalle del deterioro causado por la cristalización de sales en el ábside; c) Probetas de 5,5 x 5,5 x 5,5 cm utilizadas en los ensayos realizados en laboratorio de piedra de Redueña.

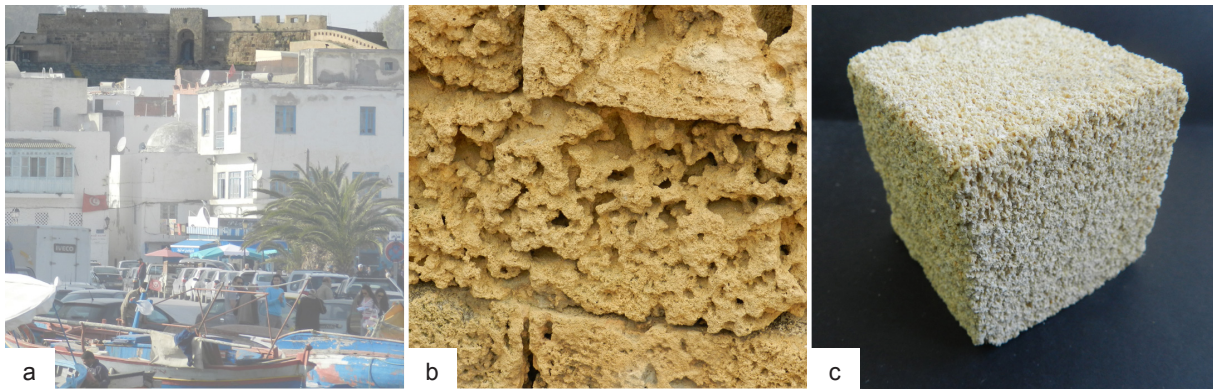


Figura 7. Calcarenita de Bizerta (arenisca de Túnez). a) Vista del Fuerte Español de Bizerta (Túnez) desde el puerto; b) Detalle del muro del fuerte con sillares alterados por deterioro alveolar y pérdida de material; c) Probetas de 5 x 5 x 5 cm utilizadas en los ensayos realizados en laboratorio extraídas de sillares desprendidos del fuerte.

1.1.2. Materiales Arqueológicos

De entre los distintos tipos de materiales hallados en yacimientos arqueológicos, se han estudiado artefactos de sílex (piedra sedimentaria en forma de nódulos asociada a rocas calizas) procedentes de los yacimientos arqueológicos de la Sierra de Atapuerca (Burgos, España) y materiales cerámicos (ánforas) de distintas épocas históricas procedentes de ambientes subacuáticos marinos (Fig. 3).

- Herramientas de piedra: artefactos de sílex de los yacimientos de la Sierra de Atapuerca (Burgos, España)

Las cuevas de la Sierra de Atapuerca contienen numerosos vestigios fósiles de los primeros seres humanos que se asentaron en Europa, desde hace casi un millón de años hasta nuestra era. Esos vestigios constituyen una fuente excepcional de datos, cuyo estudio científico proporciona información inestimable sobre el aspecto y el modo de vida de esos antepasados remotos de nuestra especie. Así, la evidencia más temprana y más abundante de la humanidad en Europa se encuentra en las cuevas de la Sierra de Atapuerca y los restos fósiles hallados constituyen una reserva excepcional de información sobre la naturaleza física y la forma de vida de las comunidades humanas más antiguas de Europa (Unesco). Desde tiempos muy lejanos el hombre ha utilizado materiales que pudieran ofrecerle alguna utilidad, como maderas, huesos, conchas de moluscos, etc. Pero debido a lo perecedero de estos materiales, pocos han llegado hasta nuestros días como testimonio de esta actividad humana. Sin embargo, la resistencia de los materiales líticos, fabricación de herramientas de piedra, al deterioro ha permitido que aparezcan en suficiente cantidad como para ser los testigos más antiguos (estas herramientas se han usado desde hace más de 2,3 millones de años) del trabajo humano (Merino, 1994).

Yacimientos de la Sierra de Atapuerca

La sierra de Atapuerca está situada a unos 15 km al Este de la ciudad de Burgos. Desde el punto de vista geológico, está formada por caliza, areniscas y arenas del Cretácico Superior (datadas en torno a los 80-100 millones de años), en cuya cubierta aparecen representados materiales del Cuaternario por terrenos aluviales y terrazas del río Arlanzón. Durante milenios, en la Sierra de Atapuerca se produjeron cavidades subterráneas debido a las fluctuaciones fluviales provocando la disolución de las calizas (sistema kárstico). Desde hace al menos un millón de años, coincidiendo con el descenso de las aguas subterráneas, se han ido formando cavidades en su interior. Estas cavidades subterráneas se abrieron al exterior en varios lugares, formando cuevas que fueron posteriormente ocupadas por humanos y animales. Posteriormente, estas mismas cuevas se colmataron de sedimentos y sus entradas se colapsaron, conservando intacto su registro arqueológico y paleontológico (Quam).

En la Sierra de Atapuerca se ha intervenido en 4 sectores diferentes: Trinchera del Ferrocarril, Cueva Mayor, Cueva del Mirador y la zona exterior del karst. Los yacimientos en cueva son por orden cronológico de ocupación humana: Sima del Elefante, Gran Dolina, Galería, Sima de los Huesos, Portalón y Mirador (Carbonell, 2014). Los de Trinchera del Ferrocarril fueron descubiertos a finales del siglo XIX debido a la construcción de un ferrocarril minero por parte de una compañía inglesa que

pretendía explotar una serie de minas de hulla y hierro en la cercana Sierra de la Demanda. Para salvar la elevación que suponía la Sierra de Atapuerca, se trazó una trinchera de 500 metros de longitud y 20 metros de profundidad que dejó al descubierto los yacimientos, aunque su investigación sistemática comenzó en 1978. El conjunto de los yacimientos de la Trinchera, contiene una secuencia de niveles arqueológicos con evidencias de presencia humana entre alrededor de 1,2 millones de años a 200.000 años de antigüedad. En los estudios llevados a cabo en esta tesis, se ha trabajado con muestras de sílex de Galería (Covacha de los Zarpazos, nivel GIII) y Gran Dolina (nivel TD10-2) proporcionadas por los restauradores del Institut Català de Paleoeecologia Humana i Evolució Social (IPHES).

Tres son los yacimientos que se han excavado en la Trinchera del Ferrocarril de sur a norte: (i) La Sima del Elefante, el yacimiento en cueva más antiguo en el que se trabaja en la Península Ibérica y en el cual en 2007 se descubrieron los restos humanos más antiguos de Europa Occidental; (ii) Gran Dolina, una cueva de más de 16 metros con rellenos de sedimentos correspondientes a 11 niveles estratigráficos. En la unidad TD10, con una antigüedad entre 500.00 y 300.00 años, se ha encontrado la mayor acumulación de restos arqueológicos de toda Atapuerca. Se trata de una cavidad utilizada reiteradamente como campamento base de grupos numerosos de homínidos con características de subsistencia y tecnológicas diferentes. Entre los dos niveles superiores (TD10-1 y TD10-2) se han hallado más de 35.000 artefactos líticos y 120.000 restos de fauna (Carbonell, 2014); (iii) Complejo Galería, con una antigüedad entre 500.00 y 180.000 años. Es un yacimiento en el que una sima vertical funcionó como una trampa natural en la que se precipitaron animales que propició la afluencia de carnívoros y de los propios homínidos para aprovechar los recursos cárnicos allí acumulados. En las tres áreas se han hallado 1500 objetos líticos y alrededor de 7000 restos de macromamíferos asociados a fósiles de microvertebrados (Cáceres et al., 2010). Está dividida en 3 secciones: Tramo Central, Covacha de los Zarpazos y Trinchera norte. El relleno sedimentario se compone de cinco unidades litoestratigráficas (de GI a GV), siendo la unidad GIII rica a nivel arqueológico tanto en artefactos líticos como en restos de fauna (Carbonell, 2014).

Herramientas de piedra (artefactos de sílex)

El sílex es uno de los materiales más utilizados como materia prima para la fabricación de herramientas debido a su dureza (resistencia al rayado), isotropía, tenacidad (facultad de astillarse en esquirlas al sufrir un golpe) y a la obtención de filos cortantes (Semenov, 1981; Merino, 1994). Es una roca silíceo constituida mayoritariamente por cuarzo (SiO_2), aunque en su proceso de formación pueden interferir otros minerales, que pueden ser silíceos (polimorfos de la sílice como la moganita o el ópalo) o no silíceos, denominándose impurezas. Las impurezas tales como minerales de la arcilla, carbonatos o materia orgánica entre otros, pueden tratarse de minerales que se encontraban presentes cuando se produjo la silicificación como componentes de las rocas encajantes que quedan incorporados al sílex en su formación o han podido precipitar posteriormente en sus poros, fracturas y cavidades (Tarrío, 2001). Puede generarse a partir de varios mecanismos: acumulación y posterior compactación y recristalización de microorganismos silíceos, ataque de disoluciones silíceas a diferentes rocas generando su reemplazamiento (como consecuencia se originan rocas de sílice con morfología de nódulos y cuerpos irregulares incluidos en las rocas reemplazadas o rocas encajantes, habitualmente calizas) o la transformación de otros materiales previos como silicatos sódicos o determinados tipos de arcillas (Bustillo et. al., 2002).

Artefactos de sílex hallados en los yacimientos de Galería y Gran Dolina

Los artefactos de sílex estudiados en esta tesis proceden de los yacimientos de Gran Dolina y Galería, dos de las cuevas ubicadas en la Trinchera del Ferrocarril (Fig. 8). Entre los objetos excavados en los distintos yacimientos de Atapuerca, los utensilios y restos de industria lítica son los más numerosos. Estos objetos son clasificados según los procesos de producción utilizados, con una numeración que va del 1 (el más antiguo y más simple, constituidos por machacadores y lascas para cortar) al 4. Los objetos líticos hallados en el yacimiento de Galería pertenecen al Modo 2 o Achelense, y están elaborados sobre todo en sílex y en cuarcita. Son característicos los grandes instrumentos, como los bifaces y los hendedores, aunque predominan los útiles retocados sobre lascas de pequeño y mediano formato como raederas, denticulados y puntas (Carbonell, 2001). Las actividades realizadas con estos útiles eran principalmente de carnicería, aunque se ha identificado también su uso en pieles y, en menor

medida, en vegetales (Sala, 1997; Márquez et al., 1999 y 2001; Ollé, 2003). En el caso de los objetos hallados en el yacimiento de Gran Dolina (nivel TD10), la presencia de grandes instrumentos disminuye respecto al yacimiento anterior, hallando un mayor número de objetos realizados sobre pequeñas lascas morfológicamente diversas y estandarizadas. Estos muestran la transición entre los períodos Achelense o Modo 2 al Musteriense o Modo 3, y la principal actividad documentada de los útiles fue la carnicería aunque también se ha identificado su uso en trabajos de piel y madera (Carbonell, 2014).

La Sierra de Atapuerca ofreció a los homínidos una amplia gama de materias primas durante el Pleistoceno temprano y medio, todas ellas en afloramientos a una distancia máxima de 3 km (Ollé et al., 2013). Entre ellas, el sílex fue el material más utilizado, dividiéndose en dos grupos petrológicos según su formación: Sílex Neógeno y sílex Cretácico.

El sílex Neógeno es la materia prima utilizada por excelencia en la Sierra de Atapuerca (García-Antón et al., 2002; Navazo et al., 2008; Ollé et al., 2013; Carbonell, 2014). Pertenece al Mioceno Tardío (Pineda, 1997) y se encuentra en forma de grandes bloques que afloran después de la erosión de margas y calizas margosas que los contenían. Este se formó después de la precipitación de sílice en un entorno hipersalino rico en yeso y carbonatos. A pesar de mostrar irregularidades en su textura y calidad que limitaron su trabajabilidad, su abundancia, disponibilidad y el tamaño de los bloques hicieron que fuese el material más utilizado (Ollé et al., 2013). En cuanto a su composición, en estudios anteriores (Sala, 1993; Navazo et al., 2008) se determinó que el sílex hallado en los yacimientos de Atapuerca procedente de la formación geológica de edad Neógena estaba formado por cuarzo y moganita. Mediante los estudios de microscopía realizados por Navazo et al. (2008), se observó que el sílex Neógeno era muy heterogéneo, poroso, con cierta cantidad de yeso, impurezas de pequeño tamaño de minerales opacos (piritas u óxidos de hierro) y que en algunos casos los poros estaban rellenos con cemento de calcita. El sílex Cretácico, menos utilizado, pertenece al Cretácico Superior (Pineda, 1997) y se asocia a la formación de piedra caliza micrítica de la misma época situada en la sierra. Presenta generalmente unas texturas homogéneas, microcristalinas y con restos de fósiles (bioclastos), muy fragmentados y no identificables (Navazo et al., 2008). Los utensilios hallados suelen ser de pequeño tamaño debido a que el material primario se encuentra en forma de nódulos reducidos, aproximadamente de 20 cm (García-Antón et al., 2002). Las diferencias más claras entre el sílex Neógeno y Cretácico son de tipo textural, además de que se puede considerar como criterio diferenciador la cantidad de moganita presente en las muestras, que en los sílex neógenos es muy superior a la que aparece en los cretácicos (Navazo et al., 2008).

Muchos de los pequeños artefactos de sílex encontrados en yacimientos arqueológicos, son hallados en muy mal estado de conservación, presentándose disgregados, pulverulentos o con falta de cohesión (Fig. 8) (Mosquera, 1992; Font et al., 2010; Ollé, et al., 2013). Este mal estado de conservación no se produce solo en los objetos de sílex procedentes de los yacimientos de Atapuerca, ya que también es característico en excavaciones de otros yacimientos, como por ejemplo, en los restos de sílex del yacimiento del Pleistoceno Medio de La Cansaladeta (Tarragona, España) o en las muestras Orgnac 3 (Ardèche, Francia) (Bertral, 2008; Font et al., 2010). Debido a esta pérdida de integridad, son necesarias intervenciones de consolidación, bien in situ para evitar alteraciones mayores durante su extracción (pre-consolidación) o, bien posteriormente en los laboratorios de restauración. Sin embargo, muy pocos son los estudios llevados a cabo en el análisis del deterioro del sílex arqueológico y menos aún, en los tratamientos de consolidación aplicados.

Valor económico

Los yacimientos de Atapuerca están incluidos en la Red Europea del Pleistoceno que agrupa los yacimientos y centros museísticos del Pleistoceno más destacados del continente. Son desde el año 2000 Patrimonio de la Humanidad y desde el año 2015 Lugar de Valor Universal Excepcional (junto con el Sistema "Atapuerca, Cultura de la Evolución" que engloba la Fundación Atapuerca, las infraestructuras que apoyan los yacimientos y el Museo de la Evolución Humana).

Entre los distintos estudios sobre los yacimientos de Atapuerca y los objetos en ellos hallados que se llevan a cabo, en el año 2014 la revista Nature pronosticó como uno de los 10 avances científicos más relevantes del 2015 la investigación que se está llevando a cabo en Atapuerca para decodificar el genoma de los restos humanos de 400.000 años de antigüedad descubierto en el yacimiento de la Sima de los Huesos. Los resultados obtenidos podrían ayudar a aclarar la relación evolutiva entre los

seres humanos, los neandertales y otro antiguo grupo llamado Denisovanos (Gibney, 2015). Según los datos proporcionados por la Junta de Castilla y León recogidos en la noticia de la agencia EFE (Agencia EFE, 18 junio 2015), el sistema que engloba todas las infraestructuras vinculadas a los yacimientos de Atapuerca (Yacimientos, Parque Arqueológico y Museo de la Evolución Humana) ha generado entre 2009 y 2014 un total de 92 millones de euros, constituyendo un retorno de inversión mayor que el coste del propio Museo de la Evolución Humana. Además, las actividades vinculadas al proyecto han supuesto la visita de 190.000 turistas en 2014, convirtiéndose en desarrollo para la economía local. Desde que se inauguró, 1.767.253 personas han visitado el Sistema de Atapuerca. Además, según los datos publicados en enero del 2015 por el Museo, el sistema de Atapuerca elevó el número de visitantes un 24% en el año 2014, y el museo en casi el 30%, obteniendo un número de visitantes mayor en las exposiciones temporales (155.367 visitantes) que en la exposición permanente (151.941 visitantes) quedando relevante la importancia de llevar a cabo una oferta cultural activa. En el caso de los yacimientos, también se aumentaron las visitas un 10%, pasando de 66.996 visitantes en el año 2013 a 73.423 visitantes en el año 2014, mientras que en el Parque Arqueológico las visitas aumentaron un 14% llegando a las 57.710 visitas.



Figura 8. Sílex procedente de yacimientos arqueológicos. a) Parte superior del yacimiento de Gran Dolina (Sierra de Atapuerca, Burgos, España); b) Consolidación previa con resina acrílica (Paraloid® B72) de un utensilio de sílex alterado; c) Extracción del utensilio de sílex; d) Utensilio de sílex tras los tratamientos de conservación aplicados.

- Ánforas cerámicas procedentes de ambientes subacuáticos marinos

Arqueología subacuática

Se entiende por arqueología subacuática todos los rastros de existencia humana que tengan un carácter cultural, histórico o arqueológico que hayan estado bajo el agua parcial o totalmente de forma periódica o continua por lo menos durante 100 años (Unesco, 2001).

Gran cantidad de patrimonio, suponiendo una inmensa parte del patrimonio mundial, está bajo el mar, sobre todo en forma de barcos y cargueros debido a causas naturales, accidentales o bélicas. Se encuentran también millones de otros objetos como canoas prehistóricas en el continente americano, jarrones Ming de China, esculturas egipcias, restos humanos en cenotes del Yucatán, ruinas de edificios antiguos como el Faro que yace en la bahía de Alejandría, aldeas neolíticas sumergidas en el Mar Negro,

los templos hindúes de Mahabalipuram en la India o la ciudad jamaicana de Port Royal. A menudo estos restos se encuentran en mejor estado de conservación que muchos yacimientos y objetos arqueológicos en tierra firme. Todos los datos que proporcionan estos restos dan información potencialmente valiosa. Por ejemplo, los restos de madera de los navíos y su disposición dan información sobre la construcción naval y las circunstancias del naufragio. La artillería y armas muestran datos sobre estrategias de ataque y defensa. Los tejidos muestran los uniformes de los marineros o vestimentas de la época. Los huesos dan información sobre la higiene, alimentación, actividades, características de la muerte y los objetos proporcionan información sobre la vida y sociedad de la época (Villegas, 2011).

A nivel nacional, España es un territorio que encierra un potencial patrimonial subacuático extraordinario por la extensión de sus costas y aguas interiores y continentales, así como por la cantidad de patrimonio disperso por los mares y océanos (Ministerio de Cultura, 2009).

Ánforas cerámicas

Los ladrillos y la cerámica se pueden considerar rocas artificiales, ya que se elaboran a partir de la cocción de arcillas en hornos (“metamorfismo industrial”), proporcionando rutinas de investigación parecidas a las empleadas para rocas metamórficas (Riccardi et al., 1999). Así, las técnicas empleadas en mineralogía, petrología y geoquímica son de gran utilidad en el estudio de cerámica estructural empleada en materiales de construcción y en la investigación de cerámicas arqueológicas (Olin & Franklin, 1982; López-Arce et al., 2003).

Las cerámicas son el material que se recoge con mayor cantidad y variedad en los yacimientos arqueológicos (Fernández, 2003). Las ánforas halladas en excavaciones arqueológicas dan información sobre las rutas comerciales, tecnología y técnicas de fabricación, los productos de comercio y consumo de la época, etc. En los estudios llevados a cabo en esta tesis se han analizado ánforas cerámicas históricas de diversa procedencia y distintos tratamientos post excavación proporcionados por el Centre d'Arqueologia Subaquàtica de Catalunya (CASC). Los fragmentos cerámicos estudiados en este trabajo proceden de la costa catalana del mar Mediterráneo. La salinidad del mar Mediterráneo, que oscila entre 36 y 38 g/l, es mayor que la media (35 g/l), su pH es alcalino (7.1-8.3), la temperatura oscila entre 2° y 30C° con oscilaciones de 12°C° a nivel estacional (estos valores pueden variar en función de la profundidad y la distancia a la costa) y es uno de los mares más contaminados del mundo. En primer lugar, se han estudiado muestras procedentes del yacimiento subacuático de la Cala de Aiguablava (Begur, Cataluña) (Fig. 9a). Se trata de un fondeadero de época clásica que ha servido como puerto natural desde época romana hasta nuestros días. Desde el año 2006 se han llevado a cabo prospecciones arqueológicas descubriendo el estrato arqueológico que formaba el fondo del mar en época romana (Vivar, 2007). Se han podido documentar todos aquellos elementos que la marinería de la época lanzaba al mar después de su uso continuado en los barcos. Se han localizado también restos de tres barcos hundidos de época romana, así como uno de época medieval y otro de época moderna. Para hacer el trabajo más interesante se han escogido muestras con variabilidad geográfica en su producción.

Se han analizado muestras de fragmentos de ánforas de producción Ibérica, Itálica y Tarraconense. Las ánforas de producción Ibérica, con centros de producción principalmente en la zona levantina y el sur de la actual costa catalana, tienen una cronología amplia pero acotada por el propio fondeadero de Aiguablava, situada entre el siglo II-I a. C. Estas ánforas contenían algún tipo de líquido, posiblemente vino o cerveza, dedicado al consumo. Su característica más importante es la delgadez de la pared del ánfora y por tanto la importancia del ratio entre capacidad y peso del continente, siendo debido a ello la fragilidad su principal problema (Fig. 9b).

En cuanto a las ánforas de procedencia Itálica (Fig. 9c), por el tipo de pasta cerámica los continentes estudiados se produjeron en la zona de la Campania, y tienen una adscripción cronológica de mediados del siglo II a. C. a mediados del siglo I a. C. Se utilizaron para el transporte de vino. Estos continentes producidos en la zona del sur de Italia tenían como principal característica estar hechos de una manera muy robusta, con paredes muy gruesas y capaces de aguantar tracciones importantes. Hay que tener en cuenta que estas ánforas se diseñaron para resistir estructuralmente las torsiones que podían sufrir al ir estibadas en un barco con alrededor de 3.000 a 4.000 ánforas iguales. Su principal problema era su ratio de continente-contenido, dado que en algunas formas llega a ser de 1:1 es decir, mismo peso de continente que de contenido. Este ratio en el mundo del transporte y del comercio es del todo

indeseable (Tchernia & Brun, 1999).

Por último, en el caso de las ánforas de procedencia Tarraconense (Fig. 9d), su lugar de producción fue principalmente la costa catalana, siendo los centros productores del Maresme, cerca de Barcelona, los más activos. En este caso su cronología se comprende entre mediados del siglo I a. C. a mediados del siglo I d. C. También se utilizaron para el transporte de vino. Sus formas son copias de las formas de las ánforas itálicas, precedentes en el tiempo. En este caso su producción se centró en mejorar el ratio de las ánforas precedentes, llegando incluso a disminuir el tonelaje de los barcos que las transportaban, para poder ajustar el ratio continente-contenido anteriormente expuesto. Sin embargo, estas ánforas aún tenían paredes gruesas y elementos macizos como los pivotes, convirtiéndolas en ánforas de importantes dimensiones y peso (Tchernia & Brun, 1999). Todas las muestras del yacimiento han sido sometidas a procesos de desalado posteriores a su extracción. Este desalado se realizó en el laboratorio que el Centre d'Arqueologia Subaquàtica de Catalunya tiene en sus dependencias en Girona (Nieto, 2009).

En segundo lugar, se han estudiado muestras de ánforas de los mismos períodos y zonas de producción (Ibéricas, Itálicas y Tarraconenses) pero en este caso tratándose de material extraído del fondo del mar por pescadores y submarinistas durante los años 70, a las que no se les realizó ningún tratamiento de desalación.

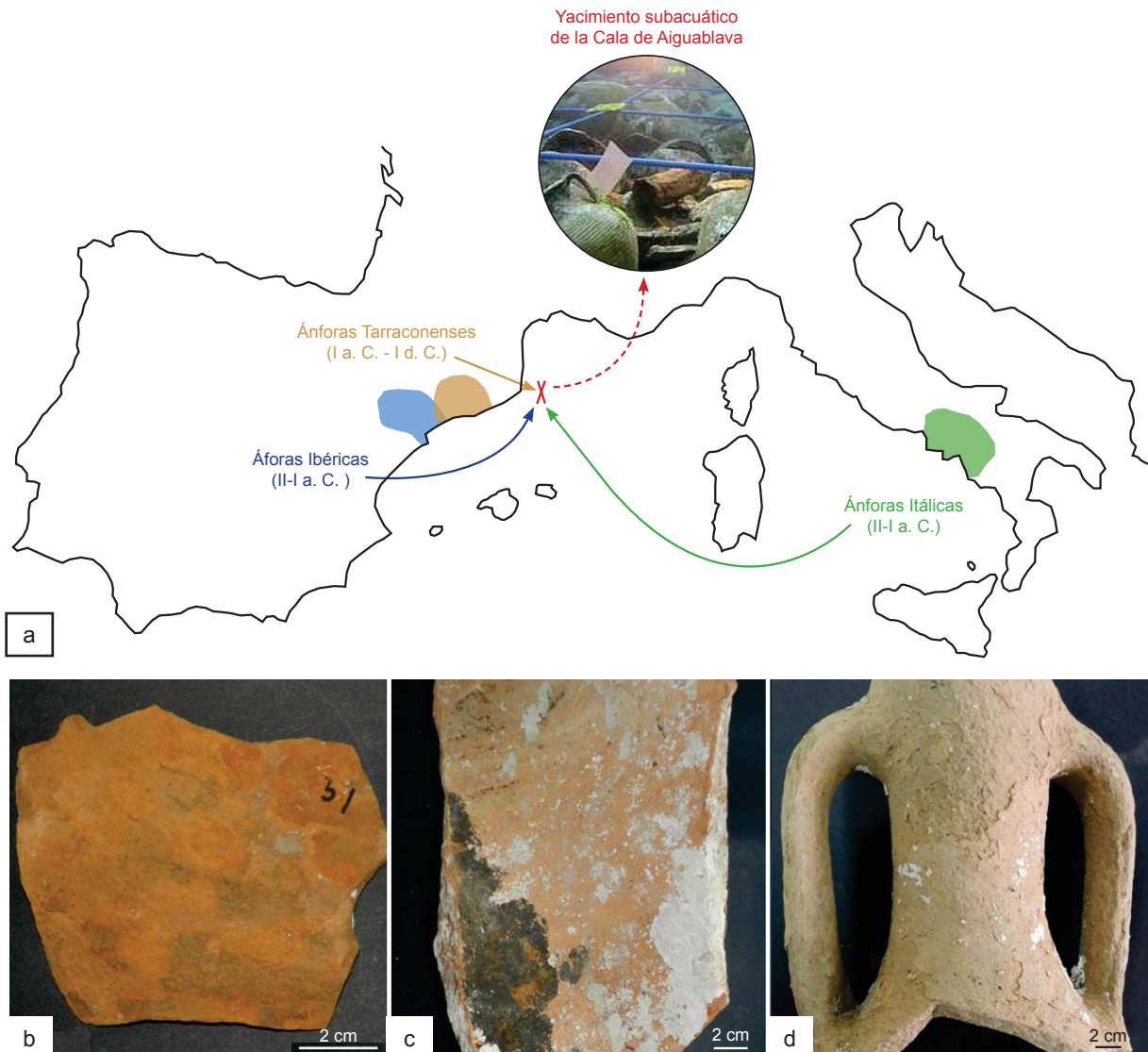


Figura 9. Ánforas cerámicas arqueológicas-marinas. a) Localización de las muestras de ánforas cerámicas procedentes de ambientes subacuáticos salinos y áreas de manufactura (yacimiento subacuático de la Cala de Aiguablava ©CASC); b) Fragmento de ánfora Ibérica no desalada (muestra A-Ibe-31); c) Fragmento ánfora Itálica (muestra A-Ita-15) desalada, mostrando la parte interna donde se observan concreciones calcáreas y restos de material de impermeabilización de color negro; d) Fragmento de ánfora Tarraconense sin desalar (muestra A-Tar-32).

En el trabajo llevado a cabo por López-Arce et al. (2013) se estudió el ratio de árido:pasta, la composición mineralógica, el deterioro fisicoquímico, se observó y cuantificó la porosidad, así como el contenido y tipo de sales solubles y se estimó la temperatura de cocción a partir de la paragénesis mineral de los distintos fragmentos de ánforas cerámicas. Se determinó que las muestras Ibéricas contienen áridos de menor tamaño (principalmente de cuarzo con un tamaño monomodal entre 23-185 μm de diámetro) pero en mayor proporción en comparación con las otras muestras, siendo la relación de árido:pasta de 3:1 aproximadamente. Su adición y mezcla con la arcilla pudo ser utilizada para mejorar las propiedades mecánicas de la pasta. En cambio, la distribución del tamaño de granos del clasto es principalmente bimodal en ánforas Itálicas y Tarraconenses, con prevalencia en ambos casos de áridos de cuarzo, indicando la presencia de clastos derivados de la arcilla original, los más pequeños, y los derivados por su uso como desgrasante, los más grandes, añadidos con el objetivo de evitar contracciones del proceso de secado y cocción y mejorar las propiedades mecánicas. El tamaño de los áridos en el caso de las ánforas Itálicas se extiende de 82 μm hasta por encima de 800 μm de diámetro. El tamaño bimodal y de mayor tamaño de los áridos es especialmente representativo en el caso de las ánforas Tarraconenses, lo que podría significar un nivel superior en la tecnología de fabricación. En cuanto a su composición, se determinó que minerales como cuarzo, feldespatos de K-Na y plagioclasas están presentes en todas las muestras. Por otro lado, la identificación de hematites en todas las muestras indica la presencia de óxidos de hierro en la arcilla usada como materia prima. A partir de la paragénesis mineral de los distintos fragmentos se estimó la temperatura de cocción de las ánforas cerámicas. Se concluyó que la absorción de sales solubles, y el deterioro sufrido, así como su eliminación tras los tratamientos de desalación, están estrechamente relacionados con esta temperatura, y por lo tanto, con el área superficial y la porosidad generada durante su cocción. Así, las cerámicas cocidas a temperaturas superiores a 900°C (Ibérica desalada e Itálicas) muestran pequeñas cantidades de sales solubles (aniones y cationes característicos de ambientes salinos) mientras que las cocidas a temperaturas de 800°C o inferiores (Ibérica sin desalar y Tarraconenses) contienen cantidades superiores de sales solubles y subeflorescencias de yeso incluso en las ánforas desaladas.

Valor económico

En los últimos años, el Patrimonio Cultural subacuático ha suscitado un interés cada vez mayor entre la comunidad científica y el público en general. Para los científicos, representa una inestimable fuente de información sobre antiguas civilizaciones y la historia de la navegación marítima. Además, los adelantos tecnológicos han permitido poder descubrir y excavar yacimientos antes impensables. Es un tipo de patrimonio que llama la atención debido a su singularidad y al misterio que genera su ubicación bajo el agua. Así, la exposición de las campañas arqueológicas realizadas y los objetos extraídos han abierto perspectivas turísticas prometedoras. Siendo conscientes de la buena acogida que tienen estos proyectos actualmente, los museos más importantes del mundo exponen objetos extraídos de ruinas y pecios sumergidos, convirtiéndose en una de las atracciones turísticas más visitadas, como por ejemplo el museo Vasa de Estocolmo donde se expone el buque insignia de la flota sueca hundido en 1628 y actualmente restaurado. Este es visitado cada año por 1.200.000 visitantes y en el año 2012 facturó once millones de euros, siendo el museo sueco más visitado por turistas extranjeros (Fau, 2013). También exponen restos de arqueología subacuática el Museo de Arqueología Submarina de Bodrum en Turquía, el museo Latanium en Suiza, el pecio del navío británico Mary Rose en Inglaterra (con más de 4 millones de visitantes) o el pecio Batavia en Australia (con más de 150.000 visitantes al año) (Lubbadeh, 2009). Cabe destacar también exposiciones itinerantes, tales como la exposiciones “*Tesoros Sumergidos de Egipto*” (que ha pasado por ciudades como Berlín, Madrid, París o Nueva York) o “*Cleopatra. La búsqueda de la última reina de Egipto*” (actualmente recorriendo Estados Unidos), que han supuesto algunos de los mayores éxitos en número de visitantes a museos en los últimos años. Por otro lado, debido a las recomendaciones de la Unesco sobre conservación in situ para evitar la descontextualización de los artefactos arqueológicos descubiertos, han surgido nuevas iniciativas que pretenden ofrecer a los visitantes experiencias in situ, como las rutas submarinas para buceadores en el pecio Wellington (Nueva Zelanda), el Santuario Nacional Marino de Los Cayos (Estados Unidos) o el pecio Kronprins Gustav Adolf (Finlandia). Estos yacimientos in situ además de beneficiar al sector turístico y de submarinismo de la zona, al convertirse en atracción turística, pueden ayudar a su conservación debido a que regulan su uso, se genera un mantenimiento de su estado de

conservación evitando el abandono de los restos y puede ayudar a evitar expolios. También existen museos submarinos, como el museo subacuático de Baiheliang en China o el proyecto de Egipto que pretende restituir a través de un enfoque integrado el centro urbano de la ciudad de Alejandría sumergida. Al mismo tiempo, para la difusión de los yacimientos ubicados en zonas de difícil acceso, se han puesto en marcha varios proyectos para presentar estos yacimientos al público a través de reproducción en 3D, como el proyecto Venus o Bahía Brasil.

En España, según las cifras de visitantes a los museos estatales (Ministerio de Educación, Cultura y Deporte, 2014), el Museo Nacional de Arqueología Subacuática (ARQUA) recibió 109.125 visitantes en el año 2014, lo que supone un crecimiento del 16% respecto al año anterior. Cabe destacar también el interés generado por el litigio y la recuperación de los bienes que transportaba la fragata Mercedes, expuestos en la exposición “*El último viaje de la fragata Mercedes*”, que ha sido visitada en siete meses (del 11 de junio del 2014 al 15 de enero del 2015) por 250.000 personas en el Museo Arqueológico Nacional y en el Museo Naval de Madrid, para pasar después al Museo Arqueológico de Alicante donde estuvo expuesta hasta septiembre del 2015 (Europa Press, 9 de marzo del 2015). Cabe destacar también, el proyecto realizado por el Centro de Arqueología Subacuática de Cataluña en el año 2014, en el cual se sumergieron réplicas de ánforas de época romana halladas en la Cala de Aiguablava de Begur (Cataluña), yacimiento de donde se extrajeron parte de las ánforas estudiadas en esta tesis, para ser visitadas por submarinistas y buceadores con el objetivo de poner en relevancia el patrimonio arqueológico de la zona (Rodríguez, 4 de junio del 2014).

1.2. Productos consolidantes

1.2.1. Productos consolidantes empleados

De entre los distintos productos comerciales disponibles en el mercado con el objetivo de ser aplicados como consolidantes para materiales pétreos se han seleccionado los siguientes:

- Una de las resinas acrílicas más utilizadas en arqueología y restauración (Paraloid® B72)
- Dos alcoxisilanos muy empleados en arquitectura y construcción (Tegovakon® V100 y KSE300)
- Tres nuevos productos basados en nanopartículas (Nanorestore®, Nano Estel y CaLoSiL®)

La descripción de los productos comerciales utilizados así como la información más relevante de cada producto se recoge en la Tabla 2.

- *Productos orgánicos*

Paraloid® B72

Es una resina acrílica termoplástica (metilacrilato-etilmetacrilato) sólida que se suministra en forma de pequeñas partículas granuladas que han de ser disueltas en disolventes apropiados (cetonas, ésteres y éteres, hidrocarburos aromáticos e hidrocarburos clorurados). Según el fabricante (C.T.S., 2006) puede ser empleada como consolidante para diversos materiales (madera, piedra natural, cerámica, metales, pinturas murales, etc.) además de como adhesivo o fijativo para madera y piedra. Para eliminar la resina en superficie se aconseja añadir disolvente puro después de la aplicación y antes del secado, reduciendo así el riesgo de formación de películas y brillos.

Para su aplicación se seleccionó una concentración del 5% (en su ficha técnica se recomienda el uso de concentraciones del 3 al 10%) en xileno. Se seleccionó este disolvente debido a que su volatilidad es muy inferior a la volatilidad de la acetona (disolvente más frecuentemente utilizado), permitiendo una evaporación más lenta y con ello una mayor penetración y menor re-transporte a la superficie.

- *Productos organosilícicos*

Tegovakon® V100

Es un consolidante monocomponente exento de disolventes a base de TEOS (tetraetil-ortosilicatos, $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$) parcialmente pre-polimerizados y un catalizador de dilaurato de dibutilestaño (DBTDL). Está compuesto por 98,5% de material activo y un residuo en gel $\geq 40\%$ (BASF, 2001). Su uso está recomendado para piedras naturales, hormigón o morteros de junta deteriorados. Sus beneficios, según el fabricante (Evonic, 2007 y 2009), son la consolidación del sustrato hasta condiciones de resistencia originales, alta penetración, acabado no pegajoso con un efecto de eliminación de manchas, por lo general ningún cambio visible en las superficie tratada, sin reducción en la permeabilidad del

Tabla 2. Productos consolidantes comercialmente disponibles estudiados en distintas investigaciones.

Producto comercial	Tegovakon® V100 ⁽¹⁾	KSE300 ⁽³⁾	Paraloid® B72 ^(4,5)	Nanorestore® ⁽⁶⁾	Nano Estel ⁽⁹⁾	CaLoSil® IP25 ⁽¹²⁾
Casa comercial	Evonik Industries	Remmers	C.T.S.	C.T.S.	C.T.S.	IBZ-Salzchemie GmbH & Co.KG
Composición	Ésteres de ácido silícico	Etiléster de ácido silícico	Resina acrílica (metilacrilato 30%-etilmacrilato 70%, MA/EMA)	Nanopartículas coloidales de hidróxido cálcico (Ca(OH) ₂ (dimensiones medias inferiores a 100 nm)	Nanopartículas coloidales de dióxido de silicio (SiO ₂); (dimensiones nano métricas 10-20 nm)	Nanopartículas coloidales de hidróxido cálcico (Ca(OH) ₂ (tamaño 50-250 nm)
Disolvente	-	-	Hidrocarburo aromático (xileno)	Alcohol isopropílico (2-propanol)	Agua	Alcohol isopropílico (2-propanol)
Componentes activos / Residuo seco	98,5% (40% residuo gel) ⁽²⁾	99% (30% residuo gel)	5%	5 g/l (0,5% residuo)	150 g/l (15% residuo)	25 g/l (2,5% residuo)
Densidad	1,06 g/cm ³ (25°C)	0,98 g/cm ³ (20°C)	Depende del disolvente	0,8 g/cm ³ (20°C)	1,2 g/cm ³ (20°C)	0,79 g/cm ³
Color	Incoloro	Transparente con un ligero matiz amarillo	Transparente con un ligero matiz amarillo	Blanco	Blanco	Blanco
Temperatura de deterioro (cambio de características iniciales)	42°C (punto de inflamación)	40°C (punto de inflamación)	40°C (temperatura de transición vítrea)	800-900°C (temperatura de descarboxilación) ⁽⁷⁻⁸⁾	190±10°C (deshidratación y comienzo de deshidroxilación) ⁽¹⁰⁻¹¹⁾	800-900°C (temperatura de descarboxilación) ⁽⁷⁻⁸⁾
Aplicación	Directa	Directa	Preparar disolución	Directa	Preparar disolución	Directa
Fecha de caducidad (una vez abierto)	12 meses	12 meses	12 meses	12 meses	12 meses	3 meses
Tiempo de polimerización o reacción	2-4 semanas	3 semanas	Depende del disolvente	Días-semanas-meses dependiendo de condiciones ambientales	3-4 días	Días-semanas-meses dependiendo de condiciones ambientales
Consumo recomendado	1 kg/m ² (2)	0,1/ varios litros por m ²	0,2-5 kg/m ²	1L/5-10 m ²	-	100 ml/m ²
Precio 1l-kg Sin IVA (Enero 2016)	11 a 14€	29€	17€	21€	11€	38,5€

(1) Ficha de datos de seguridad Tegovakon® V100 (Evonik, 2007) y ficha de información técnica (Evonik, 2009)

(2) Ficha de información técnica Tegovakon® V100 (BASF, 2001)

(3) Ficha técnica KSE300 (Remmers, 2007)

(4) Ficha técnica Paraloid® B72 (C.T.S., 2006)

(5) Ficha de seguridad Paraloid® B72 (C.T.S., 2013)

(6) Ficha técnica Nanorestore (C.T.S., 1996)

(7) Labahn, 1985

(8) Sandoval del Rio, 1996

(9) Ficha técnica Nano Estel (C.T.S., 2015)

(10) Grivtsov et al. (1988)

(11) Madathingal & Wunder (2011).

(12) Ficha técnica CaLoSil (IBZ-Salzchemie GmbH & Co.KG)

sustrato, formación de capa del consolidante sencilla y sistema de un solo componente listo para usar ya que no precisa dilución. Se ha de utilizar en soportes secos con condiciones de temperatura entre 5-30°C y su aplicación se realiza normalmente hasta la saturación del sustrato (es decir, hasta que no se absorbe más producto durante un minuto). En el caso de aplicaciones sucesivas, estas deben llevarse a cabo en húmedo, con un máximo de cuatro horas tras el primer tratamiento. No obstante, se recomienda tratar toda el área en una sola aplicación para asegurar una apariencia uniforme. El exceso de material ha de ser eliminado tras la aplicación con el fin de evitar la formación de manchas brillantes especialmente en los sustratos poco porosos. Este proceso puede realizarse mediante la aplicación de white spirit (gasolina blanca, disolvente extraído del petróleo cuya composición es una mezcla de hidrocarburos alifáticos, alicíclicos y aromáticos). Para incrementar la protección a largo plazo de los sustratos tratados, se recomienda la aplicación con hidrofugantes tras catorce días, en el caso de tratamientos basados en disolventes, y un mes en el caso de tratamientos acuosos.

Remmers KSE300

Es un consolidante para materiales pétreos exento de disolventes sobre la base de etilester de ácido silícico. Está compuesto por 99% de material activo y produce un residuo en gel aproximado del 30%. Sus fabricantes (Remmers, 2007) lo presentan como un producto adecuado para consolidar materiales de construcción, minerales absorbentes, descohesionados de porosidad media, preferentemente para piedra arenisca así como para la consolidación de revoques y morteros. Se presenta como un sistema monocomponente con elevada profundidad de penetración y sin la formación de productos secundarios, con elevada resistencia a la intemperie y estabilidad a la radiación ultravioleta. Su aplicación se ha de realizar en soportes limpios con condiciones de temperatura entre 8-25°C y se realiza normalmente hasta la saturación del sustrato. Si es necesario se puede realizar una segunda consolidación dos o tres semanas después del primer tratamiento. Para evitar cambios de color de la superficie por sobresaturación se recomienda lavar la superficie tratada directamente después de haber alcanzado la saturación con un disolvente no acuoso.

Producto nanoestructurado

Como se ha explicado en el apartado “4.2.2 Adición de nanopartículas coloidales y otras sustancias a los alcoxisilanos” del capítulo de introducción, en el caso de la creación de productos nanoestructurados, Mosquera et al. (2008) desarrollan una estrategia innovadora para obtener geles sin grietas usando un surfactante como patrón para los poros del gel de sílice. Como el agrietamiento del gel ocurre por el gradiente de presión capilar a través de la red porosa, su objetivo es crear un gel en el que se mantenga una presión capilar uniforme generando una distribución de tamaño de poros mayor y lo más uniforme posible, previniendo así su agrietamiento. Para ello utilizan un surfactante neutral, n-octilamina (amina primaria), que crea el engrosamiento de la red del gel y disminuye la tensión superficial. Este surfactante interactúa débilmente por enlaces de hidrógeno con el precursor del sílice, permitiendo que sea eliminado mediante el secado ambiental. Así, crean un material con un 80% de volumen total de poros de tamaño mesoporoso, formando un gel transparente, con un radio de poro uniforme y libre de fracturas en los poros del sustrato tratado. El producto empleado se trata de un consolidante nanoestructurado compuesto por un precursor polimérico (oligómero de sílice, Wacker® Tes 40 WN de Wacker Chemie AG) con la adición de un surfactante (n-octilamina de Sigma-Aldrich) proporcionado por el departamento de Química-Física de la Universidad de Cádiz, denominado en origen UCA2o. Se trata de un producto con una relación molar TES40:n-octilamina de 1:0,05:10-2, una tensión superficial de 24,59±0,15 mN/m, una viscosidad de 4,58±0,25 mPa-s, un tiempo de gelificación de 5±0,21 días y un estado del gel monolítico sin fracturas. Además, el producto tiene un mayor tiempo de estabilidad (≥18 meses) que los TV100 comerciales. El volumen poroso es de 0,49 cm³/g, el diámetro de los poros es de 3,91 y 6,43 nm, la superficie específica es de 634,41 m²/g y el ángulo de contacto estático es de 92±1° (Illescas, 2012).

- Productos inorgánicos*Estudio previo para la selección de productos*

Para seleccionar los productos basados en nanopartículas de Ca(OH)₂ utilizados en los experimentales, se realizó un estudio macroscópico previo para analizar el resultado obtenido por el producto en distintas condiciones de humedad relativa (HR). Para ello, se vertieron 10 ml de tres consolidantes (Nanorestore®, CaLoSiL® IP25 y CaLoSiL® E25) en placas de plástico de 10 cm de diámetro y se introdujeron en cuatro contenedores cerrados (desecadores utilizados a modo de cámaras climáticas con distintas condiciones de HR (33%, 54%, 75% y 90%); humedades alcanzadas por medio del uso de diferentes soluciones salinas supersaturadas. Se decidió ensayar estos productos por ser los más conocidos comercialmente y para probar dos concentraciones diferentes (5 g/l y 25 g/l) y dos disolventes distintos (isopropanol y etanol). Se descartó utilizar el producto más concentrado (50 g/l) debido a que este está recomendado para el relleno de micro grietas y pequeños huecos y debido a que otros autores han indicado que produce acumulaciones en superficie en su aplicación como consolidante en calizas (Slížková & Frankeová, 2012). Tras un mes se observó el resultado macroscópicamente. Como se muestra en la Fig. 10, se observan claras diferencias entre los tres productos, siendo el CaLoSiL® E25 el que peores resultados produce en cuanto al agrietamiento del mismo especialmente a HR más bajas. Los resultados están en concordancia con la bibliografía (López-Arce et al., 2010;

López-Arce et al., 2011a; Gómez-Villalba et al., 2011b), ya que los tres productos muestran mejores resultados conforme el ambiente es más húmedo, mostrando una distribución más homogénea y la ausencia de grietas y fisuras que se producen en mayor grado en los ambientes más secos. Según los resultados obtenidos se escogió utilizar Nanorestore® como producto (5 g/l) a baja concentración y CaLoSiL® IP25 (25 g/l) como producto más concentrado, ambas dispersiones coloidales de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ en isopropanol, debido a que el resultado es mejor frente al obtenido en el caso de este mismo tipo de nanopartículas pero dispersas en etanol (menos fracturas y capa de consolidante más homogénea). Además, la volatilidad del isopropanol es inferior al etanol, pudiendo ser una de las razones de un mejor resultado, debido a que una rápida evaporación (una alta volatilidad del disolvente) implica un re-transporte de las nanopartículas hacia la superficie debido a que estas no tienen el tiempo suficiente para fijarse en la materia tratada, formando velos blancos superficiales (Borsoi et al., 2015). A su vez, una mayor presión de vapor (tasa de evaporación rápida) conduce a una carbonatación más rápida pero, una carbonatación más lenta puede dar lugar a una mayor formación de calcita (Natali et al., 2015). Además, en ambos productos las nanopartículas están dispersas en el mismo tipo de alcohol (isopropanol), por lo que los resultados de ambos serán más fácilmente comparables empleando productos similares.

Nanopartículas de $\text{Ca}(\text{OH})_2$

Nanorestore® es un producto desarrollado por la Universidad de Florencia (Consortio CSGI) (Dei & Salvadori, 2006). Se basa en una suspensión coloidal de nanopartículas con morfología plano-hexagonal y dimensiones medias inferiores a 100 nm dispersas en alcohol isopropílico (isopropanol) en concentración 5 g/l. Según el fabricante, el número de aplicaciones necesarias va desde 1-2 aplicaciones a 10-12 cuando el producto se ha diluido. Tras su aplicación es necesario esperar 5-7 días antes de las pruebas de limpieza y verificación de las propiedades mecánicas (adhesión/cohesión) de la superficie. Se presenta como el consolidante compatible por excelencia para frescos y soportes pétreos de naturaleza carbonática, pudiéndose aplicar en pinturas murales, intonacos, mármol y otros materiales pétreos, ya que originan una red de micro-cristales de calcita que confieren al sustrato nuevas y elevadas propiedades mecánicas sin introducir materiales extraños a su naturaleza química original. Entre sus propiedades destacan la óptima permeabilidad al vapor de agua, la ausencia de variaciones cromáticas o efectos de brillo, el mantenimiento de la hidrófilia del soporte a tratar y la ausencia de películas superficiales hidrófugas.

CaLoSiL® IP25 es un producto con un contenido de 25 g/l de nanopartículas de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ con un tamaño comprendido entre 50-250 nm en isopropanol (IBZ-Salzchemie GmbH & Co.KG). Se recomienda su uso para incrementar la resistencia de piedras porosas, morteros y yeso. Su fabricante lo presenta como consolidante para calizas, mármoles, morteros, enlucidos y pinturas murales. Entre sus ventajas destaca la posibilidad de penetración en las zonas deterioradas sin limitaciones, debido al tamaño de partículas, la rápida carbonatación de las zonas tratadas, la elevada pureza del producto, así como la posibilidad de utilizarlo combinado con consolidantes convencionales como ésteres de ácido silícico. El pequeño tamaño de las partículas (con un tamaño medio de 150 nm) permite la formación de soles estables, de manera que la partícula sólida no sedimenta en un periodo prolongado de tiempo. El solvente se evapora sin generar residuo ni generar compuestos secundarios que puedan deteriorar el sustrato pétreo o mortero. Para prevenir o reducir la formación de pasmados, el fabricante recomienda iniciar los tratamientos en bajas concentraciones e ir aumentando, evitar aplicarlo en materiales húmedos o mojados, impedir la sobresaturación y eliminar los excesos de producto por ejemplo con esponjas.

Nanopartículas de SiO_2

Nano Estel (C.T.S), es una dispersión coloidal acuosa de SiO_2 con dimensiones nanométricas en torno a 10-20 nm, inferiores a las de las micro emulsiones acrílicas (40-50 nm) y a las de la nanocal (entre 60 y 130 nm). Se presentan como consolidante (cementante) de rocas silíceas, como ligante inerte para la elaboración de morteros y estucados con o sin pigmentar y como fijativo de pigmentos pulverulentos en pinturas murales, mediante la formación de un gel de sílice (similar al que se obtiene por la reacción del silicato de etilo) tras la evaporación del agua. Debido a su pH alcalino 9,8-10,4 puede tener efectos adversos sobre determinadas películas pictóricas. Para evitar la aglomeración de las nanopartículas se

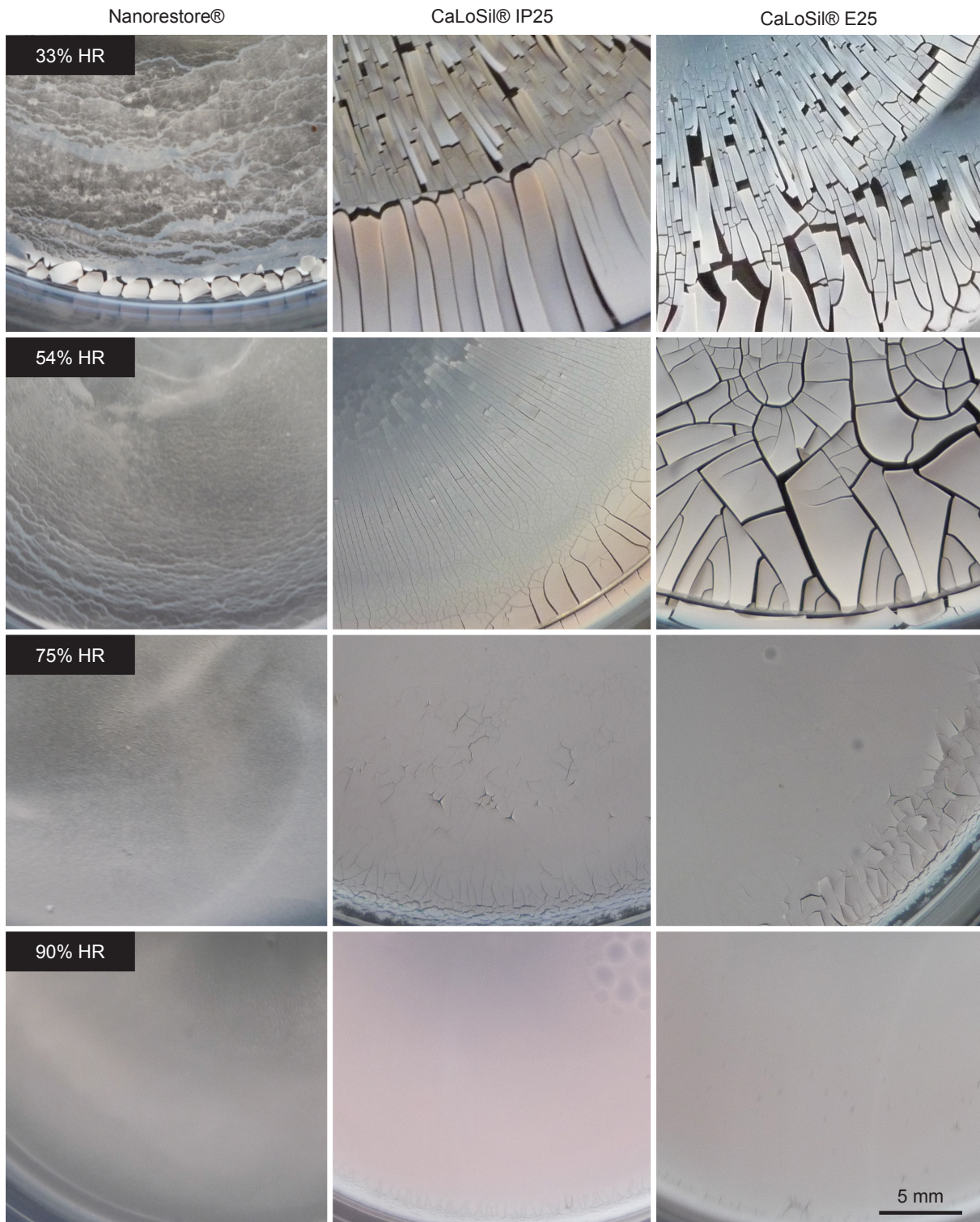


Figura 10. Resultados del estudio macroscópico realizado con tres productos basados en nanopartículas de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (Nano restore®, CaLoSil® IP25 y CaLoSil® E25) tras un mes de exposición a cuatro condiciones ambientales de HR (33%, 54%, 75% y 90% HR).

utiliza NaOH ($\leq 0,5\%$), induciendo la formación de cargas negativas sobre las partículas para que estas se repelan entre sí y garantizar su estabilidad. Sin embargo, fenómenos de evaporación pueden variar la concentración de las partículas produciendo mayores aglomeraciones. La formación del gel tiene lugar además de por la evaporación del vehículo acuoso, por cambios de pH (por ejemplo, mezclado con cal cementa de manera repentina), por la mezcla de disolventes hidrosolubles (por ejemplo, alcohol o acetona) y por la adición de sal. La superficie a tratar debe estar limpia y saneada de eflorescencias. Las condiciones ambientales y de la superficie a tratar deben estar comprendidas entre $5\text{-}35^\circ\text{C}$ (por debajo de 5°C la reacción no se produce). En el caso de sobre dosificación es posible retirar el exceso,

antes del endurecimiento, con apósitos empapados en agua desmineralizada. La ficha técnica de este producto también especifica que su mayor ventaja (además de tratarse de un material totalmente compatible con el sustrato) es que puede ser utilizado en condiciones donde el silicato de etilo no es práctico, como en situaciones donde se disponga de poco tiempo (la reacción de fraguado es de 3-4 días frente a las 2-4 semanas de los silicatos de etilo) o en presencia de elevados valores de humedad, agua libre o superficies húmedas, como objetos recién excavados donde puedan darse problemas de compatibilidad entre el producto aplicado y el agua. Además, no es inflamable, no presenta símbolos de toxicidad y no provoca la formación de subproductos secundarios dañinos (C.T.S). En cuanto a sus límites, la capacidad de penetración es reducida respecto al silicato de etilo y el nivel del poder de consolidación es todavía objeto de estudio. También la durabilidad de los morteros tratados está por valorar (C.T.S., 2015). Para los trabajos llevados a cabo, como aconseja la ficha técnica del producto, se procedió a su dilución en una parte de agua desmineralizada, llevando el porcentaje de materia activa al 15%.

Mezcla de nanopartículas $\text{Ca}(\text{OH})_2$ y SiO_2

De acuerdo con la información técnica de otro producto basado en una solución acuosa de nanopartículas de SiO_2 (SioXal, IBZ-Salzchemie GmbH & Co.KG, 2015), es posible mezclar antes de ser aplicados sobre el sustrato productos basados en nano $\text{Ca}(\text{OH})_2$ y en nano SiO_2 . Según el fabricante, tales mezclas producen aumentos en la resistencia del sustrato cerca de la superficie y generan una capa protectora en la superficie del sustrato tratado. Por ello, se decidió estudiar la mezcla de ambos productos para su aplicación en sustratos de composición tanto calcárea como silíceo. Además, su mezcla supone la aceleración de la formación de gel de sílice, debido a que cuando las nanopartículas de SiO_2 son mezcladas con cal se produce una cementación repentina, así como por la mezcla con disolventes hidrosolubles (como el alcohol de las nanopartículas de $\text{Ca}(\text{OH})_2$). Aunque según la ficha técnica del producto SioXal es necesario utilizar nanopartículas de SiO_2 en una concentración superior al 30% para realizar la mezcla con nano $\text{Ca}(\text{OH})_2$, se decidió emplear la concentración aconsejada del producto utilizado (Nano Estel) para su uso individual en una concentración de 150 g/l para seguir las recomendaciones del fabricante (C.T.S) y que los resultados de la mezcla fueran comparables con los resultados obtenidos en la aplicación del producto solo. Se mezclaron por tanto en proporción 1:1, nanopartículas de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (Nanorestore® en concentración de 5 g/l) con nanopartículas de SiO_2 (Nano Estel en concentración de 150 g/l). Además, al suponer una mezcla con una cantidad de agua superior al 10% del producto de nanopartículas de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, el agua de la dispersión de SiO_2 provoca la floculación (agregación de las partículas sólidas en una dispersión coloidal) de las nanopartículas de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (IBZ-Salzchemie GmbH & Co.KG).

1.2.2. Cantidad de producto aplicado

Para determinar la cantidad de producto a aplicar en los distintos experimentales se utilizó el valor de agua absorbida a presión atmosférica mediante inmersión total de las muestras a tratar, realizando un ensayo de absorción de agua previo a la aplicación de los tratamientos siguiendo la norma UNE-EN 13755 (Aenor, 2002). Además, como se observa en la Tabla 2, la densidad de los productos es de media la densidad del agua (1 g/m^3). Así, para tratar de unificar la cantidad de los distintos productos a aplicar en diferentes sustratos, se ha seguido como criterio el utilizar la cantidad de producto equivalente a la cantidad de agua absorbida a presión atmosférica por los diferentes sustratos. Por lo tanto, la cantidad de producto aplicado se especifica en cada investigación según el sustrato utilizado.

1.2.3. Métodos de aplicación utilizados

De entre los distintos métodos más utilizados por los restauradores, comentados previamente en el apartado “3.4. Métodos de aplicación” del primer capítulo, para la aplicación de los tratamientos consolidantes en primer lugar, se llevó a cabo un estudio de la influencia del método de aplicación en el resultado de consolidación obtenido, analizando la aplicación por pincel, nebulizador, capilaridad e inmersión total. Según los resultados obtenidos y, de acuerdo con la bibliografía sobre el tema, se decidió emplear el método de aplicación por capilaridad (Fig. 11a-c) por ser el más adecuado para llevar a cabo una evaluación normalizada en el laboratorio, con el objetivo de estudiar la acción consolidante de cualquier combinación de piedra y producto consolidante (Ferreira & Delgado, 2012). En el caso de las investigaciones llevadas a cabo in situ, se decidió utilizar el método de aplicación a pincel y nebulizador

por ser los más empleados por los restauradores. Por ello, también en los estudios de laboratorio derivados de trabajos in situ se decidió emplear la aplicación a pincel, para que los resultados pudieran ser más representativos, comparables y aplicables in situ (Fig. 11d-e). En el caso de las muestras de sílex arqueológico, debido a su mal estado de conservación, se aplicaron los productos consolidantes mediante el método de goteo, ya que es el método más utilizado en muestras deterioradas, por la facilidad de aplicarlo manipulando la muestra lo menos posible y sin realizar movimientos mecánicos sobre la superficie que puedan arrastrar partículas de la muestra debido a su estado de descohesión (Fig. 11f). El método de aplicación empleado se especifica en cada una de las investigaciones llevadas a cabo en esta tesis, según su objetivo específico.

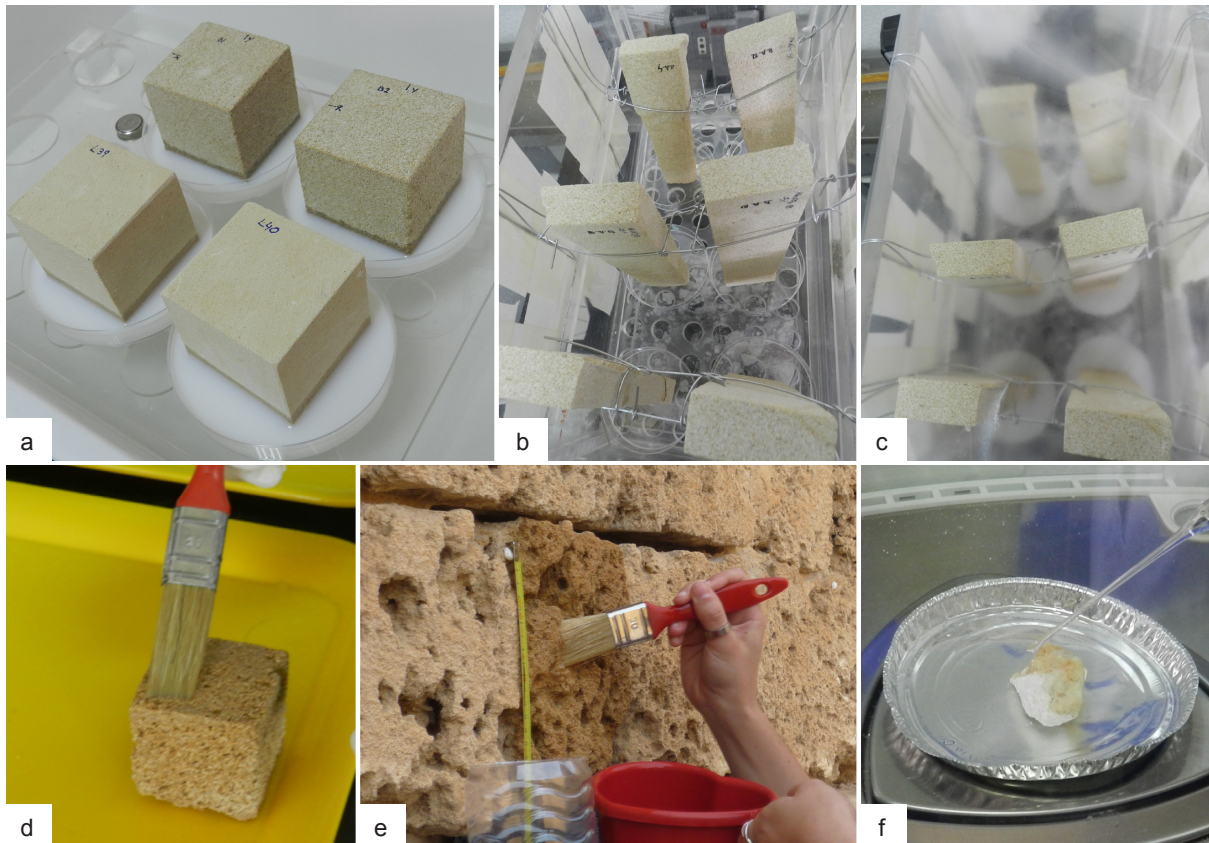


Figura 11. Ejemplos de diferentes métodos de aplicación utilizados. a-b-c) Absorción capilar del producto consolidante en probetas de Piedra Bateig y Piedra de Lecce; d) Aplicación mediante pincel en probeta de calcarenita de Túnez en el laboratorio; e) Aplicación mediante pincel in situ (calcarenita en Forte de Bizerta, Túnez); f) Aplicación mediante goteo en muestras de sílex arqueológico (Atapuerca, Burgos) en mal estado de conservación.

1.2.4. Condiciones ambientales: preparación de cámaras climáticas - Humedad Relativa (HR)

La humedad relativa es el porcentaje de saturación de un volumen específico de aire a una temperatura específica. La humedad relativa del aire depende de la temperatura y la presión del volumen de aire analizado. Como la unidad de humedad relativa es por ciento, varía entre 0 (aire completamente seco) y 100% (aire saturado). Para estudiar la influencia de la HR en los resultados obtenidos de la aplicación de los distintos productos consolidantes se utilizaron contenedores o desecadores (de plástico o de cristal) con la finalidad de crear pequeñas cámaras climáticas con distintas condiciones de HR en su interior, donde las muestras tratadas fueron introducidas durante un mes. Para controlar y mantener constante la HR en las cámaras se utilizó la humedad relativa de equilibrio (HReq) de diferentes sales. Toda sustancia tiene asociada una HReq, es decir, un contenido tal de humedad de la atmósfera a la cual el material capta humedad del ambiente a la misma velocidad que la libera, o dicho de otro modo, es la humedad relativa de la atmósfera circundante en la que la sustancia no gana ni pierde agua. Si la humedad del ambiente es menor que la del equilibrio, una sustancia sólida e hidratada se seca ó se deshidrata, y en una sustancia líquida, el agua se evapora dejando al soluto precipitar. Si la humedad

del ambiente es mayor que HReq, la sustancia se hidrata y cuando se satura se disuelve. En el caso de las sales solubles, cuando la humedad del ambiente es menor que su HReq para una temperatura dada, la solución salina se evapora y cristaliza, o los cristales de sal se pueden deshidratar (si contiene moléculas de agua en su estructura). Cuando la humedad del ambiente es mayor que su HReq, los cristales de sal se disuelven. En espacios cerrados, si se aísla una solución salina supersaturada se puede crear un ambiente con una HR que coincide con su HReq a la temperatura requerida, existiendo una serie de valores que indica la HReq para cada sal dependiendo de la temperatura. Debido a que en el laboratorio la temperatura es aproximadamente 20°C, se trabajó con la HReq de distintas soluciones supersaturadas de sales a esta temperatura para crear diferentes HR, o incluso con agua depositada en el fondo de las cámaras climáticas creadas para crear un ambiente con un 100% de HR. Para evitar el contacto de las muestras con las soluciones salinas o el agua, estas se depositaron en una bandeja perforada varios centímetros por encima de las soluciones. Los recipientes (de plástico o de cristal) se sellaron con film transparente adhesivo (Fig. 12). Previamente a su uso en los distintos experimentales, se realizaron numerosas pruebas de ensayo-error para determinar la idoneidad de las cámaras. Se estudió según la HR requerida en cada caso, si esta permanecía constante o cuál era su rango de variación al realizar aberturas suficientes (aberturas en las esquinas, circulares en el centro, en forma de cruz, etc.) para producir la ventilación adecuada y evitar así la condensación del agua o para facilitar la evaporación de los disolventes de los productos (alcohol isopropílico o agua). Así se permite la polimerización o carbonatación de los productos pero, sin modificar en gran medida la HR conseguida en la cámara cerrada mediante la HReq de las distintas sales. Para medir la temperatura (T) y la HR durante el mes de exposición de las muestras tratadas con los diferentes productos, se utilizaron dispositivos de registro de T y HR en cada uno de los distintos experimentales, modelo *ibuttons*® DS1923-F5, introducidos en cada cámara, así como expuestos en la sala del laboratorio para registrar la HR ambiental. Los datos fueron después tratados usando el software *OneWireViewer* versión 3.04. Se generaron cuatro ambientes (20°C), uno por cada cámara climática, según la solución salina supersaturada utilizada en cada contenedor: (i) cámaras de ambiente seco: cloruro magnésico ($MgCl_2$), HReq del 33%; (ii) cámaras de ambiente medio húmedo: nitrato de magnesio $Mg(NO_3)_2$, HReq del 54%; (iii) cámaras de ambiente húmedo: cloruro sódico (NaCl), HReq del 75%; (iv) cámaras de ambiente muy húmedo: sulfato magnésico ($MgSO_4 \cdot 7H_2O$), HReq del 90% o agua (H_2O), HReq del 100%.

- Concentración de CO_2

En el caso del uso de nanopartículas de $Ca(OH)_2$, tras los resultados obtenidos en el experimental “2.3. Carbonation acceleration of $Ca(OH)_2$ nanoparticles induced by yeast fermentation”, se utilizó un sistema desarrollado mediante la fermentación de levadura para introducir una fuente de CO_2 en contenedores cerrados para acelerar la carbonatación de las nanopartículas en las muestras de piedra tratadas. En estos casos se registró la concentración de CO_2 en el interior de las mini cámaras climáticas mediante un detector de CO_2 (Telaire® 7001, Goleta, CA, USA) conectado a un dispositivo de registro de Temperatura (T) y humedad ambiental (HR) Hobo®. Los límites de detección de concentración de CO_2 son 0–10,000±1 ppm en pantalla y 0–2500 ppm en el detector, con una exactitud de ±50 ppm o ±5 % con lecturas hasta 5000 ppm para un rango de T entre 0–50±1° C y de HR entre 0–95 %.

- Trabajos in situ

En el caso de los trabajos realizados in situ en el Fuerte Español de Bizerta (“3.2. Influence of different environmental conditions in the consolidation of stone with alkoxysilanes and inorganic nano $Ca(OH)_2$ ”) se generaron microclimas mediante el uso de lonas de plástico y recipientes con agua. Para ello, en primer lugar se registraron las condiciones ambientales mediante el detector de CO_2 conectado al Hobo®. Así, se determinó que las condiciones de Bizerta en marzo (mes en el que se realizaron los trabajos) eran de 15±3°C, 68±5% HR y 504±27 ppm CO_2 . Se decidió por tanto, trabajar con dos humedades relativas, la humedad ambiental considerada medio húmeda y una elevada HR mediante el uso de plásticos y cubetas de agua, logrando un 90±8% de HR (Fig. 12d).

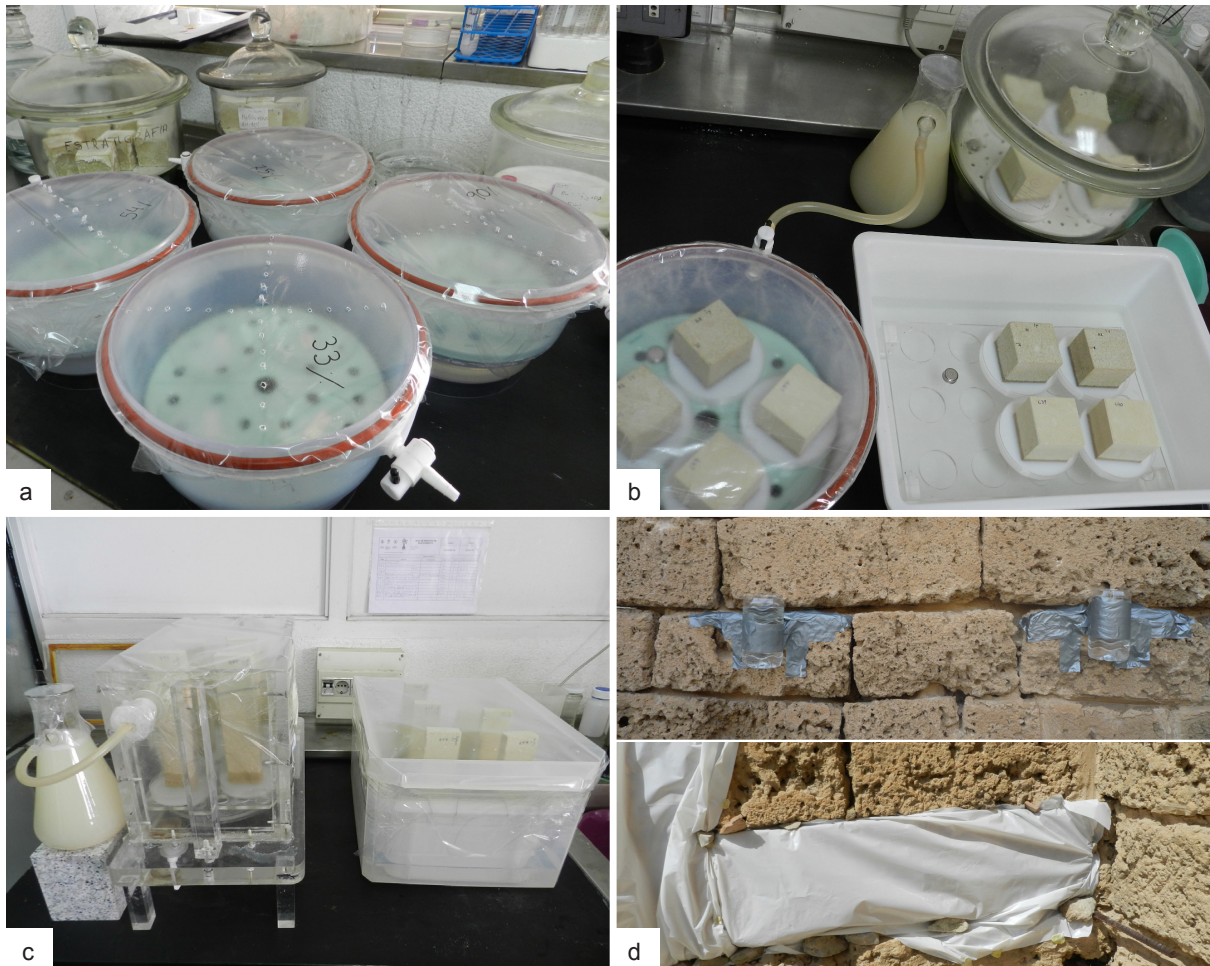


Figura 12. Ejemplos de preparación de distintas condiciones ambientales para la consolidación de las muestras pétreas tratadas con distintos productos consolidantes en los trabajos realizados. a) Cámaras a 33, 54, 75 y 90 % HR, utilizadas en el experimental “2.4 Silica nanoparticles (SiO_2): influence of relative humidity in stone consolidation”; b) Cámaras (≥ 80 % HR) utilizadas en el experimental “2.3 Carbonation acceleration of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ nanoparticles induced by yeast fermentation”; c) Cámaras ($\geq 80\%$ HR) utilizadas en el experimental “4.2 Interaction between consolidated stone substrates and soluble salts”; d) Microclimas ($>90\%$ HR) utilizados in situ en el experimental “3.2 Influence of different environmental conditions in the consolidation of stone with alkoxy silanes and inorganic nano $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ”.

2. Metodología de análisis y ensayos

2.1. Técnicas instrumentales analíticas y métodos de ensayo de caracterización

En este apartado se explican de manera generalizada las técnicas instrumentales, métodos de ensayo utilizados y aquellos parámetros comunes en todos los análisis independientemente de la investigación realizada. Los parámetros más específicos, que varían según el estudio y objetivo a alcanzar, se explican de forma concreta en el capítulo 4 (Results, discussion and conclusions of conducted research) en la sección de diseño experimental.

Las técnicas instrumentales y métodos de ensayo de caracterización empleados se han agrupado en dos grupos (Fig. 13):

- Técnicas que analizan la composición química y mineralógica
- Técnicas que estudian las propiedades físicas (aquellas relacionadas con el comportamiento mecánico, el estudio del sistema poroso, comportamiento hídrico, aspectos morfológicos como textura o rugosidad superficial y propiedades estéticas)

Técnicas instrumentales analíticas y métodos de ensayo de caracterización

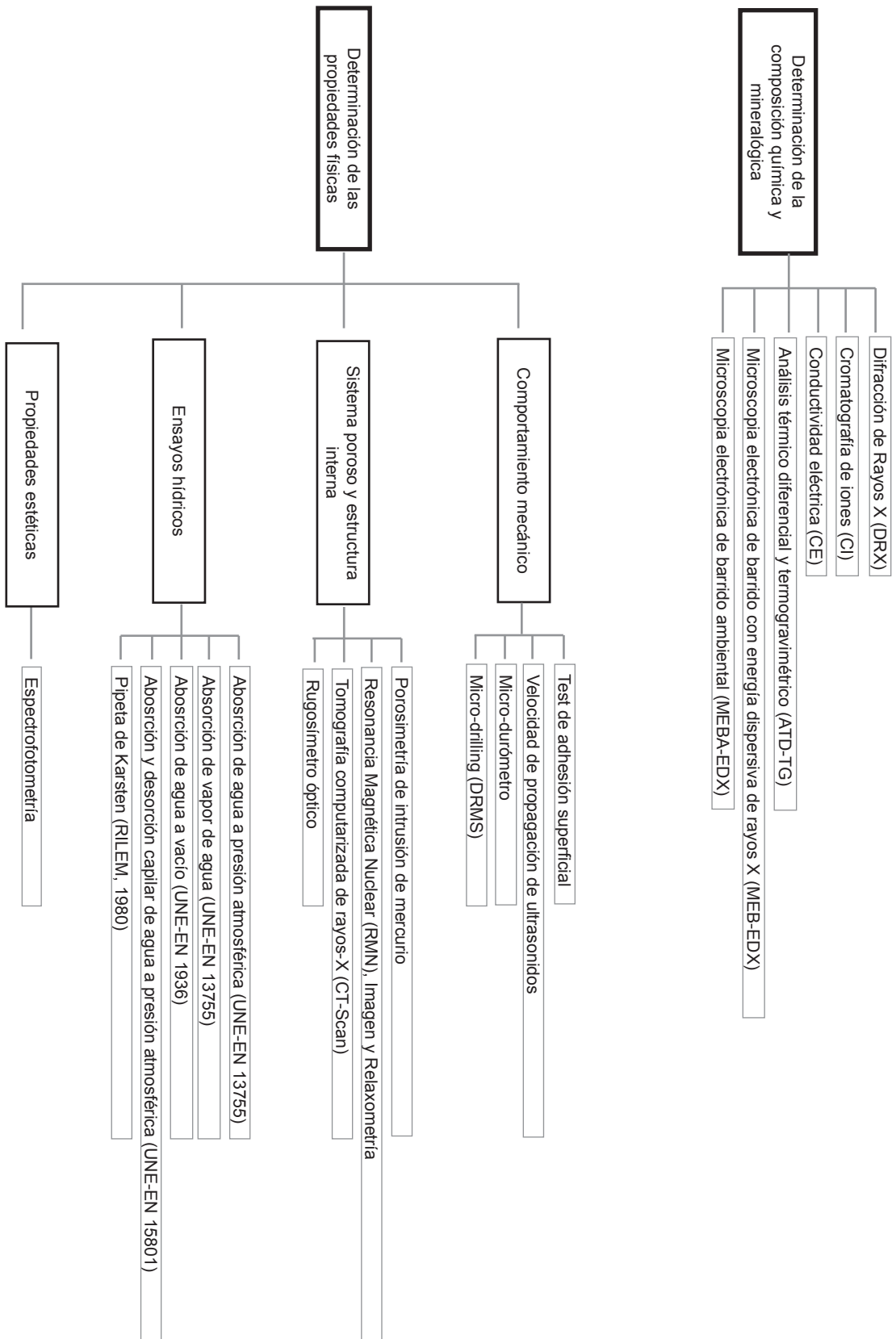


Figura 13. Técnicas instrumentales analíticas y métodos de ensayo de caracterización empleados agrupados en dos grupos: técnicas que analizan la composición química y mineralógica y, técnicas y ensayos que estudian las propiedades físicas.

Tabla 3. Conjunto de las técnicas instrumentales analíticas y métodos de ensayo de caracterización empleados según la investigación llevada a cabo.

	Grupo de técnicas	Técnica instrumental analítica o método de ensayo de caracterización	Investigaciones realizadas																					
			1				2				3				4									
			1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4						
Técnicas instrumentales analíticas y métodos de ensayo de caracterización	Técnicas que analizan la composición química y mineralógica	Difracción de rayos-X DRX																						
		Cromatografía de iones (CI)																						
		Conductividad eléctrica (CE)																						
		Análisis térmicos (ATD-TG)																						
		Microscopía electrónica de barrido-energía dispersiva de rayos-X (MEB-EDX)																						
		Microscopía electrónica de barrido ambiental (MEBA-EDX)																						
Técnicas que estudian las propiedades físicas	Test de adhesión superficial																							
	Velocidad de propagación de ultrasonidos																							
	Micro-durómetro																							
	Micro-drilling (DRMS)																							
	Porosimetría de intrusión de mercurio																							
	Resonancia Magnética Nuclear (RMN)																							
	Tomografía computerizada de rayos-X (CT-Scan)																							
	Rugosímetro óptico																							
	Absorción de agua a presión atmosférica																							
	Absorción de vapor de agua																							
	Absorción de agua a vacío																							
	Absorción y desorción capilar de agua a presión atmosférica																							
	Pipeta de Karsten																							
Espectrofotometría																								

RESULTS, DISCUSSION AND CONCLUSIONS OF CONDUCTED RESEARCH

1. Computed Tomography to study the internal structure and measure weathering

1.1 Archaeological ceramic amphorae from underwater marine environments

2. Influence of environmental conditions and application methods in the consolidation of stone with nanoparticles

- 2.1. Influence of the application method in the penetration of Ca(OH)₂ nanoparticles into dolostones
- 2.2. Effects of the environmental conditions in the short- and longer- term consolidation effects of Ca(OH)₂ nanoparticles in carbonate stones
- 2.3. Carbonation acceleration of Ca(OH)₂ nanoparticles induced by yeast fermentation
- 2.4. Silica nanoparticles (SiO₂): influence of relative humidity in stone consolidation

3. Characterization of consolidation treatments: comparison between nanoparticle or nanostructured products and traditionally used alkoxysilanes and acrylic resins

- 3.1. Traditional and new nanoparticle based consolidating products used for the treatment of archaeological stone tools: essays on chert artifacts from Sierra de Atapuerca sites
- 3.2. Influence of different environmental conditions in the consolidation of stone with alkoxysilanes and inorganic nano Ca(OH)₂: application on-site and in laboratory
- 3.3. Consolidation of a Mediterranean Calcarene stone: from conventional ethyl silicate products to nanostructured and nanoparticle based consolidants

4. Durability of consolidation treatments

- 4.1. Durability of traditional and new nanoparticle based consolidating products for the treatment of archaeological stone tools: chert artifacts from Atapuerca sites
- 4.2. Interaction between consolidated stone substrates and soluble salts
- 4.3. Durability of limestones treated with Ca(OH)₂ nanoparticles and exposed to sodium sulfate salt crystallization aging test
- 4.4. Marine aerosol weathering of Mediterranean Calcarene stone: durability of ethyl silicate, nano Ca(OH)₂, nano SiO₂ and nanostructured consolidating products

- Selección de técnicas instrumentales y métodos de ensayo

Debido al gran número de técnicas instrumentales y métodos de ensayo que pueden ser aplicados a los materiales pétreos del patrimonio arquitectónico y arqueológico, entre los aspectos a tener en cuenta para seleccionar las técnicas y métodos necesarios y adecuados según el objetivo que se persigue cabe destacar los siguientes puntos:

- *Limitación de toma de muestras:* A la hora de utilizar técnicas de análisis aplicadas a materiales del Patrimonio Cultural se ha de tener en cuenta que cualquier muestreo significa una pérdida irreparable artística y cultural. Es por ello, que se han de utilizar en la medida de lo posible, técnicas no destructivas que eviten la toma de muestras y que permitan realizar análisis directos minimizando su manipulación y posible deterioro.

- *Necesidad de técnicas portátiles:* En el caso de bienes patrimoniales inmuebles, es necesario el uso de técnicas portátiles debido a la imposibilidad de mover los elementos constructivos que lo componen.

- *Relación entre las propiedades intrínsecas del sustrato:* Aunque se hayan agrupado las técnicas en dos grupos principales, las propiedades que presenta un sustrato están estrechamente relacionadas y cada una puede conllevar alteraciones en el resto, afectando a todo el conjunto de propiedades como se explica en el apartado "2. Conservación y restauración del patrimonio arquitectónico y arqueológico" de la Introducción. Es por ello, que se han de analizar las distintas propiedades por separado, para poder estudiar posteriormente la relación de los cambios producidos y comprender así el origen de las alteraciones sufridas, establecer las necesidades para su conservación y determinar los tratamientos necesarios y óptimos para actuar sobre propiedades específicas, consiguiendo la conservación del conjunto a través de la ralentización del deterioro y el aumento de su durabilidad.

- *Imposibilidad de alteraciones estéticas:* En el estudio de la aplicación de tratamientos de conservación, la ausencia de cambios estéticos es uno de los aspectos más importantes a la hora de evaluar la idoneidad de un producto, debido a la imposibilidad de alterar la textura o parámetros cromáticos de los objetos o monumentos patrimoniales. Por ello, el estudio de estos aspectos resulta básico.

- *Complementariedad de las técnicas instrumentales y métodos de ensayo:* Muchas de las técnicas utilizadas para analizar aspectos de una misma propiedad son complementarias. Por ejemplo, para el estudio de la composición química y mineralógica, se pueden realizar mediciones in situ mediante espectroscopía Raman, que además permite la identificación de distintas fases de hidratación de las sales. Sin embargo, algunas eflorescencias salinas debido a sus enlaces iónicos (como por ejemplo los cloruros) no pueden ser identificadas con esta técnica, por lo que los análisis han de ser complementados con otro tipo de técnicas, como la difracción de rayos-X (DRX), teniendo que ser analizadas en el laboratorio donde las fases pueden verse alteradas debido a cambios en las condiciones ambientales (López-Arce et al., 2011b). La cromatografía de iones permite detectar bajas concentraciones de sales solubles en forma de iones (cationes y aniones) presentes en las muestras, que no pueden ser detectadas por DRX que sólo identifica fases mineralógicas cuando están presentes por encima del 5%. Mediante la microscopía electrónica de barrido (MEB), es posible observar la morfología y porosidad de la muestras y analizar su composición química mediante espectroscopía de energía dispersiva de rayos X (EDX). En el estudio del sistema poroso y la estructura interna de la muestra, la tomografía computerizada de rayos-X (CT-scan) permite la observación de la estructura interna en 3D ofreciendo gran cantidad de información no visible con otras técnicas de forma no destructiva. Sin embargo, comparándola con otras técnicas que también aportan información sobre la porosidad y la distribución del tamaño de poros, como la porosimetría de intrusión de mercurio o las isoterms de adsorción de nitrógeno, la resolución de la mayoría de los equipos CT-scan sólo permite el estudio de poros de gran tamaño (por ejemplo, poros $\geq 100 \mu\text{m}$). Es por ello, que dependiendo del aspecto que se quiera analizar o de las características del sustrato o la muestra tomada, se tendrá que escoger una técnica u otra o, utilizar técnicas complementarias.

- *Realización de medidas complementarias:* A la hora de trabajar in situ se ha de tener en cuenta que no se puede realizar el secado hasta peso constante de los sustratos con los que se está trabajando de manera artificial, o que los sustratos pueden contener sales solubles que obstruyen los poros. Estas condiciones pueden afectar a los resultados de distintas técnicas portátiles, como la velocidad de propagación de ultrasonidos, la cohesión superficial o las características estéticas. Por ello, cabe tener en cuenta la necesidad de realizar algunas medidas complementarias previas a los análisis, para medir el contenido de humedad o de sales solubles sobre todo, cuando se quiere comparar resultados

espaciados en el tiempo para evitar variaciones no justificadas por los tratamientos o deterioros estudiados.

A continuación, se explica cada una de las técnicas instrumentales y métodos de ensayo empleados, comenzando con: (i) breve descripción del tipo de técnica o método, si es destructiva o no, y si se puede emplear o no de forma portátil; (ii) objetivo con el que fueron utilizados; (iii) equipo utilizado y condiciones de análisis empleadas, y por último, (iv) aspectos técnicos y metodológicos, donde se explicará la preparación y cantidad de muestra necesaria, programas informáticos para procesado de datos, y metodología general seguida en cada caso. El conjunto de las técnicas instrumentales analíticas y métodos de ensayo de caracterización empleados según la investigación llevada a cabo se recoge en la Tabla 3.

2.1.1. Técnicas para la determinación de la composición química y mineralógica

Difracción de Rayos X (DRX)

- Tipo de técnica: Técnica destructiva y no portátil (aunque existen equipos no destructivos y portátiles).
- Objetivo con el que fue utilizada: Identificar de forma semi-cuantitativa la mineralogía global constituyente de la fracción polvo total de los distintos sustratos pétreos y cerámicos. También se analizaron las fases cristalinas de las nanopartículas de Ca(OH)_2 y SiO_2 aplicadas en distintas condiciones ambientales.
- Equipo utilizado y condiciones de análisis: Se utilizaron dos equipos diferentes. Para determinar la composición mineral de los sustratos pétreos y las cerámicas se utilizó el difractómetro del departamento de Petrología y Geoquímica de la facultad de Ciencias Geológicas de la UCM, Phillips PW-1710 con tubo de rayos-X con ánodo de Cu. Para realizar la identificación de fases cristalinas de las nanopartículas de Ca(OH)_2 se utilizó un difractómetro del Centro de Asistencia a la Investigación de difracción de RX de la Facultad de Ciencias Químicas (UCM), X'Pert Pro MPD Panalytical XCelerator. Se utilizó este equipo porque la sensibilidad del difractómetro permite un registro más rápido de los patrones de DRX y la identificación de fases minerales con baja cristalinidad.
- Aspectos técnicos y metodológicos: Todos los análisis difractométricos se realizaron sobre muestras en polvo molidas mediante mortero de ágata. En el caso de los análisis de muestras solo compuestas por nanopartículas de Ca(OH)_2 , se utilizaron portamuestras en forma de disco monocristal de silicio cortado de manera especial de modo que produzca cero background en el difractograma, y facilite así la lectura de picos, que en el caso de las nanopartículas podrían observarse en ciertos casos con mayor dificultad, debido a la formación de diferentes polimorfos de carbonato cálcico de tamaño nanométrico. En este caso, solamente es necesaria una cantidad mínima de muestra del orden de micro o miligramo. Las nanopartículas se pueden depositar y dejar cristalizar sobre el portamuestras, reduciendo así la cantidad de muestra necesaria (≤ 1 mg) y pudiendo ser analizadas directamente, o bien, dejarlas cristalizar en un recipiente y trasladar posteriormente la muestra al porta de silicio para su análisis. En este caso, es importante guardar las muestras herméticamente hasta la ejecución de los análisis, para evitar deshidrataciones o transformaciones de fase debidas a cambios en las condiciones ambientales durante el transporte. El resto de muestras, se analizaron con portamuestras convencionales, donde se requiere una cantidad de muestra total del orden del gramo. Las fases mineralógicas fueron determinadas mediante la base de datos de Bruker AXS DifraccPlus EVA software, en comparación con la base de datos de DRX JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards).

Cromatografía de iones (CI)

- Tipo de técnica: Técnica destructiva y no portátil.
- Objetivo con el que fue utilizada: Esta técnica se utilizó para identificar el contenido de sales solubles cualitativa y cuantitativamente en los materiales pétreos o cerámicos caracterizados.
- Equipo utilizado y condiciones de análisis: El equipo utilizado fue el del Laboratorio de Petrofísica del IGEO-UCM, un HPLC Metrohm Modelo 761 Compact IC, con supresión química N/S 1761002017199, y software de control IC Net 2.3. El contenido aniónico (fluoruros, cloruros, nitritos, nitratos, fosfatos, sulfatos) fue medido utilizando la columna 'Columna Aniones Metrosep A Supp 5 – 150, N/S 7209533', con un flujo de inyección de 20 μl y una precolumna Metrosep A Supp 4/5 Guard y el contenido catiónico (sodio, potasio, calcio y magnesio), fue medido utilizando la columna 'Columna Cationes Metrosep C 2 150, N/S 1116.0029' con un flujo de inyección de 20 μl y con una precolumna C 4 Guard. Tanto las columnas como las precolumnas utilizadas fueron de la casa Metrohm.

- Aspectos técnicos y metodológicos: El método utilizado para la extracción de las sales solubles se basó en una alternativa al método descrito en la norma NORMAL 13/83 (CNR-ICR, 1983) (Iñigo et al., 2001) con algunas modificaciones adicionales. Para la preparación de las muestras, aproximadamente 0,15 g de muestra fueron disueltas en 15 ml de agua ultra pura Mili-Q y colocadas en una bañera de ultrasonidos a 60°C de temperatura durante 45 minutos para conseguir la dispersión de la muestra. Después, fueron centrifugadas durante 5 minutos a 3500 rpm (para conseguir la total separación de las sales solubles a analizar del residuo sólido) y se utilizaron filtros de 0,45 micras para introducir las soluciones en el cromatógrafo. El rango de calibración fue de 1 a 100 ppm. Las muestras en las que alguno de los analitos sobrepasó ese rango, se diluyeron en agua en proporción 1:9 (muestra/agua) y se volvieron a analizar.

Conductividad eléctrica (CE)

- Tipo de técnica: Técnica no destructiva y portátil.
- Objetivo con el que fue utilizada: Se utilizó la medida de CE (directamente proporcional a la concentración de sales, ácidos o compuestos alcalinos en una solución), para decidir cuándo dar por finalizados los baños de lavado tras haber sometido las probetas pétreas a ciclos de envejecimiento salinos.
- Equipo utilizado y condiciones de análisis: Se empleó el pH-metro-conductímetro portátil DELTA-OHM HD 2156.2 del Laboratorio de Petrofísica del IGEO-UCM. La sonda de pH tienen un rango de medida hasta 20 pH y una precisión de $\pm 0,001$ pH, la sonda de temperatura tiene un rango de medida de -50-200°C con una precisión de $\pm 0,25$ °C, mientras que la sonda de conductividad tiene un rango de medida de 50 μ S/cm a 2000 mS/cm a 80°C, constante de celda (Kcell) 10 y una precisión de $\pm 0,5$ %.
- Aspectos técnicos y metodológicos: Se midió el pH, la conductividad y la temperatura. Para la programación de la toma de datos, su descarga y la gestión de los registros obtenidos se utilizó el software DeltaLog9 (Delta OHM). Se ha de tener en cuenta que la inmersión del objeto cuyo contenido en sales se quiere conocer es necesaria.

Análisis térmico diferencial y termogravimétrico (ATD-TG)

- Tipo de técnica: Técnica destructiva y no portátil.
- Objetivo con el que fue utilizada: Cuantificar el grado de carbonatación de muestras de nanopartículas de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ expuestas a diferentes condiciones ambientales, así como la cuantificación de los grupos silanoles (Si-OH) de las nanopartículas de SiO_2 expuestas a diferentes condiciones ambientales.
- Equipo utilizado y condiciones de análisis: Se empleó el equipo del CAI de Ciencias Geológicas (UCM), SDT Q600 de la casa TA Instruments. Los análisis fueron realizados en atmósfera de nitrógeno, con un ciclo de calentamiento entre 20° y 1000°C, con una velocidad de calentamiento de 10°C/min. Como material de referencia se utilizó alúmina, y nitrógeno como gas de purga.
- Aspectos técnicos y metodológicos: Mediante análisis térmico diferencial (ATD), se pueden determinar las reacciones químicas (endotérmicas o exotérmicas, con absorción o desprendimiento de calor, respectivamente) que ocurren cuando las muestras se someten a calentamiento, y son características de compuestos específicos. Estas reacciones se producen en un intervalo de temperatura determinado y van asociadas con una ganancia (cristalizaciones) o pérdida de peso (deshidrataciones, deshidroxilaciones, etc), que pueden ser cuantificadas simultáneamente mediante análisis termogravimétricos (TG). Para llevar a cabo los análisis se utilizaron portamuestras de alúmina y una cantidad de muestra de 12 ± 2 mg aproximadamente.

Microscopía electrónica de barrido con energía dispersiva de rayos X (MEB-EDX)

- Tipo de técnica: Técnica destructiva y no portátil.
- Objetivo con el que fue utilizada: Esta técnica se utilizó para estudiar la morfología de la superficie de las muestras, la distribución de los productos consolidantes en la superficie, estimar el tamaño de las partículas de los productos aplicados en distintas condiciones ambientales y estudiar el envejecimiento de los productos aplicados tras los ciclos de envejecimiento acelerado.
- Equipo utilizado y condiciones de análisis: Se utilizó el equipo JEOL JSM 6400 del Centro Nacional de Microscopía Electrónica (UCM), con un voltaje de aceleración de 0.2 a 40 kV (voltaje de aceleración de trabajo: 20 kV), corriente del haz "beam current" 6×10^{-1} A, presión de vacío: 1.3×10^{-3} Pa y resolución de 3.5 nm a una distancia de trabajo de 8 mm y un voltaje de trabajo de 25 kV. El equipo tiene acoplado

un detector de energía dispersiva de rayos-X (EDX) para el análisis elemental cualitativo con una resolución de 133 eV.

- Aspectos técnicos y metodológicos: La superficie de las muestras sobre la cual se aplicaron los productos consolidantes fue analizada utilizando el modo de electrones secundarios (SE) y fueron previamente metalizadas con oro. Para procesar, editar y analizar las imágenes obtenidas se utilizó el software UTHSCSA ImageTool 3.0 (IT).

Microscopia electrónica de barrido ambiental (MEBA-EDX)

- Tipo de técnica: Técnica no destructiva y no portátil.

- Objetivo con el que fue utilizada: Esta técnica se utilizó con los mismos objetivos que el MEB pero en muestras que, o bien por su naturaleza arqueológica o bien, porque era necesaria su conservación ya que se iban a llevar a cabo tratamientos posteriores y no podían ser alteradas.

- Equipo utilizado y condiciones de análisis: Se utilizó el microscopio FEI Inspect con dispositivo de energía dispersiva de rayos X (EDX) de análisis integrado OXFORD INSTRUMENTS Analytical-Inca del Museo de Ciencias Naturales (CSIC).

- Aspectos técnicos y metodológicos: Las muestras se analizaron con los detectores de electrones secundarios así como retro-dispersados. Para procesar, editar y analizar las imágenes obtenidas se utilizó el software UTHSCSA ImageTool 3.0 (IT).

2.1.2. Técnicas y ensayos para la determinación de las propiedades físicas

- Comportamiento mecánico

Test de adhesión superficial

- Tipo de técnica/ensayo: Técnica no destructiva y portátil.

- Objetivo con el que fue utilizada: Estudiar el estado de conservación de los distintos sustratos y la eficacia y estabilidad de los distintos tratamientos consolidantes a través del estudio del material liberado (descohesionado) de la propia muestra pétreo.

- Aspectos técnicos y metodológicos: El test se llevó a cabo siguiendo el método normalizado por Drdácák et al. (2012). Posteriormente este método ha sido revisado para su utilización en morteros (Drdácák et al., 2015). Se utilizó cinta adhesiva de doble cara transparente (Tesa), de 1,5 cm ancho x 5 cm de largo. Se realizaron 10 secuencias de aplicación en cada zona estudiada con 90 segundos de contacto entre la muestra y la cinta. La cinta se retiró manualmente mediante unas pinzas de forma perpendicular en ángulo de 90°. El material liberado (mg) se calculó como la diferencia entre el peso de la cinta después de ser retirada de la superficie y su peso antes de ser aplicada, medido en una balanza de precisión digital CPA324S (Sartorius) del Laboratorio de Petrofísica del IGEO (CSIC-UCM) (Fig. 14a).

Determinación de velocidad de propagación de ultrasonidos

- Tipo de técnica: Técnica no destructiva y portátil.

- Objetivo con el que fue utilizada: Estimar el estado de conservación y los cambios sufridos en la calidad mecánica y el sistema poroso de los materiales debido a la aplicación de productos consolidantes o a los deterioros sufridos por ensayos de envejecimiento acelerado.

- Equipo y condiciones de análisis: El equipo utilizado fue el PUNDIT CNS Electronics del Laboratorio de Petrofísica del IGEO (CSIC,UCM), con una precisión de 0,1 μ s (Fig. 14b). Las recomendaciones de la norma UNE-EN 14579 (Aenor, 2005) fueron seguidas con algunas diferencias respecto a la forma y dimensiones de las probetas (se utilizaron muestras cúbicas de 50 \pm 5 mm en vez de probetas prismáticas recomendadas), el número de probetas a ensayar (dependiendo de cada experimental) y el objetivo perseguido. La frecuencia de los transductores utilizados fue de 1 MHz en el caso de los transductores con una superficie de contacto de 11,82 mm de diámetro y de 54 MHz en el caso de los transductores con una superficie de contacto de 50 mm de diámetro (en función de las dimensiones de las probetas ensayadas en cada experimental). El contacto entre los transductores y la superficie de las muestras se realizó mediante una pasta de agua y carboximetilcelulosa (Sichozell Kleister, Henkel).

- Aspectos técnicos y metodológicos: Se midieron las ondas longitudinales (P) que están relacionadas con la porosidad efectiva. Su magnitud depende del tiempo de propagación del impulso ultrasónico, de la densidad del material y de la presencia de huecos (poros), existiendo una relación inversa entre

la porosidad y la velocidad de propagación de la onda. Así, cuanto menor es la porosidad mayor es la velocidad de propagación y al contrario. Las medidas fueron realizadas en modo directo transmisión/recepción con una distancia de 5 cm o 5,5 cm, según el tamaño de las muestras, entre ambos transductores. Se determinó el valor medio y la desviación estándar. Debido a que la humedad de las muestras puede modificar los valores finales, previamente a los ensayos de laboratorio se secaron las muestras hasta peso constante.

Determinación de la micro-dureza superficial

- Tipo de técnica/instrumento: Técnica no destructiva y portátil.
- Objetivo con el que fue utilizada: Se utilizó para caracterizar la dureza superficial de los distintos materiales y para determinar los cambios en esta propiedad debidos a los tratamientos consolidantes aplicados y a los ensayos de envejecimiento realizados.
- Instrumento y condiciones de análisis: Se utilizó un micro-durómetro modelo Equotip 3 (Proceq) del Laboratorio de Petrofísica del IGEO (CSIC-UCM) (Fig. 14c). Se aplicó el dispositivo de impacto D (HLD), con un cuerpo de impacto constituido por una bola de carburo de tungsteno de 3 mm de diámetro y una masa de 5,45 g. El impacto causa una muesca en la superficie, menor cuanto mayor es la dureza del sustrato. El instrumento está normalizado de acuerdo a la norma ASTM A956 (2006) y el rango de medición es de 1-999 HLD, la exactitud de medida es de ± 4 HLD, la resolución es de 1 HLD y la energía de impacto es de 11,5 N/mm.
- Aspectos técnicos y metodológicos: Se escogieron como zonas de medición las superficies de las probetas de laboratorio objeto de estudio en los distintos experimentales llevados a cabo, realizando entre 5 y 10 medidas (dependiendo de la heterogeneidad de los sustratos) por superficie a estudiar, para obtener valores estadísticamente representativos y poder trabajar con la obtención de valores promedio. Esta técnica presenta beneficios a la hora de ser utilizada frente a otras técnicas para el estudio de la dureza de los materiales pétreos como el martillo de Schmidt, debido a que su energía de impacto es menor (1,5% veces menor que la energía de impacto del martillo de Schmidt tipo L), al igual que el área de impacto (el Equotip tiene un área 1/66 veces menor que el martillo de Schmidt tipo L). Esto permite estudiar la dureza superficial sin generar deterioros al sustrato (pudiendo ser utilizado en sustratos delicados o muy deteriorados), así como estudiar áreas más pequeñas y evaluar deterioros superficiales (Aoki & Matsukura, 2007).

Determinación de la resistencia a la micro-perforación

- Tipo de técnica: Técnica destructiva y portátil.
- Objetivo con el que fue utilizada: Determinar la resistencia a la micro-perforación de los materiales en la superficie y en profundidad (hasta 5 mm) para estudiar el deterioro sufrido debido a ensayos de envejecimiento acelerado, así como los cambios producidos tras aplicar productos consolidantes.
- Equipo y condiciones de análisis: Se utilizó el equipo de Sistema de Medida de Resistencia a la Perforación (Drilling Resistance Measurement System), modelo DRMS Cordless fabricado por Sint Technology (Italia) del Laboratorio de Petrofísica del IGEO (CSIC-UCM) (Fig. 14d). El DRMS se compone de un taladro equipado con dos motores de precisión (uno para mantener la velocidad de rotación predefinida y otro para mantener la penetración constante).
- Aspectos técnicos y metodológicos: Toda la operación se controla con un ordenador mediante el software DRMS Cordless, donde se registra la posición del taladro con un intervalo de 0,1 mm y la correspondiente fuerza de perforación que ofrece el sustrato. La resistencia a la perforación puede ser correlacionada con otras propiedades mecánicas de la piedra natural, como UCS, o la dureza (Fratini, 2006; Pamplona et al., 2007). Los valores de resistencia a la perforación suelen ser menores que los obtenidos mediante el test de resistencia a la compresión axial, debido a que esta mide la resistencia a la rotura mientras que el DRMS mide la resistencia a la abrasión (Fratini, 2006). Al igual que en el resto de técnicas, se realizaron suficientes medidas en las distintas probetas (de 3 a 5, dependiendo de su heterogeneidad) para obtener valores estadísticamente representativos y poder trabajar con la obtención de valores promedio. Para determinar las condiciones óptimas de medida (profundidad, velocidad de penetración y velocidad de rotación) de los diferentes sustratos, se llevaron a cabo pruebas de ensayo previas en cada investigación.

- Determinación del sistema poroso y estructura interna**Porosimetría de intrusión de Mercurio**

- Tipo de técnica: Técnica destructiva y no portátil.
- Objetivo con el que fue utilizada: Analizar los cambios en la porosidad total conectada o abierta accesible al mercurio (definida como la relación entre el volumen total de poros y el volumen total de la probeta expresada en %) y la distribución de tamaño de poros de los distintos sustratos pétreos, antes y después de los ensayos de envejecimiento acelerado y tras la aplicación de distintos tratamientos consolidantes. Se estudió también la porosidad y la distribución de tamaño de poros de ánforas cerámicas de distintas épocas y con diferentes estados de conservación.
- Equipo y condiciones de análisis: El equipo empleado fue un Micromeritics Autopore IV 9500 del Laboratorio de Petrofísica del IGEO (CSIC-UCM). La presión de intrusión máxima aplicada fue de 60000 psia (228 MPa). Este método es apropiado para el estudio de materiales con poros en el rango de tamaño entre 0,005-400 μm de diámetro. Generalmente, los valores usados para tensión superficial y ángulo de contacto son 480 mNm^{-1} y 140° , respectivamente.
- Aspectos técnicos y metodológicos: Consiste en la penetración controlada de mercurio como respuesta a una presión hidrostática aplicada, existiendo una relación matemática entre el diámetro de poro intruído por el mercurio y la presión necesaria para que se produzca tal intrusión, que se basa en la ecuación de Washburn (1921): $p \cdot r = -\gamma \cos\theta$, donde r es el radio de poro donde intruye el mercurio, γ es la tensión superficial de mercurio y θ el ángulo de contacto del mercurio sobre la superficie de una muestra sólida. Previamente a los análisis, las muestras se secaron en estufa hasta peso constante.

Resonancia Magnética Nuclear (RMN), Imagen y Relaxometría

- Tipo de técnica: Técnica no destructiva y no portátil (aunque existen equipos portátiles).
- Objetivo con el que fue utilizada: Se utilizó para estudiar en primer lugar los cambios en la estructura interna y la modificación del sistema poroso de los sustratos tras ser sometidos a ensayos de envejecimiento acelerado y en segundo lugar, para estudiar la acción consolidante y la profundidad de penetración del consolidante basado en nanopartículas de $\text{Ca}(\text{OH})_2$.
- Equipo y condiciones de análisis: Se utilizó el equipo Resonancia Magnética Nuclear Biospec BMT 47/40 (Bruker, Ettlingen, Alemania) del Instituto Pluridisciplinar de la Universidad Complutense de Madrid (UCM). Para la adquisición, reconstrucción y procesado de los datos obtenidos se utilizó el software Para Vision 3.01 también de Bruker. Los parámetros utilizados varían según el tamaño de las muestras analizadas.
- Aspectos técnicos y metodológicos: Los resultados de RMN se expresan en forma de curvas de relaxometría de tiempos de relajación T1 (tiempo de relajación longitudinal o red-spin protón de agua) y T2 (tiempo de relajación transversal o spin-spin) tanto del conjunto de la muestra de forma no localizada (utilizando el software UpenWin 1.01) como relaxometrías a distintas profundidades a través de las imágenes obtenidas utilizando el software AnalyzeNNLS (Bjarnason & Mitchel, 2010). Mediante las imágenes además de poder calcular datos de relaxometría localizados (a través del estudio de distintas zonas de interés o ROIs), es posible visualizar la estructura interna de secciones de las muestras mediante la estimación de densidad protónica (concentración de núcleos de hidrógeno) del agua contenida en sus sistemas porosos. También se realizaron videos 3D, tanto de los puntos de mayor intensidad (mostrando el volumen superficial y el interior) como de reconstrucciones de la superficie. Esta técnica requiere una previa saturación de agua de las muestras pétreas a analizar, por lo que los ensayos de saturación de agua a vacío se aprovecharon para introducir ese agua en el interior de la porosidad conectada de las muestras, cubriendo posteriormente las muestras con parafilm para evitar la evaporación del agua durante la ejecución de los análisis.

Tomografía computarizada de rayos-X (CT-Scan)

- Tipo de técnica: Técnica no destructiva y no portátil
- Objetivo con el que fue utilizada: Por un lado, se estudió la estructura interna, sistema poroso y la degradación causada por distintos ensayos de envejecimiento acelerado, para visualizar, localizar y cuantificar el deterioro interno no visible y el deterioro superficial de probetas pétreas. Por otro lado, se estudió la estructura interna, sistema poroso, sub-eflorescencias, cripto-eflorescencias salinas y el estado de conservación de ánforas cerámicas arqueológicas subacuáticas.

- Equipo utilizado y condiciones de análisis: Los análisis se llevaron a cabo en el Departamento de Física de la Universidad de Bologna (Italia). Se utilizaron dos equipos distintos cuya mayor diferencia reside en la resolución (tamaño de voxel intrínseco del detector). En un caso, el tamaño de voxel intrínseco era de 100 μm , mientras que en el otro (utilizado para objetos de grandes dimensiones), este era de 120 μm (Fig. 14e). Para escoger los parámetros idóneos y obtener un contraste adecuado según el sustrato (dependiendo de la densidad, atenuación de los componentes, grosor, tamaño y estado de conservación) y según las características de los equipos de tomografía disponibles se realizó un estudio previo en cada material.

- Aspectos técnicos y metodológicos: El sistema de los equipos (sistema cone-beam o sistema de haz cónico) se basa en una fuente de rayos-X, una plataforma giratoria para sujetar y girar el objeto de estudio y una cámara CCD como detector que recoge la imagen producida por los rayos-X en la pantalla y representa la proyección radiográfica del objeto. El detector tiene un tamaño de voxel intrínseco (unidad cúbica que compone un objeto tridimensional, constituye la unidad mínima procesable en una matriz tridimensional teniendo en cuenta el espesor del corte y es por tanto, el equivalente del pixel en un objeto 3D). Sin embargo, el tamaño de pixel efectivo puede ser adaptado a través de ajustes de magnificación (M), aumentando la distancia entre el objeto y el detector o, entre la fuente de radiación y el objeto aunque, utilizar efectos de magnificación puede producir pérdida de definición, distorsión y pérdida de nitidez de los bordes por efecto de la penumbra. Se trabajó mediante reconstrucciones en 3D (que permiten el estudio tanto de la superficie como de la estructura interna) y mediante el estudio de las imágenes en 2D de distintos cortes (mapas de los valores de los coeficientes de atenuación a través de un plano paralelo a la dirección de la radiación, pudiendo ser cortes horizontales, coronales o sagitales). En los dos casos, el procesado de las imágenes y las reconstrucciones tridimensionales se llevaron a cabo con el software VGStudio Max 1.0 (Volume Graphics) y para el estudio de los cortes individuales se utilizó el software Image Tool 2.0 (UTHSCSA).

Determinación de la rugosidad superficial óptica (RSO)

- Tipo de técnica: Técnica no destructiva y portátil.

- Objetivo con el que fue utilizada: Observar en micro-detalle la superficie del sustrato y cuantificar los parámetros y cambios de rugosidad producidos por la aplicación de tratamientos consolidantes. Además, también se utilizó para cuantificar los cambios en la rugosidad superficial sufridos debido a los ensayos de envejecimiento acelerado en los sustratos.

- Equipo y condiciones de análisis: El equipo utilizado fue un rugosímetro óptico o perfilómetro de superficie sin contacto (luz blanca), TRACEit, Innowep GmbH (Fig. 14f) del Laboratorio de Petrofísica del IGEO (CSIC-UCM). El campo de medida es de 5x5 mm, con una resolución de 2,5 μm en el eje Z y 2,5 μm en los ejes X e Y. El número de datos (perfiles de rugosidad) tomados en los ejes X, Y es de 1000x1000, cuyos parámetros de rugosidad se miden en micrómetros. Los análisis de RSO incluyen un mapa topográfico en 3D, basado en la media de los parámetros Ra y Rz de los perfiles de rugosidad superficial (5 mm longitud \pm 1 mm altura) obtenidos en el área de medida (superficie de 25 mm²). El parámetro Ra hace referencia a la media aritmética de los valores absolutos de las desviaciones de la línea media del perfil. El parámetro Rz es la suma de las distancias verticales entre los cinco picos más altos y los cinco más profundos en toda la longitud de medida. El punto de corte (λ_c) utilizado para los cálculos fue de 0,80 mm. Los parámetros de rugosidad analizados fueron calculados por el software del equipo y definidos como estipula la norma ISO 4287 (1998). Para analizar los mapas 3D se utilizó el software Gyddion 2.44.

- Aspectos técnicos y metodológicos: Se escogieron como zonas de medición las superficies de las probetas de laboratorio objeto de estudio en los distintos experimentales llevados a cabo en la tesis, realizando tres medidas por superficie a estudiar para obtener valores estadísticamente representativos y poder trabajar con la obtención de valores promedio.

- Comportamiento hídrico

Ensayo de absorción de agua a presión atmosférica

- Tipo de método de ensayo: ensayo no destructivo. Requiere la inmersión de la muestra a analizar.

- Objetivo con el que fue utilizado: Se utilizó este ensayo para determinar la cantidad de agua que absorben los distintos sustratos bajo condiciones de inmersión a presión atmosférica y calcular así la

cantidad de producto consolidante a aplicar en los distintos experimentales realizados.

- Aspectos técnicos y metodológicos: Para calcular la cantidad de agua absorbida por inmersión a presión atmosférica de las muestras pétreas analizadas, se siguió la norma UNE-EN 13755 (Aenor, 2002). Después de secar hasta masa constante, cada probeta se pesa y a continuación, se sumerge en agua a presión atmosférica durante un período de tiempo específico. Se calcula la proporción de masa de agua absorbida por cada probeta cuando se alcanza el peso constante (cuando la diferencia entre dos pesadas sucesivas es inferior de 0,1%), siendo el resultado de la última pesada la masa de la probeta saturada. Al peso final se le resta el peso de la muestra seca para obtener la cantidad de agua absorbida.

Ensayo de absorción de vapor de agua

- Tipo de método de ensayo: Ensayo no destructivo

- Objetivo con el que fue utilizado: Se realizó para determinar los cambios en la capacidad de absorción de vapor de agua de los sustratos tratados debido a las modificaciones del sistema poroso causados por la adición de nuevos materiales. Esta determinación es importante porque un alto porcentaje de humedad atmosférica que se introduce en la roca lo hace en fase vapor agua.

- Aspectos técnicos y metodológicos: Para llevar a cabo el ensayo se introdujeron las muestras (una vez alcanzado el peso constante mediante secado en estufa) en cámaras climáticas con un contenido de HR del 100%. Se calculó la cantidad de vapor de agua absorbida a intervalos de tiempo regulares (siguiendo la norma UNE-EN 13755 (Aenor, 2002) modificando la inmersión en agua por la cámara climática con un contenido del 100% de HR) hasta alcanzar valores de equilibrio (cuando la diferencia entre dos pesadas sucesivas fuera inferior de 0,1%). El cálculo de vapor de agua absorbido (%) es: $\text{Peso húmedo} - \text{Peso seco} / \text{Peso seco} \times 100$.

Ensayo de absorción de agua a vacío

- Tipo de método de ensayo: Ensayo no destructivo. Requiere la inmersión de la muestra a analizar.

- Objetivo con el que fue utilizado: El ensayo fue realizado para determinar cambios en la densidad aparente (kg/m^3), relación del peso de la muestra seca y el volumen total de la roca incluyendo los poros existentes, la densidad real (kg/m^3), relación entre el peso de la muestra y volumen de la parte sólida sin tener en cuenta los poros, la porosidad abierta (%) y, para cuantificar la cantidad de agua absorbida por las muestras una vez alcanzada la saturación (%).

- Equipo utilizado y condiciones de análisis: Se utilizó el equipo de absorción de agua a vacío del Laboratorio de Petrofísica del IGEO (CSIC-UCM) (Fig. 14g).

- Aspectos técnicos y metodológicos: Para determinar la porosidad accesible al agua en condiciones de vacío se siguió la norma UNE-EN 1936 (Aenor, 2007).

Ensayo de absorción y desorción capilar de agua a presión atmosférica

- Tipo de método de ensayo: Ensayo no destructivo

- Objetivo con el que fue utilizado: Los ensayos de absorción capilar y desorción fueron llevados a cabo para estudiar el comportamiento hídrico capilar y la porosidad abierta de los sustratos para determinar los cambios producidos tras la aplicación de los distintos productos y el deterioro producido por los ensayos de envejecimiento acelerado. Este ensayo permite determinar la velocidad de absorción y desorción del agua (coeficientes de absorción y desorción capilar, respectivamente), así como la cantidad de agua absorbida a través de la superficie de ensayo cuando está en contacto con agua. Como se ha comentado anteriormente en el capítulo de la introducción, el agua es uno de los factores de deterioro externo más importante en los materiales pétreos, por lo que la caracterización del comportamiento hídrico, la facilidad con la que el agua fluye por el interior del sistema poroso, así como los cambios producidos debidos a la aplicación de los productos de conservación es básico para el estudio de la idoneidad y estabilidad de los consolidantes empleados.

- Equipo utilizado y condiciones de análisis: El método se llevó a cabo de manera manual en probetas de mayor tamaño (Fig. 14h) así como de forma automática en muestras más pequeñas, mediante el sistema continuo de registro de datos ACUASOR del Laboratorio de Petrofísica del IGEO (CSIC-UCM) diseñado por el Departamento de Física-Química de la Universidad de Cádiz (España).

- Aspectos técnicos y metodológicos: En el caso del método realizado de manera manual se siguió

la norma UNE-EN 15801 (Aenor, 2010) utilizando $g/(m^2 \cdot s^{1/2})$ en vez de $kg/(m^2 \cdot s^{1/2})$ para calcular los coeficientes de absorción y desorción. En las muestras en las que se empleó el equipo ACUASOR, la balanza está conectada a un ordenador que automáticamente registra la ganancia de peso en la muestra analizada en intervalos específicos. Este sistema permite un control automático del agua absorbida por la muestra cuando su superficie inferior está en contacto con el depósito de agua, permitiendo una caracterización muy precisa de materiales de construcción con altos índices de absorción.

Pipeta de Karsten

- Tipo de ensayo/instrumento: Ensayo no destructivo y portátil
- Objetivo con el que fue utilizado: Esta técnica se utilizó para estudiar los cambios producidos en el comportamiento hídrico de los sustratos pétreos tratados con productos consolidantes in situ, midiendo el tiempo requerido para la absorción capilar de un volumen de agua determinado.
- Aspectos técnicos y metodológicos: La pipeta de Karsten es un tubo de vidrio abierto con un cuerpo cilíndrico más grande en el extremo que se sella a la superficie de la piedra mediante una masilla adhesiva tipo blue-tack o plastilina (Fig. 14i). Una vez adherido al sustrato, se añade agua al tubo a través del extremo superior hasta que la columna de agua alcanza la graduación de "0" y se registra la cantidad de agua absorbida durante cada cierto período de tiempo, dependiendo de la porosidad del material (normalmente cada 5, 10, 20, 30 y 60 minutos), por la medición de la reducción del volumen de agua en el tubo graduado. Las gradaciones van de 0 a 4 ml, divididas en sub-gradaciones de 0,1 ml. La columna de agua tiene una altura de 9,8 cm, medida desde el inicio de las gradaciones hacia el centro del cuerpo cilíndrico, ejerciendo una presión sobre la superficie de la piedra de 961,38 Pa que se corresponde con la presión que las gotas de lluvia golpean la superficie con una velocidad de viento de 140 km/h (Vandevoorde et al., 2013). Para su realización se siguieron las recomendaciones de la norma RILEM II.4 (RILEM, 1980) con modificaciones, ya que al tratarse de muestras muy porosas (calcarenitas de Bizerta), el agua se absorbía demasiado rápido como para realizar medidas cada 5 minutos, por lo que se optó por registrar el tiempo que requería en absorberse la cantidad de 30 ml de agua.

- Técnicas para la determinación de las propiedades estéticas

Espectrofotometría

- Tipo de técnica: Técnica no destructiva y portátil.
- Objetivo con el que fue utilizada: Estudiar de forma cuantitativa los cambios en los parámetros cromáticos producidos por la aplicación de tratamientos de consolidación en materiales pétreos, así como estudiar la estabilidad cromática de los productos aplicados tras los ensayos de envejecimiento acelerado.
- Equipo utilizado y condiciones de análisis: Se aplicó el espacio cromático CieLab tanto en las muestras de laboratorio como sobre los propios monumentos y objetos arqueológicos. Se utilizó un espectrofotómetro Minolta, modelo CM-700D/600D (Fig. 14j) del Laboratorio de Petrofísica del IGEO (CSIC, UCM) y el software SpectraMagic™ NX 2.3. El iluminante utilizado fue el D65 (iluminante patrón de la Commission International de l'Eclairage, CIE, equivalente a luz diurna con radiación ultravioleta y una temperatura de color media de 6504°K con un ángulo de 10° (Aenor, 2011). Se aplicaron las siguientes condiciones de medida: rango de longitud de onda (λ) 400–700 nm, intervalo de $\lambda = 10$ nm, resolución 0.01%, modo de medida SCI, rangos de campo de medida de 1 a 3 mm, límite de valores de ± 1.5 para los parámetros $L^* a^* b^*$. Los parámetros analizados fueron (Commission Internationale de l'Eclairage (CIE), 1986):
- Luminosidad (L^*): Determina el grado de claridad de un color con valores comprendidos entre 0 (negro puro) a 100 (blanco puro). Cuanto más alto es el valor más clara es la superficie, mientras que valores más bajos indican superficies más oscuras.
- Coordenada cromática a^* : Indica la posición de un color entre el rojo y el verde. Valores negativos indican verde, mientras que valores positivos indican rojo.
- Coordenada cromática b^* : Indican la posición de un color entre el amarillo y el azul. Valores negativos indican azul, mientras que valores positivos indican amarillo.
- Cromo (C^*): Indica el grado de pureza de un color variando desde colores vivos (puros) a más apagadas y mezclados hasta el gris acromático. Se determina mediante la expresión $C^* = [(\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2]^{1/2}$

- Brillo: Es la medida de la reflexión de la luz azul en la superficie expresada en porcentaje en comparación con una referencia establecida (ISO 2470-2, 1999). Un mayor porcentaje expresa una superficie más brillante.

- Índice de blancos (WI) e índice de amarillos (YI): Se escogió trabajar con el índice de blancos para estudiar el blanqueamiento que podrían producir las nanopartículas de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, debido a la tendencia a blanquear la superficie donde son aplicadas, y el índice de amarillos para estudiar el amarilleamiento producido por los consolidantes orgánicos, en superficies comprendida entre 570-580 nm (medidos según ASTM E313-73, 1993).

- Reflectancia: Es la cantidad de luz reflejada respecto a la cantidad de luz incidente de cada longitud de onda. Mediante el estudio de las curvas de longitud de onda que refleja una superficie se pueden analizar los cambios cromáticos sufridos, estudiando los cambios de absorción y reflectancia de las longitudes de onda del espectro visible (entre 380-780 nm).

Debido a que el objetivo del estudio fue analizar los cambios cromáticos, comparando los parámetros cromáticos obtenidos antes de la aplicación de los consolidantes, tras su aplicación y tras los ensayos de envejecimiento acelerado, se calcularon tanto las variaciones de los parámetros utilizados de forma individual como la variación total de color (distancia geométrica entre sus posiciones en el espacio cromático CieLab) definida como $\Delta E^* = ((\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2)^{1/2}$ dando como resultado un parámetro de cambio cromático más global, aunando los cambios producidos en la luminosidad y en las coordenadas cromáticas.

- Aspectos técnicos y metodológicos: Se escogieron como zonas de medición las superficies de las probetas de laboratorio, objetos arqueológicos o monumentos en los que se trabajó in situ en los distintos experimentales, realizando suficientes medidas (la cantidad de medidas por superficie varía entre 3 y 15 medidas dependiendo de su heterogeneidad) para obtener valores estadísticamente representativos y poder trabajar con la obtención de valores promedio. En las mediciones de color que se llevaron a cabo in situ, para evitar variaciones de color debidas a la humedad del sustrato en el momento de la medición y no debidas a cambios cromáticos producidos por los productos aplicados, previamente se comparó el grado de humedad. Esto se realizó en los sustratos antes y después de la aplicación de los productos para que las medidas fueran comparables, mediante un higrómetro de contacto (Protimeter Surveymaster, Neurtek Instruments también del Laboratorio de Petrofísica del IGEO (CSIC-UCM)).

2.2. Normativa de ensayos de durabilidad: ciclos de envejecimiento acelerado

Los ciclos de envejecimiento acelerado son pruebas en las que se aplican condiciones extremas de calor, humedad, luz solar, vibraciones, contaminación, etc., para simular el deterioro o acelerar los procesos normales de envejecimiento de un material. En este caso, se han llevado a cabo para ayudar a determinar los efectos a largo plazo de un producto o material en un período de tiempo más corto mediante ensayos de laboratorio normalizados. Tras evaluar la efectividad de los productos consolidantes utilizados y valorar los cambios producidos tras su aplicación en la composición química y mineralógica, propiedades físicas y propiedades estéticas de las muestras, se analizó su estabilidad y la evolución de la acción consolidante de los productos aplicados bajo condiciones ambientales agresivas. Así, se pudo determinar si la aplicación de los productos produce una ralentización del deterioro y con ello un aumento de durabilidad de las muestras tratadas. También con los resultados obtenidos (aumento de durabilidad alcanzado) y teniendo en cuenta otros aspectos, tales como el coste que conlleva el tratamiento, ya sea económico, de tiempo, dificultad de aplicación, etc., se analizó si es rentable aplicar determinados tratamientos. Para ello, se sometieron las muestras a distintos ensayos de envejecimiento acelerado asociados a agentes extrínsecos relacionados con los ambientes y entornos en los que se encuentran los monumentos y objetos patrimoniales. Se seleccionaron como factores de deterioro extrínsecos, la luz, debido a que afecta tanto a monumentos y objetos al aire libre como a aquellos que se exponen o se guardan en almacenes y, especialmente, aquellos factores relacionados con el agua y las sales solubles (cristalización de sales, niebla salina y ciclos de humedad/sequedad) (Tabla 4).

2.2.1. Ensayo de estabilidad a la luz (ISO 4892-2)

Con el objetivo de reproducir los efectos causados cuando los materiales están expuestos a entornos



Figura 14. Algunas de las técnicas instrumentales analíticas y métodos de ensayo de caracterización empleados. a) Test de adhesión superficial en una muestra de calcarenita de Bizerta (Túnez); b) Velocidad de propagación de ultrasonidos medida in situ en el Fuerte Español de Bizerta; c) Micro-durómetro midiendo la dureza superficial de una muestra de piedra Bateig; d) Micro-drilling realizando el análisis en una de las muestras de piedra de Lecce; e) Fragmento de ánfora cerámica Tarraconense siendo analizado mediante tomografía de rayos-X para objetos de grandes dimensiones; f) Rugosímetro óptico midiendo la rugosidad superficial de una muestra de piedra Bateig; g) Equipo de absorción de agua a vacío utilizado; h) Ensayo de determinación de la absorción de agua por capilaridad en muestras de calcarenita de Bizerta; i) Ensayo de pipeta de Karsten in situ en el Fuerte Español de Bizerta; j) Espectrofotómetro midiendo in situ coordenadas cromáticas de las calcarenitas del Fuerte Español.

de luz de día con o sin filtración a través de una ventana de vidrio (museos y almacenes), se utilizó una cámara de ensayo de simulación solar mediante lámparas de arco de xenón de la Facultad de Bellas Artes de la Universidad Complutense de Madrid. Se denominan así porque las lámparas utilizadas como fuente de radiación contienen una ampolla de vidrio en cuyo interior se inyecta el gas xenón (Suntest XXL+, Atlas material Testing Solutions). Se trabajó con una reproducción del espectro de la luz solar (incluyendo radiaciones ultravioletas y luz visible entre 300 y 420 nm de longitud de onda), manteniendo una humedad y temperatura controlada y estable. Se utilizó además un filtro de cristal de ventana produciendo un efecto equivalente al de materiales expuestos a la luz solar a través de una ventana. Se siguió la norma ISO 4892-2 (2006) para plásticos, que especifica los métodos para exponer las muestras a la luz de arco de xenón en la presencia de humedad. Se realizaron en total 1000 horas de exposición divididas en dos ciclos (480h de radiación + 72h de oscuridad y 520h de radiación + 72h de oscuridad), realizando entre ambas una comprobación para observar el estado de los productos y las muestras y evitar que pudieran llegar a calcinarse.

Tabla 4. Ensayos de envejecimiento acelerado llevados a cabo en las investigaciones realizadas.

Investigación realizada	Ensayos de envejecimiento acelerado realizados						
	Estabilidad a la luz ISO 4892-2 (2006)	Resistencia a la cristalización de sales UNE-EN 12370 (Aenor, 1999)	Resistencia a la cristalización de sales por absorción capilar	Resistencia a la niebla salina UNE-EN 14147 (Aenor, 2004)	Resistencia a ciclos de humedad/sequedad	Resistencia a ciclos de hielo/deshielo UNE-EN 12371 (Aenor, 2002)	Resistencia al choque térmico UNE-EN 14066 (Aenor, 2003)
2.1. Influence of the application method in the penetration of Ca(OH) ₂ nanoparticles into dolostones							
4.1. Durability of traditional and new nanoparticle based consolidating products for the treatment of archaeological stone tools: chert artifacts from Atapuerca sites							
4.2. Interaction between consolidated stone substrates and soluble salts							
4.3. Durability of limestones treated with Ca(OH) ₂ nanoparticles and exposed to sodium sulfate salt crystallization aging test							
4.4. Marine aerosol weathering of Mediterranean Calcarene stone: durability of ethyl silicate, nano Ca(OH) ₂ , nano SiO ₂ and nanostructured consolidating products							

2.2.2. Resistencia a la cristalización de sales (UNE-EN 12370)

Se utilizó este ensayo de envejecimiento acelerado para simular el deterioro de muestras pétreas procedentes de cantera evaluando la resistencia a la cristalización de las sales siguiendo la norma UNE-EN 12370 (Aenor, 1999) con ciertas variaciones en la temperatura de secado en la estufa. El procedimiento requiere la utilización de una solución de sulfato sódico decahidratado ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) al 14% (Fig. 15). Las probetas secas y con masa constante se introducen en un contenedor y se cubren con la solución de sulfato sódico hasta que el nivel de la solución sobrepase la parte superior de las probetas y se cubre el recipiente para reducir la evaporación dejando las probetas sumergidas durante 2h. Tras la inmersión, las probetas se retiran de la solución y se secan en estufa ($60 \pm 2^\circ\text{C}$) durante 16h. Para concluir un ciclo, las probetas se dejan enfriar a temperatura ambiente ($2 \pm 0,5\text{h}$) antes de volver a sumergirlas en una nueva solución de sulfato sódico. Según la norma, se han de realizar 15 ciclos, o detener y dar por finalizado el ensayo cuando las muestras comienzan a fracturarse. Tras el último ciclo, las probetas se retiran de la estufa y se introducen durante ($24 \pm 1\text{h}$) en agua desionizada. Finalmente, se lavan cuidadosamente con agua corriente. Debido a que tras este último proceso de lavado con agua las muestras seguían presentando sal en su interior (incapacitando los posteriores análisis a realizar), se llevó a cabo una desalación más exhaustiva mediante ciclos de inmersión de 24h. Para ello, se realizó un primer baño mezclando al 50% agua corriente ($142 \mu\text{S}$) con agua de baja conductividad (20μ). Tras este primer baño, se realizaron ciclos de 24h de inmersión de las probetas en agua con baja conductividad midiendo cada 24h su conductividad eléctrica (CE) hasta obtener una conductividad inferior a $100 \mu\text{S}$ o hasta alcanzar la estabilidad de las medidas.

La temperatura de secado en estufa se disminuyó de $105 \pm 5^\circ\text{C}$ a $60 \pm 2^\circ\text{C}$, debido a considerarla una temperatura demasiado elevada para estudiar los deterioros producidos por cristalización de sales por varias razones:

(i) 105°C es la temperatura establecida para la realización de ensayos de envejecimiento acelerado de choque térmico (norma UNE-EN 14066, Aenor, 2003), donde el objetivo es estudiar las posibles modificaciones sufridas bajo el efecto de cambios de temperatura. Para ello, se establecen 20 ciclos de

18±1h en una estufa ventilada a 105±5°C seguidos de ciclos de 6±0,5h de inmersión de las probetas en agua destilada, cuya temperatura previa a la inmersión de las probetas ha de ser de 20±5°C. Comparando ambos ensayos de envejecimiento, el procedimiento difiere en que en los ensayos de envejecimiento por cristalización de sales, las probetas se enfrían tras los ciclos de secado en estufa y que el agua que se utiliza en los ciclos de inmersión contiene sulfato sódico al 14%. Por lo tanto, para aislar procesos de envejecimiento y estudiar el deterioro causado por la cristalización de sales y no por ciclos de choque térmico, se consideró disminuir la temperatura de los ciclos de secado en estufa; (ii) estudiando el diagrama de fases del sulfato sódico, se concluye que se obtienen las mismas fases cristalinas durante el proceso de secado en estufa a 105°C y a 60°C (mirabilita, en las primeras fases del secado a medida que aumenta la temperatura y baja la humedad relativa y, thenardita, en la mayoría del ciclo de secado restante); (iii) a la hora de evaluar mediante ensayos de envejecimiento acelerado la durabilidad de los productos consolidantes utilizados, se ha de tener en cuenta la temperatura a la que los productos aplicados sufren deterioros, especialmente en el caso de los productos orgánicos. En el caso de los productos alcoxisilanos aplicados, el punto de inflamación (temperatura necesaria para que el producto empiece a arder y se mantenga la llama sin necesidad de añadir calor exterior), es de 42°C en el caso del Tegovakon® V100 y de 40°C en el caso del KSE300. En la resina acrílica (Paraloid® B72), 40°C es la temperatura de transición vítrea (temperatura a la que se da una pseudotransición termodinámica, disminuyendo la densidad, dureza y rigidez del polímero que se torna gomoso y adquiere elasticidad y capacidad de deformación plástica). En el caso de los consolidantes inorgánicos, la descomposición de la calcita (CaCO_3) hacia cal viva (CaO) (eliminación de un grupo carboxilo en forma de CO_2 y conversión de CaCO_3 en CaO) es un proceso fuertemente endotérmico que requiere una cantidad considerable de energía térmica. La temperatura de descarboxilación de la calcita se considera que tiene lugar generalmente entre los 800-900°C (Labahn, 1985; Sandoval, 1996). En el caso de las nanopartículas de SiO_2 , la temperatura umbral para la completa deshidratación y el comienzo de la deshidroxilación (transformación estructural que conlleva la destrucción de los grupos OH en la estructura (grupos silanol, Si-OH) o la pérdida de agua en material cristalino) comienza a temperaturas de 190±10°C según Grivtsov et al. (1988) o a temperaturas de 200°C según Madathingal & Wunder (2011).

Al reducir la temperatura de secado, se evita incurrir en sobre deterioros por la aplicación de elevadas temperaturas, las cuales por otro lado no se producen en el estado natural donde estos productos son aplicados, produciéndose un deterioro que no es debido a la degradación futura por los mecanismos que se quieren estudiar (la cristalización de sales en este caso), sino que es debida a la desintegración del propio producto. Esta idea ha sido desarrollada también por diversos autores. Warke et al. (2007) ya apuntaron a que las condiciones ambientales del ensayo de cristalización de sales eran demasiado extremas, haciendo cuestionable la fiabilidad de los datos obtenidos (en sus experimentales redujeron la temperatura máxima de secado a 40°C). McGreevy & Smith (1982) observaron que la naturaleza y el alcance de los daños por cristalización de sales son más severos cuando en la fase de secado se sobrepasan los 100°C, estableciendo esta temperatura como calentamiento extremo y no realista del deterioro causado a la intemperie, produciendo en las muestras de laboratorio un sobre deterioro.

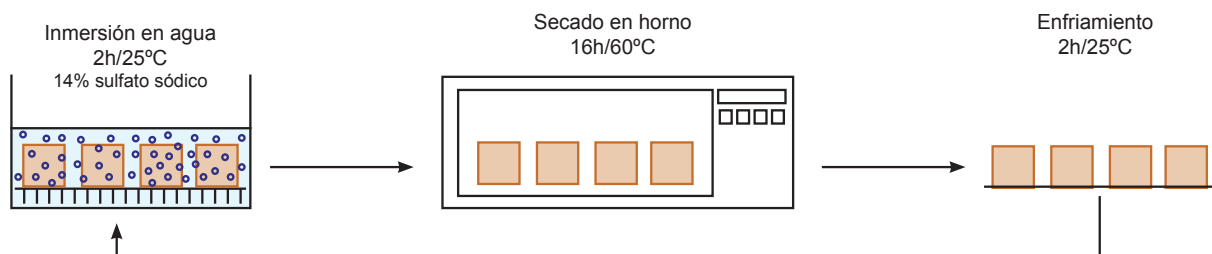


Figura 15. Diagrama explicativo del ensayo de envejecimiento acelerado de resistencia a ciclos de cristalización de sales según norma UNE-EN 12370 (Aenor, 1999).

2.2.3. Resistencia a la cristalización de sales por absorción capilar

Este procedimiento se utilizó en primer lugar, para simular el deterioro causado por la absorción capilar de sales solubles en sustratos pétreos debido a la absorción de agua que, o conlleva disueltas sales solubles o, es el agua necesaria para disolver compuestos salinos que pudiesen estar contenidos en el

mismo sustrato o materiales adyacentes. En segundo lugar, se utilizó para reproducir el proceso en un sillar o una escultura de importante grosor previamente consolidada, donde se produjese absorción de agua por capilaridad con cierto contenido de sales solubles. El objetivo es analizar la interacción entre la zona del sustrato consolidada (zona reducida, donde el sistema poroso ha sufrido modificaciones) y la zona sin consolidar (zona de mayor tamaño, donde el comportamiento hídrico no ha sido modificado) y, estudiar si estas modificaciones producidas en una zona del objeto pueden conllevar un futuro deterioro, debido al comportamiento diferencial entre ambas zonas causado por la acumulación de humedad y sales solubles en su interfase (Fig. 16a).

En primer lugar, para simular el deterioro causado por la absorción capilar de sales solubles en sustratos pétreos y para tratar de asemejar las probetas lo máximo posible a un sillar o una escultura pétreo gruesa, se utilizaron muestras alargadas con suficiente recorrido vertical para poder observar el proceso de absorción capilar y evaporación de las sales. Las muestras se introdujeron verticalmente en recipientes de plástico con una solución salina (300 ml) de sulfato magnésico, sulfato sódico, cloruro sódico y nitrato potásico cada una de ellas tanto al 5% como al 20%. Posteriormente, se selló con cera de abeja la solución salina y el recipiente, para evitar la evaporación de la solución y para promover el flujo por capilaridad en el sistema poroso (procedimiento basado en los ensayos realizados por Navarro & Doehne, 1999). Las muestras se dejaron en los recipientes durante 5 semanas (Fig. 16b y Fig.17).

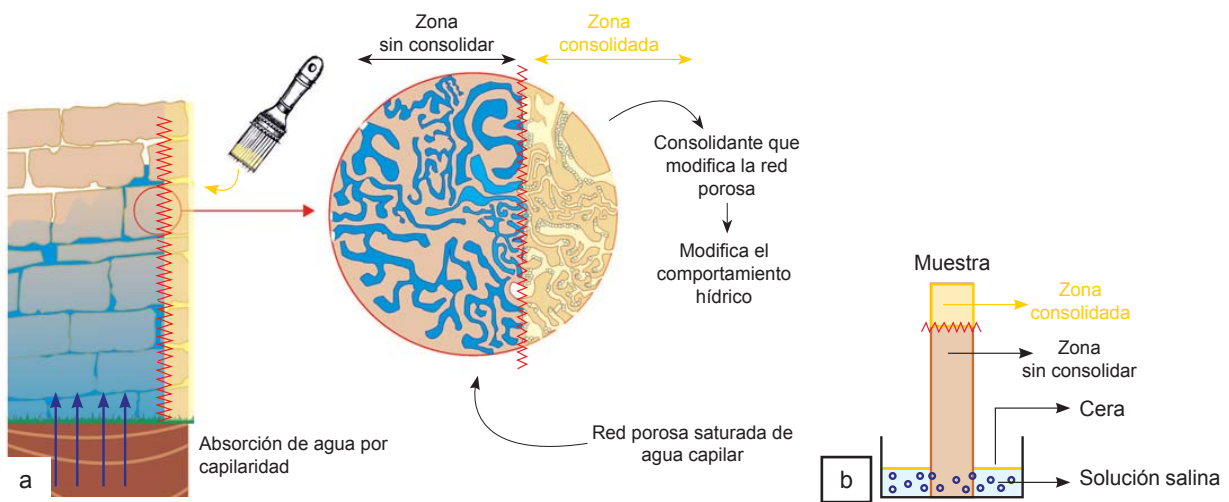


Figura 16. Diagrama explicativo de la diferencia de comportamientos hídricos entre las zonas donde ha penetrado el consolidante (zonas consolidadas donde se ha modificado el comportamiento hídrico) y las zonas sin consolidar; a) Aplicación in-situ; b) Colocación de las muestras en el ensayo de envejecimiento realizado.

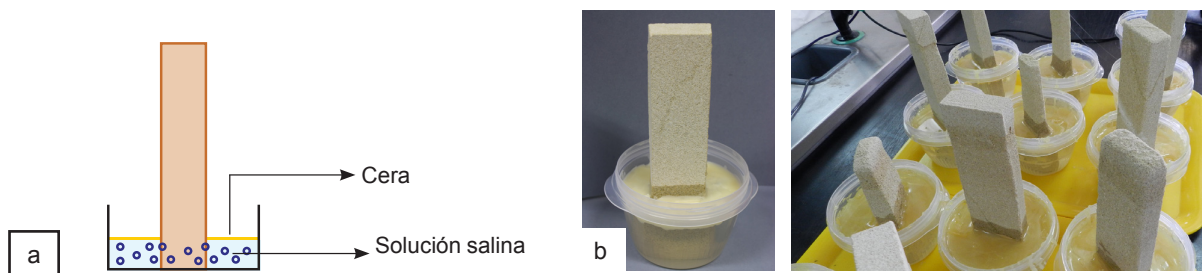


Figura 17. Diagrama explicativo e imágenes de la colocación de las muestras en el ensayo de envejecimiento acelerado realizado de resistencia a la cristalización de sales por absorción capilar (basado en los ensayos realizados por Navarro & Doehne, 1999). a) Esquema ilustrativo; b) Muestras sometidas a ensayo (piedra Bateig).

2.2.4. Resistencia a la niebla salina (UNE-EN 14147)

Se llevó a cabo con el fin de simular la degradación de los materiales pétreos, previamente a la aplicación de los productos consolidantes y, para evaluar el efecto de la acción del aerosol marino en la durabilidad de los productos consolidantes aplicados en un material pétreo utilizado frecuentemente

en numerosos monumentos de la cuenca mediterránea (calcarenita de Túnez) sujeto a este tipo de deterioro. Para poder incluir el factor viento en el proceso de deterioro alveolar, se siguió la norma UNE-EN 14147 (Aenor, 2004) introduciendo como modificación el uso de ventilación en la parte del ciclo de secado, debido a la imposibilidad de colocar un generador de aire en el interior de la cámara de envejecimiento. El ensayo se llevó a cabo utilizando una cámara de envejecimiento de niebla salina (Ascott S120T) de La Facultad de Ciencias y Tecnología de la Universidad Nova de Lisboa (Portugal) (Fig. 18). Se realizaron 28 ciclos compuestos por 12 horas de exposición a niebla salina, con una solución salina de 1:9 NaCl en agua destilada (35°C), 6 horas de secado sin ventilación (25°C) y 6 horas de secado con ventilación (25°C). Tras la realización del ensayo, las muestras pétreas fueron lavadas para proceder a la eliminación de las sales siguiendo el procedimiento indicado en la norma.

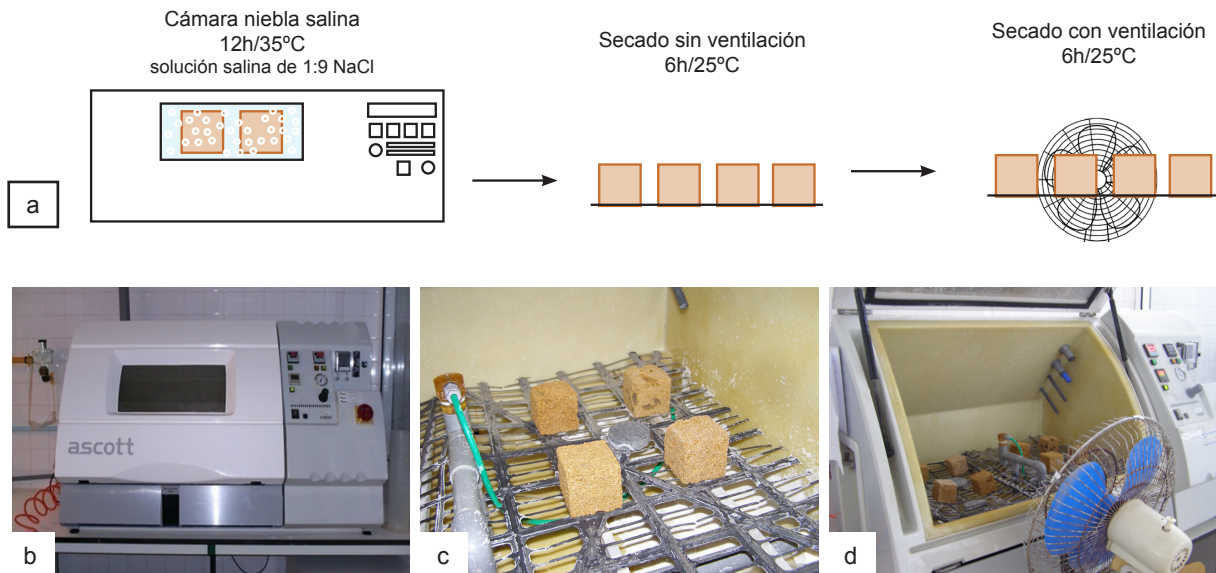


Figura 18. Ensayo de envejecimiento acelerado de resistencia a niebla salina según norma UNE-EN 14147 (Aenor, 2004). a) Diagrama explicativo del procedimiento de ensayo; b) Cámara de envejecimiento de niebla salina; c) Secado de probetas de calcarenita de Túnez, sin ventilación; d) Secado de las probetas con ventilación.

2.2.5. Resistencia a ciclos de humedad/ sequedad

El envejecimiento acelerado bajo ciclos de humedad-sequedad aporta información sobre la tendencia a la degradación de los materiales pétreos a causa de las fluctuaciones de humedad relativa y temperatura (días secos y lluviosos o punto de rocío de madrugada y horas más calurosas del día). Se utilizó este procedimiento para estudiar el envejecimiento de los consolidantes aplicados en muestras arqueológicas que puedan estar expuestas o almacenadas en ambientes con cambios de humedad relativa y temperatura. Se llevaron a cabo 30 ciclos (número de ciclos que se suele realizar en los ensayos de humedad-sequedad) basados en los ensayos expuestos por Esbert et al. (1997). Cada ciclo de 24h, está compuesto por 16h en cámara al 90% HR (no se introdujeron las muestras en inmersión para evitar su contacto con soluciones acuosas, debido al mal estado de conservación de las muestras tratadas), 6h en estufa a 60°C (por las mismas razones que en el ensayo de cristalización de sales, se decidió disminuir la temperatura de 105°C) y 2h de enfriamiento a temperatura ambiente (20±5°C y 50±10% HR) para evitar posibles deterioros derivados de choques térmicos (Fig. 19).

2.2.6. Resistencia a ciclos de hielo/ deshielo (UNE-EN 12371)

El envejecimiento se realizó siguiendo la norma UNE-EN 12371 (Aenor, 2002) para simular este tipo de deterioro muy frecuente en monumentos pétreos inmuebles localizados en zonas con climas continentales. El ensayo consiste en ciclos de congelación en aire y de deshielo en agua. Cada ciclo de 12 horas consiste en un período de congelación en aire de 6 horas, seguido de un período de descongelación de 6 horas en el que las probetas se sumergen en agua. Los ciclos se repiten hasta que las probetas se fracturen o, hasta que se alcance el número máximo de ciclos (240), girando las probetas 180° alrededor del eje horizontal después de cada 14 ciclos (Fig. 20).

2.2.7. Resistencia a ciclos de choque térmico (UNE-EN 14066)

El envejecimiento se realizó siguiendo la norma UNE-EN 14066 (Aenor, 2003) para evaluar las posibles modificaciones de la piedra natural bajo el efecto de repentinos cambios de temperatura (choque térmico). Para ello, las probetas se someten a sucesivos ciclos de 24 horas, cada uno constituido por un secado a $105\pm 5^\circ\text{C}$ durante 18 horas en una estufa ventilada, seguido inmediatamente de una inmersión en agua a $20\pm 5^\circ\text{C}$ durante 6 horas. Después de 20 ciclos, se secan las probetas hasta masa constante, se pesan y se inspeccionan visualmente (Fig. 21).

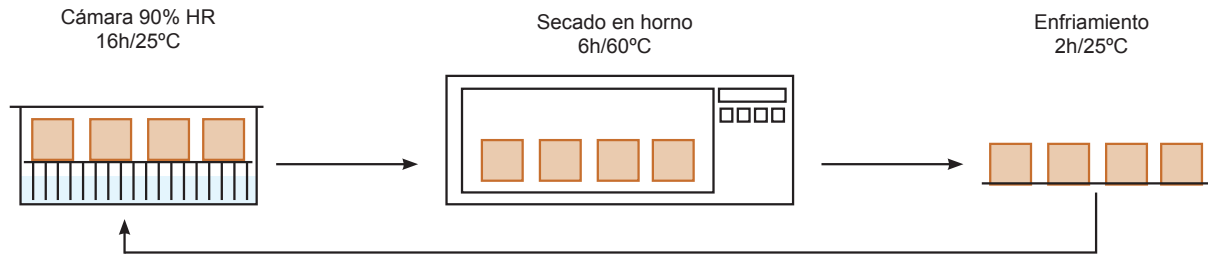


Figura 19. Diagrama explicativo del ensayo de envejecimiento acelerado de resistencia a ciclos de humedad-sequedad según procedimiento basado en Esbert et al. (1997).

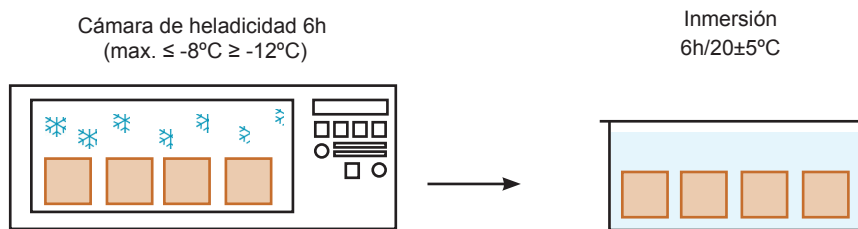


Figura 20. Diagrama explicativo del ensayo de envejecimiento acelerado de resistencia a ciclos de hielo-deshielo según norma UNE-EN 12371 (Aenor, 2002).

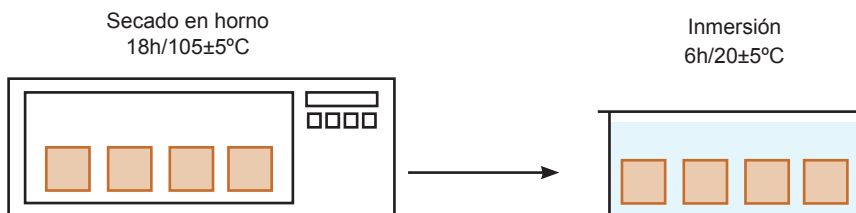


Figura 21. Diagrama explicativo del ensayo de envejecimiento acelerado de resistencia a ciclos de choque térmico según norma UNE-EN 14066 (Aenor, 2003).

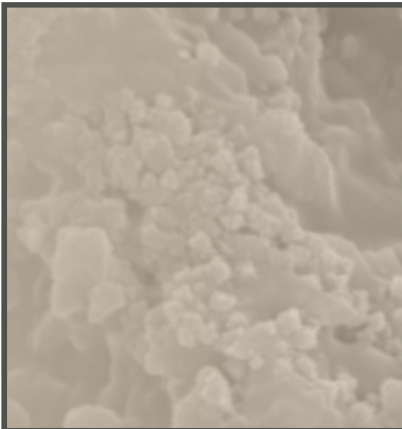
The background of the page is a scanning electron microscope (SEM) image showing a porous stone surface. The surface is covered with a dense layer of small, light-colored particles, likely nanoparticles used for consolidation. The particles are irregular in shape and size, and they appear to be filling the pores of the stone. The overall texture is rough and granular.

4. RESULTS, DISCUSSION AND CONCLUSIONS OF CONDUCTED RESEARCH

1. Computed tomography to study the internal structure and measure weathering
2. Influence of environmental conditions and application methods in the consolidation of stone with nanoparticles
3. Characterization of consolidation treatments: comparison between nanoparticle or nanostructured products and traditionally used alkoxy silanes and acrylic resins
4. Durability of consolidation treatments



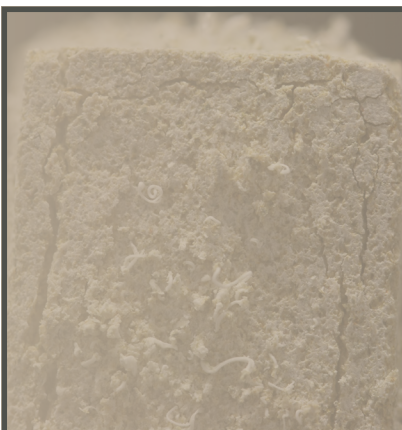
1. Computed tomography to study the internal structure and measure weathering



2. Influence of environmental conditions and application methods in the consolidation of stone with nanoparticles



3. Characterization of consolidation treatments: comparison between nanoparticle or nanostructured products and traditionally used alkoxy silanes and acrylic resins



4. Durability of consolidation treatments

1.1. Archaeological ceramic amphorae from underwater marine environments

Scientific production

- Indexed journal article

López-Arce, P., Zornoza-Indart, A., Gomez-Villalba, L., Pérez-Monserrat, E. M., Alvarez de Buergo, M., Vivar, G., & Fort, R. (2013a). Archaeological ceramic amphorae from underwater marine environments: Influence of firing temperature on salt crystallization decay. *Journal of the European Ceramic Society*, 33(10), 2031-2042.

- International conference

Zornoza-Indart, A., López-Arce, P., San Andres, M., de la Roja, M., Vivar, G., Álvarez de Buergo, M., & Fort, R. (2012a). *Waterproofing materials used in Betic, Italic and Tarraconensian archaeological amphorae*. Paper presented at the IRUG 10th, Barcelona, Spain.

Zornoza-Indart, A., López-Arce, P., Gómez-Villalba, M. S., Álvarez de Buergo, M., Fort, R., Vivar, G., Bettuzzi, M. (2011). *Salt weathering in desalinated and non-desalinated ceramic amphorae from underwater marine environments*. Paper presented at the Salt weathering on buildings and stone sculptures. SWBSS 2011, Limassol, Cyprus.

Summary

A study of Iberian, Italic and Tarraconensian amphorae sherds found in different underwater marine environments is reported. Non-desalinated fragments were compared to fragments desalinated using the procedure normally applied to underwater archaeological objects to study the efficacy of the method and determine both the state of conservation of the materials and the decay caused by salt weathering. To that end, destructive (X-ray diffraction, ion chromatography, scanning electron microscopy coupled to energy dispersive X-ray spectroscopy, mercury intrusion porosimetry) and non-destructive (computerized X-ray tomography) tests were conducted on the samples. The conclusion drawn was that the long-term salt content is closely related to firing temperature and that non-desalinated samples or samples in which desalination was not wholly effective exhibit a variety of signs of degradation that can be detected with computed tomography. CT- Scan proved to be a powerful technique for visualising and locating salts and damage in the interior of porous materials.

1.1.1. Objective

The main objective of this research is to assess the use of CT-Scan to study the conservation state and the internal non-visible damage of non-desalinated and desalinated archaeological ceramic amphorae. Also the influence of firing temperature on the decay caused by salt crystallization in non-desalinated and desalinated archaeological ceramic amphorae from underwater marine environments is studied.

1.1.2. Experimental design

- Underwater marine amphorae

The underwater marine ceramic amphorae fragments analyzed in this study varied in origin and some of them were subjected to post-extraction desalination process (Table 5). Samples A-Ibe-1, A-Ita-15 and A-Tar-24 were taken from the Cala de Aiguablava classic era anchorage ground at Begur, in the region of Catalonia. All the samples from this site have been subjected to a desalination process after their extraction from the archaeological site. By other hand, samples A-Ibe-31, A-Ita-33 and A-Tar-32 are non-desalinated underwater sherds, with an unknown location since these were extracted in the 1970s by fishermen and divers. In this case, these fragments of amphorae have the same historical provenance than the former mentioned desalinated samples, and these were used in this research in order to carry out comparative studies. All the samples were exposed to the environmental room conditions of the lab warehouse where these were stored until the current research.

The sherds denominated samples A-Ibe-1 and A-Ibe-31 were made by Iberian potters. Their main

features are the red color, fine texture and the very thin walls of the vessels and hence their fragility and the importance of the ratio between capacity and weight of the container. The non-desalinated sample A-Ibe-31 displays thin flakes on the outer surface due to salt crystallization decay/processes. Samples A-Ita-15 and A-Ita-33 are sherds of Italic origin. These display pale red color and plenty of calcareous concretions on the surface. The main characteristic of these vessels manufactured in the south of Italy was their strength due to their thick walls able to resist important tractions. Samples A-Tar-24 and A-Tar-32 are an example of Tarraconensian amphorae. The non-desalinated sample A-Tar-32 displays thick flakes on the surface due to salt crystallization. Due to the porosity of the pottery that made it permeable and unsuitable to transport liquids, the use of waterproofing materials to cover the internal surfaces of the amphorae to provide an impermeable inner surface was necessary. Thus waterproof materials provide information about the pottery manufacture and the transported materials like wine or oil due to the remains found in the coatings (Beck et al., 1989; Font et al., 2007; Romanus et al., 2009; Zornoza-Indart et al., 2012a)

Table 5. Ceramic sherds studied and scanning conditions.

Type	Nomenclature	Desalinated	CT-Scan parameters
Iberian II-I BC	A-Ibe-1	Yes	140 kV, 5 mA, 4 s exposure time, 1 frame, 1.5 mm Cu filter, 720 projections, binning 2x2, pixel size 237 μm , 360° angle
	A-Ibe-31	No	
Italic II-I BC	A-Ita-15	Yes	160 kV, 5 mA, 2.8 s exposure time, 1 frame, 2 mm Cu filter, 900 projections, binning 2x2, pixel size 237 μm , 360° angle
	A-Ita-33	No	
Tarraconensian I BC- I AD	A-Tar-24	Yes	140 kV, 5 mA, 4 s exposure time, 1 frame, 1.5 mm Cu filter, 720 projections, binning 2x2, pixel size 237 μm , 360° angle
	A-Tar-32	No	160 kV, 5 mA, 2.8 s exposure time, 1 frame, 2 mm Cu filter, 900 projections, binning 2x2, pixel size 237 μm , 360° angle

- Desalination

After removal, samples A-Ibe-1, A-Ita-15 and A-Tar-32 were desalinated in the laboratory of the Centre d'Arqueologia Subaquàtica of Catalunya in Girona, by submerging them in tap water and measuring the conductivity of the water with a conductivity metre until the readings stabilized (Nieto, 2009).

- Analytical techniques and experimental procedures

The mineralogical composition of the ceramic samples and the type of salts were determined, and their firing temperature estimated from mineral paragenesis obtained by X-ray diffraction (XRD), conducted on a Phillips PW-1710 Cu K α radiation powder diffractometer. The scanning conditions were 2 θ angles of 2–68°, scan step size 0.02°, scanning rate 2°/min, continuous mode, and beam intensity of 40 kV and 30 mA.

Ion chromatography (IC) was performed to identify soluble salts in all the samples by determining some anions (Cl⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻) and cations (Na⁺, K⁺, Mg²⁺ and Ca²⁺). The method used for extracting soluble salts was based on an alternative to the method described in the NORMAL standard (Iñigo et al., 2001) with some additional modifications. Approximately 0.1 g samples were dissolved in 10 ml of Milli-Q ultrapure water and placed for 45 min in an ultrasonic bath at ambient temperature. They were subsequently centrifuged for 5 min at 3500 rpm and a centrifugal force of 3 400 rfc. The soluble salts (anions and cations) in the extracted sample were quantified on a Metrohm 761 Compact IC ion chromatograph.

Scanning electron microscopy (SEM) and energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS) were used to identify the possible existence of salt subefflorescences under the surface laminates on some of the samples. The SEM microscope was a JEOL JSM 6400 and the analyses conditions were 0.2–40 kV accelerating voltage, 6 $\times 10^{-1}$ A current, 10⁻⁵ Torr vacuum, 8 mm and 35 kV working distance and 20 kV accelerating voltage for image acquisition. The spectrometer was a microanalyser Oxford instruments analytical Inca with a 133 eV–5.39 kV nominal resolution. Graphite-sputtered flakes taken from the samples were studied in secondary electrons mode. The elemental composition of some selected components was qualitatively determined by means of EDS microanalyses.

Mercury intrusion porosimetry (MIP) was used to assess sample pore structure, i.e., total porosity (P)

and pore size distribution (PSD). Readings were taken at pore sizes of 0.005 to 400 μm under measuring conditions ranging from atmospheric pressure to 60000 psia (228 MPa) on a Micromeritics Autopore IV 9500 MIP.

Surface conservation state and internal structure were studied by Computed Tomography (CT-Scan) 3D reconstructions and slice images which yielded images of ceramic interiors based on the contrast in the density of their components. The study of the internal structure is necessary to establish the object weathering and conservation state to determine its restoration needs and achieve its conservation. Moreover, in Cultural Heritage where the originality of the objects and their historical or artistic values are so important, the use of non-destructive techniques result necessary for their study without causing any damage. 3D reconstruction and modelling were performed with VGStudio Max 1.0 software (Volume Graphics). Depending on the characteristics of each sample the most suitable scanning conditions were chosen (Table 5). In all cases the distance between the X-ray source and the objects was 1600 mm, the distance between the object and the detector was 355 mm and, the distance between the X-ray source and the detector was 1955 mm.

1.1.3. Results and discussion - X-ray diffraction (XRD)

Salts are not identified in any of the samples analysed, with the exception of traces of gypsum ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), which generated the small diffraction lines on the XRD patterns for the desalinated and especially the non-desalinated Tarraconensian amphora sherds (samples A-Tar-24 and A-Tar-32, respectively). Sodium-potassium chloride is also detected (potassium halite, $\text{K}_0 \cdot 2\text{Na}_0 \cdot 8\text{Cl}$) in one of the Italic amphorae (sample A-Ita-33). Minerals such as quartz, sodium-potassium feldspar, plagioclase and hematite are present in all the samples. The main difference between the two Iberian amphorae samples (A-lbe-1 and A-lbe-31) lays in the absence in sample A-lbe-1 of illite and carbonates and the presence of the gehlenite (calcium aluminate) akermanite (calcium-magnesium silicate) series of minerals, along with a higher hematite content (Fig. 22a). These findings may be indicative of a firing temperature of over 900°C (Gómez, 1996; López-Arce, 2003). The presence of micas (biotite and muscovite), illite and calcite in sample 31 (Fig. 22b), in turn, would denote much lower firing temperatures, under 800°C (López-Arce et al., 2003). Illite, micas and calcite and some gehlenite are found on the diffractograms for both Tarraconensian sherds (samples A-Tar-24 and A-Tar-32), suggesting firing temperatures of around 800°C . The Italic amphorae (samples A-Ita-15 and A-Ita-33) exhibit a high diopside content, particularly the desalinated material (sample A-Ita-15), which may denote firing temperatures above 900°C (López-Arce et al., 2003; López-Arce & Garcia-Guinea, 2005).

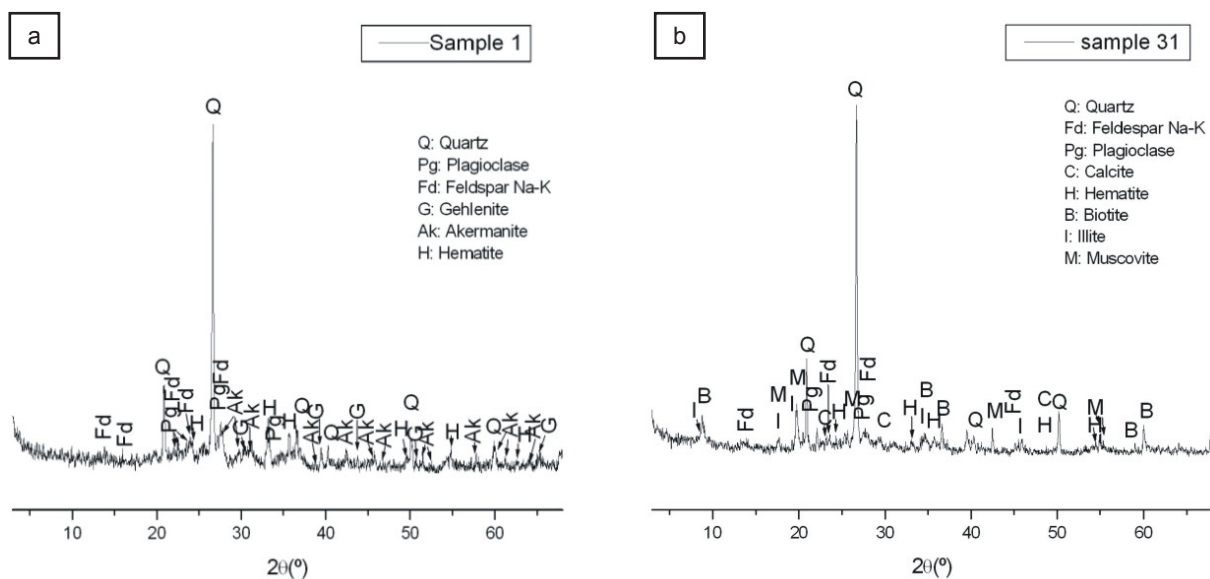


Figure 22. X-ray diffraction patterns for Iberian amphorae. a) Sample 1; b) Sample 31.

- Ion chromatography (IC)

The IC findings show that the total soluble salt content in all the samples ranged from 0.16 to 2.35 wt%

(Table 6). As a rule, the desalinated samples have lower total soluble salt contents. The sole exception are the Tarraconensian sherds, in which sample A-Tar-24 has a marginally higher content (0.74%) than the respective non-desalinated sample, A-Tar-32 (0.65%). The greatest difference between desalinated and non-desalinated samples is exhibited by the two Iberian sherds. The former (A-Ibe-1) has 0.53% salt, while the percentage in its non-desalinated counterpart is 2.35%. Desalination-based differences are likewise observed for the Italic materials, with A-Ita-15, which is desalinated, containing just 0.16%, compared to 0.83% in the non-desalinated A-Ita-33.

Of the soluble anions identified, the highest percentage, 0.30%, observed is for chloride ions (Cl^-) in Italic amphora sample A-Ita-33. The high Na^+ cation content in the same sample would appear to indicate the presence of sodium chloride (NaCl). This sample also contains a low but nonetheless higher level (0.02%) of nitrates (NO_3^-) than the others, whereas it, along with its desalinated counterpart, A-Ita-15, has the lowest sulfate (SO_4^{2-}) contents. The non-desalinated Iberian sample, A-Ibe-31, has a very high sulfate content (1.95%), which declined substantially (0.29%) in desalinated sherd A-Ibe-31. The desalinated and non-desalinated Tarraconensian samples, 24 and 32, exhibit very similar percentages of sulfates: 0.42 and 0.38%, respectively.

The low firing temperature estimated for samples A-Ibe-31, A-Tar-24 and A-Tar-32 apparently played a role in the greater absorption of soluble salts and the less effective elimination of these ions during desalination. The higher firing temperature, estimated for the Iberian and Italic amphorae, especially in desalinated samples A-Ibe-1 and A-Ita-15, respectively, seems to have led to a lower salt content.

Table 6. Mean percentage of soluble salts (cations and anions) found determined with ion chromatography.

Sample	Concentration in bulk material (%)							Total ions (%)
	Na^+	K^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}	Cl^-	NO_3^-	SO_4^{2-}	
A-Ibe-1	0.015	0.006	0.020	0.176	0.0046	0.0080	0.2915	0.53
A-Ibe-31	0.038	0.021	0.187	0.124	0.0018	0.0151	1.9526	2.35
A-Ita-15	0.011	0.004	0.010	0.081	0.0047	0.0037	0.0349	0.16
A-Ita-33	0.197	0.022	0.026	0.100	0.3017	0.0225	0.1505	0.83
A-Tar-24	0.066	0.037	0.029	0.168	0.0030	0.0082	0.4224	0.74
A-Tar-32	0.002	0.056	0.029	0.157	0.0057	0.0046	0.3838	0.65

- Scanning electron microscopy (SEM-EDS)

The only two samples with a flaking decay process were A-Ibe-31 and A-Tar-32 (both non-desalinated). So, some flakes from these samples were chosen to study their inner surfaces by SEM-EDS. The SEM images of sample A-Ibe-31 reveal the presence of gypsum crystals, as well as incrustated ceramic particles that migrated during the growth and crystallisation of the salt subefflorescences deposited underneath the laminates (Fig. 23a).

The presence of certain components is detected in these same samples which, when analysed with EDS, were found to contain sulfur (S) and iron (Fe) (Fig. 23b). Further indications of dissolution-corrosion appear in some areas, the analysis of which reveal the presence of S, Fe and oxygen (O), a possible sign of the existence of iron sulfates. In other areas where these components are less altered, only the presence of S and Fe were identified on the spectrum. Based on their morphology, such components appear to be pyrites (FeS), whose alteration may have given rise to the formation of iron sulfate salts.

- Mercury intrusion porosimetry (MIP)

The pore size distribution is polymodal and very similar in amphorae samples of the same type but very different from one type to another (Fig. 24). As a result of salt precipitation and crystal growth, the pores are small, with the non-desalinated samples exhibiting lower total porosity than the desalinated sherds (Table 7). The non-desalinated samples have a lower bulk density than the desalinated fragments, perhaps due to the degradation induced by salt crystallisation in their interiors. The two Tarraconensian fragments and the non-desalinated Iberian sherd (whose firing temperatures were estimated to be very low) have the greatest specific surface and the largest desalination/ non-desalination differences, an indication of more intense alteration. The non-desalinated sherds exhibit greater tortuosity than the desalinated fragments, except in desalinated sample A-Tar-24 whose tortuosity is intense. The tortuosity value of

this sample is ca. 15 (Table 7) meaning that pores are not straight following longer lengths with irregular paths compared to the other samples with lower values and hence straighter pores. As the results achieved in A-Ibe-31 and A-Ita-33, the pores in the non-desalinated samples are consequently curvier than the pores in the desalinated fragments. This may have been due to salt crystallization-induced pore narrowing and rupture, which would lead to a more tortuous and complex pore network.

The change in pore size are greater in the Iberian and Tarraconensian amphorae due to the higher salt content in these samples (Table 7 and Fig. 24). The non-desalinated Iberian sherds has more 0.1- to 1- μm pores and a much smaller proportion of pores ranging in size from 1 to 10 μm . In the Tarraconensian amphorae the findings for these size ranges are reversed, although the differences are narrower. In both types of sherds the number of pores with diameters between 10 and 100 μm are larger in the non-desalinated samples, perhaps due to salt crystallisation in these larger pores, which would induce internal pressure that would have enlarged their size.

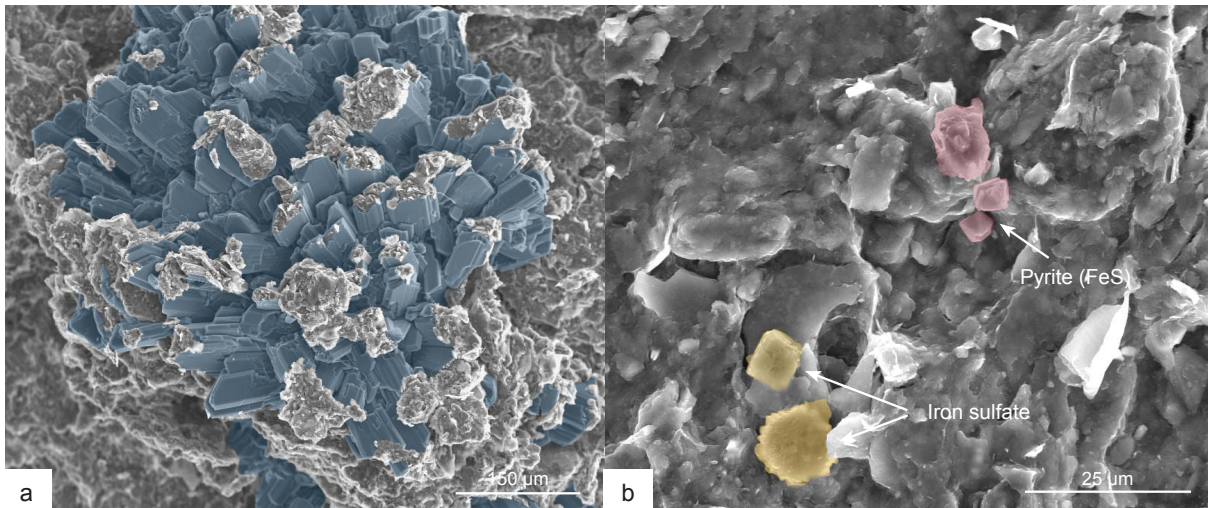


Figure 23. SEM images of the inner side of the laminates on samples. a) Gypsum crystals (blue); b) Sulfur and iron sulfates.

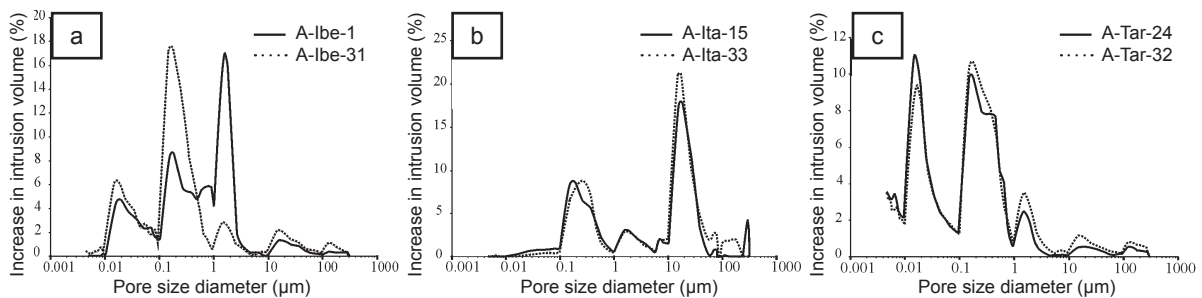


Figure 24. Pore size distribution curves obtained with mercury intrusion porosimetry. a) Iberian ceramic amphorae fragments; b) Italic ceramic amphorae fragments; c) Tarraconensian ceramic amphorae fragments.

Table 7. Specific surface, total porosity, pore size distribution and bulk density in amphora sherds, found with mercury inclusion porosimetry.

Sample	A-Ibe-1	A-Ibe-31	A-Tar-24	A-Tar-32	A-Ita-15	A-Ita-33	
Spec. surface (m^2/g)	6.500	9.183	25.593	20.578	2.957	2.622	
Total porosity (%)	31.81	26.08	24.29	23.35	45.08	41.94	
Tortuosity	4.26	5.44	15.32	4.75	3.06	9.01	
Bulk density (g/ml)	2.6762	2.5540	2.5346	2.4594	2.8027	2.2372	
Pore size (%)	< 0.01 μm	0.32	2.95	20.04	16.00	0.00	0.17
	0.01 - 0.1 μm	22.52	26.76	28.73	26.83	6.47	2.92
	0.1 - 1 μm	51.06	53.66	43.51	43.97	28.72	29.99
	1-10 μm	20.36	6.09	3.73	6.71	14.02	15.95
	10 - 100 μm	4.38	7.60	2.29	3.86	27.75	47.24
	>100 μm	1.36	2.95	1.70	2.63	23.03	3.73

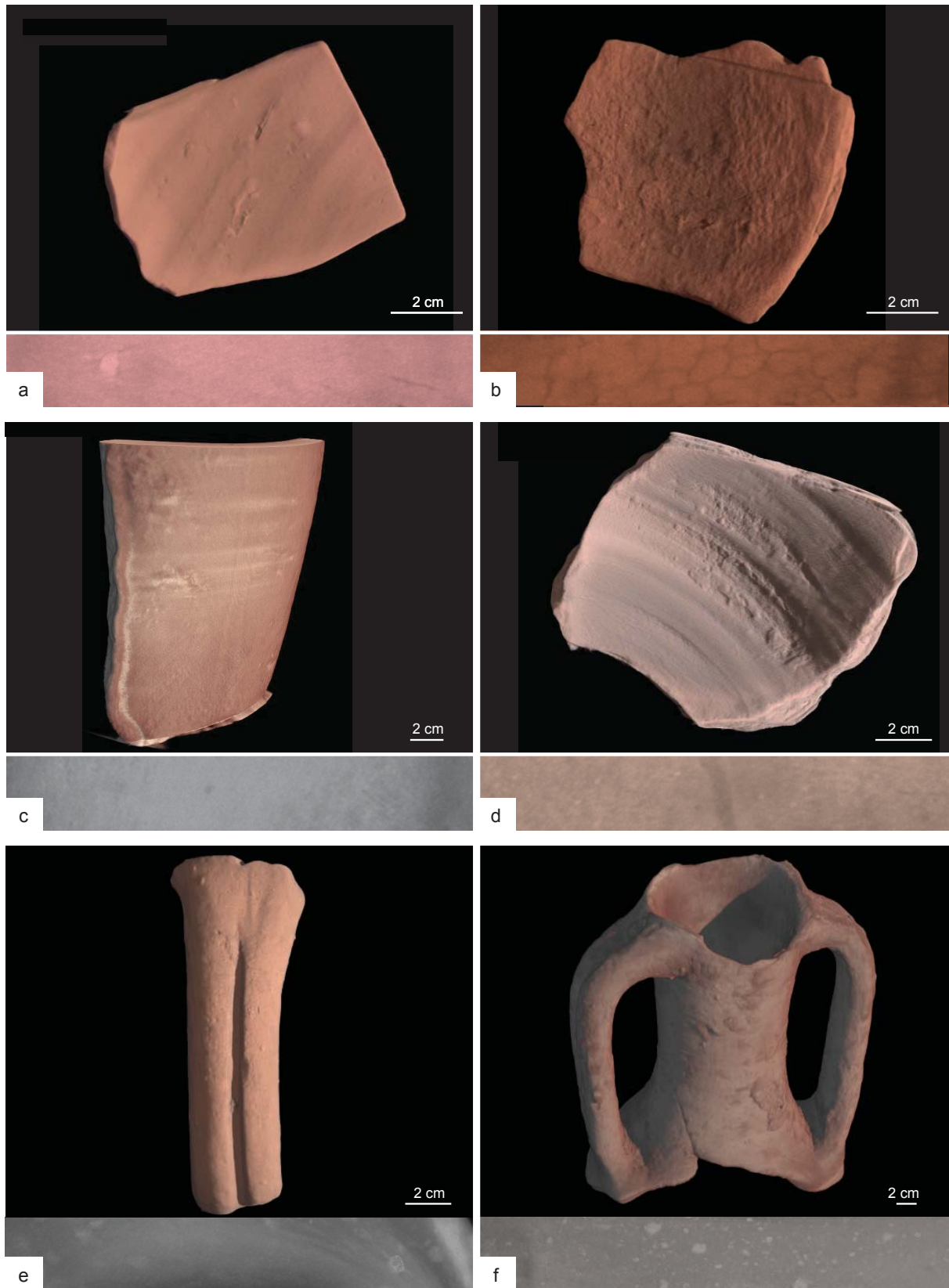


Figure 25. 3D reconstructions of the sherds. a) Iberian ceramic desalinated amphorae fragment (A-lbe-1); b) Iberian ceramic non-desalinated amphorae fragment (A-lbe-31); c) Italic ceramic desalinated amphorae fragment (A-lta-15); d) Italic ceramic non-desalinated amphorae fragment (A-lta-33); e) Tarraconensian ceramic desalinated amphorae fragment (A-tar-24); f) Tarraconensian ceramic non-desalinated amphorae fragment (A-tar-32).

- Computed X-Ray tomography (CT-Scan)

Three-dimensional reconstructions of the sherds are shown in Fig. 25. In the case of Iberian sherds, while the desalinated sample (A-lbe-1) is in a good conservation state and a smooth, homogeneous surface is observed (Fig. 25a), in the case of the non-desalinated sample (Fig. 25b), the surface is rough and

powdered due to the salt crystallization. In the detail images lighter and darker areas can be observed showing a heterogeneous surface with inner fissures and damaged areas.

The Italic samples 3D reconstructions also show differences between the desalinated and the non-desalinated samples. Unless the conservation state of the non-desalinated samples is better than the Iberic one, the non-desalinated Italic sample is more weathered showing a rougher and powdered surface (Fig. 25c-d).

Although in the Iberic and Italic desalinated samples the desalination procedure has reduced the soluble salt content and thus weathering is reduced in the treated samples, the desalinated Tarraconensian sample (A-Tar-24) exhibits a high degree of tortuosity, rendering the elimination of salts more complex and consequently not entirely effective. In the detail image of the most intense points (Fig. 25e) salts can be observed due to their higher attenuation than the ceramic components. This salt content indicates that desalination has not been effective. This ineffective desalination led to further weathering in the surface due to the crystallization of salts found in the porous system showing the worst conservation state of the three desalinated samples. 3D reconstruction of the most intense points of the non-desalinated Tarraconensian sherd (A-Tar-32) reveal the salt (efflorescences, subefflorescences and crypto-efflorescences) (Fig. 25f). The number of efflorescences, subefflorescences and crypto-efflorescences is found to be larger in the neck of the amphorae, because evaporation would have taken place closer to the surface in these narrower confines. This area would also have been in closer contact with the outside environment and more exposed to changes in temperature and relative humidity. The resulting hydration-dehydration and dissolution-re-crystallisation processes would have made the material more vulnerable to subsequent decay. Outward migration was observed in a large number of efflorescences (Fig. 26), because the most soluble salts tend to migrate outward while increasing in size. The pressure thus generated induced internal stress that ultimately destroyed the adjacent area, causing surface flaking. Subefflorescences were also located; during crystallisation or migration to the surface, these caused bulging and warping in the pottery (Fig. 26).

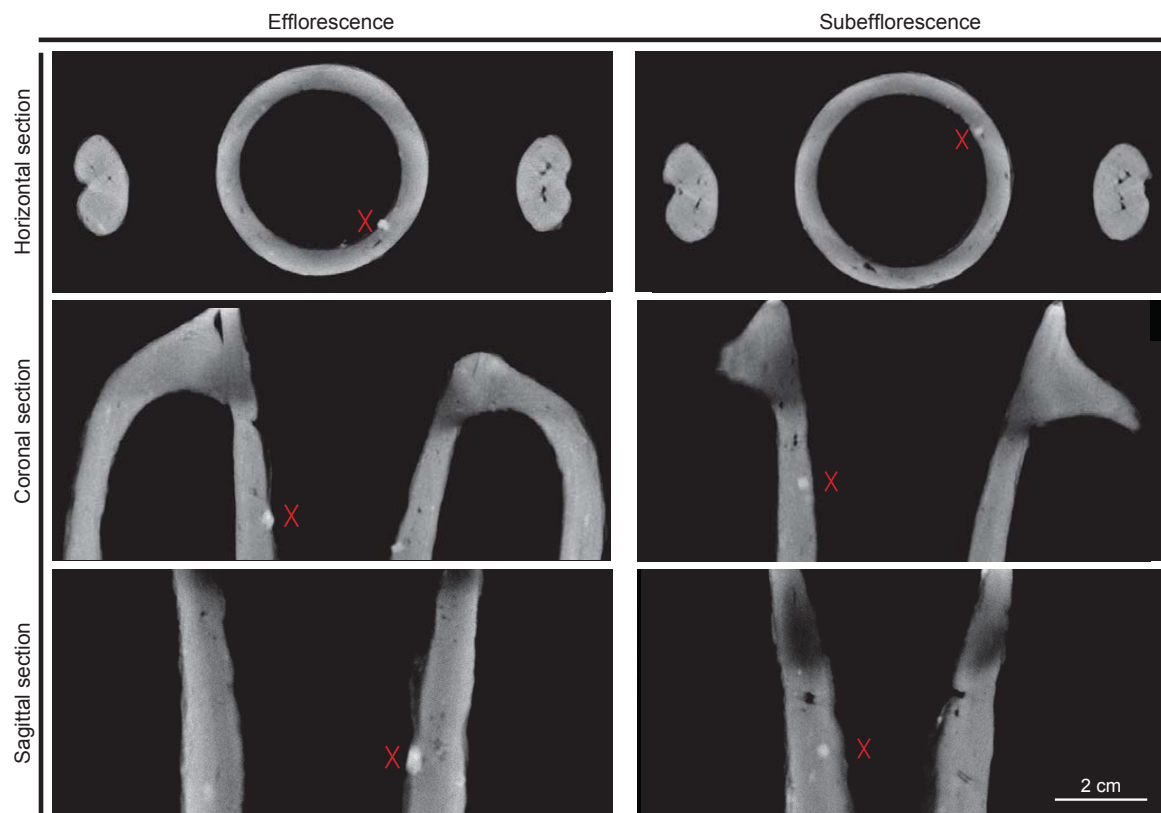


Figure 26. Horizontal, coronal and sagittal slice images of the non-desalinated Tarraconensian amphorae fragment (A-Tar-32). Salt efflorescence and subefflorescence.

Surface delaminations are also observed, especially on the inner side of the neck (Fig. 27c). The delaminations are observed to be partly attached to and partly detached from the sherd. This decay

altered the appearance of the amphora, which exhibited flaking at different depths of the surface. Moreover, this sample exhibited numerous large pores both in the mid-section and at the centre of the handles, as well as small microcracks on the inner walls of the neck. The analysis of the successive slices showed that the complex microcrack network that formed on the inner side of the neck evolved into sealed cracks, ultimately inducing a wide fissure (Fig. 27a-b). The damage caused by the crack is greater on the inner surface of the amphora, perhaps because evaporation accelerated when the crack opened, leading to more intense and quicker salt crystallisation (Noiriel et al., 2010).

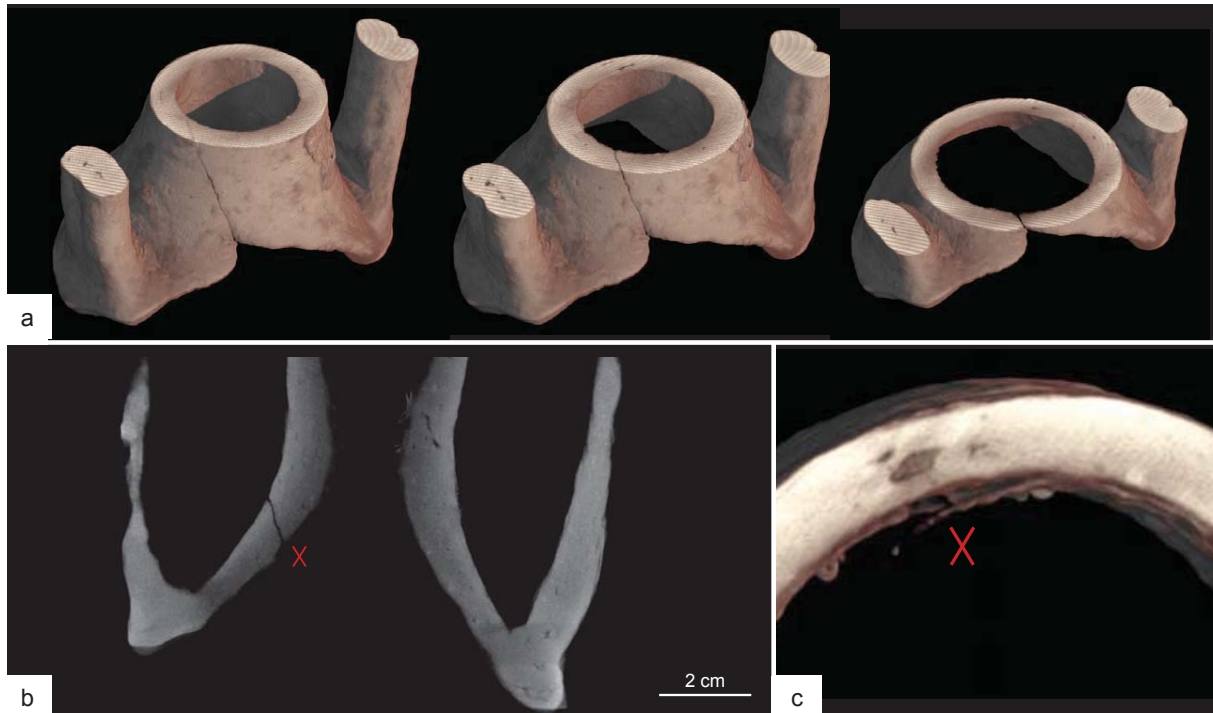


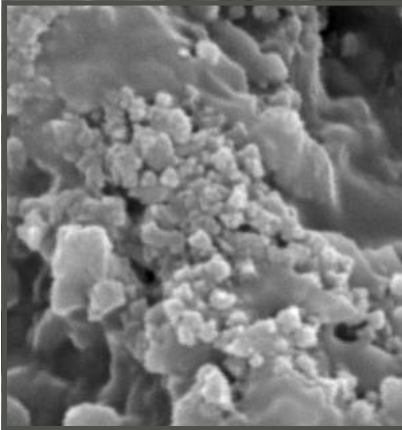
Figure 27. a) Fissure observed in the 3D reconstruction of the non-desalinated Tarraconensian amphora fragment (A-Tar-32); b) Coronal slice of the sherd where the fissure is observed; c) Surface delaminations on the inner side of the neck.

1.1.4. Conclusions

This study shows that the long-term salt content (salt absorption and elimination after desalination) is closely related to ceramic firing temperature, as estimated from the identification of the mineralogical components. Hence, ceramics fired at temperatures over 900 °C show small amounts of soluble salts (anions and cations characteristic of marine environments), while the materials fired at 800 °C or lower have more soluble salts and gypsum efflorescences, even in the desalinated samples. The desalination procedure used reduced the soluble salt content in the samples treated (the desalinated sherds had lower amounts of soluble salts) with the exception of one sample fired at a low temperature. That same sample exhibits a high degree of tortuosity, rendering the elimination of salts more complex and consequently not entirely effective. Although amphora fragments of the same type exhibit very similar pore size distributions, total porosity and bulk density are lower in the non-desalinated sherds. These changes and differences are more intense in the samples fired at lower temperatures, due to their higher salt content. The use and effectiveness of desalination treatments are keys to the future conservation of ceramics artefacts. The environmental control, keeping constant temperature and relative humidity in suitcases can be an alternative conservation method if desalination treatment cannot be done or if this was not successful. The CT-Scan study revealed substantial signs of decay in the non-desalinated samples, which had altered and continued to alter the object and perhaps eventually caused its disintegration, whereas the desalinated amphorae were observed to be in good condition. These results show that CT-Scan is a powerful technique to study the surface and the internal structure as well as to analyze non-visible internal damage and measure weathering of the samples.



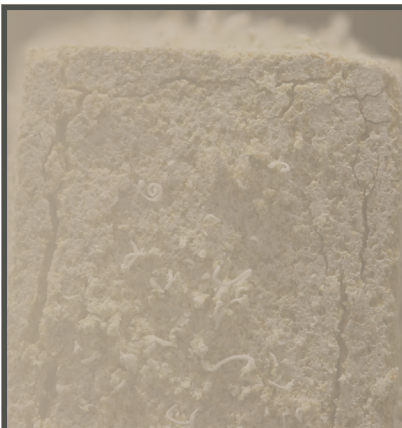
1. Computed tomography to study the internal structure and measure weathering



2. Influence of environmental conditions and application methods in the consolidation of stone with nanoparticles



3. Characterization of consolidation treatments: comparison between nanoparticle or nanostructured products and traditionally used alkoxy silanes and acrylic resins



4. Durability of consolidation treatments

2.1. Influence of the application method in the penetration of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ nanoparticles into dolostones

Scientific production

- *International conference*

Zornoza-Indart, A., López-Arce, P., Gómez-Villalba, L. S., Varas, M. J., & Fort, R. (2012c). *Consolidation of deteriorated carbonate stones with nanoparticles of $\text{Ca}(\text{OH})_2$* . Paper presented at the 12th International Conference on the deterioration and conservation of stone, New York, EEUU.

Zornoza-Indart, A., López-Arce, P., Álvarez de Buergo, M., & Fort, R. (2012b). *Computed Tomography and Nuclear Magnetic Resonance to study the internal structure and measure weathering*. Paper presented at the European Geoscience Union International Congress. Weathering and Bioweathering: Techniques to measure and implication in soil formation, Viena, Austria.

Summary

The consolidation effectiveness and changes in the petrophysical properties of dolostones, typically used in historical buildings, are studied after one year of their consolidation with a $\text{Ca}(\text{OH})_2$ nanoparticle based product. Dolostone samples were subjected to different accelerated aging tests to simulate the most common outdoor heritage deterioration due to weathering agents (salt crystallization, freezing-thawing, marine aerosol spray and thermal shock). Then, the product was applied using the most currently used application methods (capillarity, total immersion, spray and brushing). The combination of non-destructive techniques (computerized X-ray tomography, spectrophotometry, propagation of ultrasound velocity and Nuclear Magnetic Resonance (imaging and relaxometry)) together with destructive techniques (ion chromatography and mercury intrusion porosimetry) was conducted on the samples to determine the effectiveness of the consolidating product in a long term, depending on the type of decay and damages location, the application method and the penetration depth of the product.

2.1.1. Objectives

The aim of this research is to study the damage caused to carbonate stones (dolostones) by the most common extrinsic agents related to the environment to determine the effectiveness of calcium hydroxide ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) nanoparticles in a long term, depending on the type of decay, damages location, the application method and the penetration depth of the consolidating product.

2.1.2. Experimental design

- *Materials and sample preparation*

Fourteen cubic dolostone specimens of 5.5 cm side were used in this study. The samples come from the ancient quarry where the stone was extracted in the past (Redueña) to be broadly used in historical buildings of Madrid (Spain).

The stone samples were subjected to different accelerated aging test to simulate the most common outdoor heritage deterioration processes due to weathering agents (Table 8). Two samples were subjected to freezing- thaw cycles (120 cycles, following the standard UNE-EN 12371 (Aenor, 2002)); four samples were subjected to marine aerosol spray aging test with sodium chloride (120 cycles, following the standard UNE-EN 14147 (Aenor, 2004)); four samples were subjected to thermal shock aging test (42 cycles, following the standard UNE-EN 14066 (Aenor, 2003)); and the rest four samples were subjected to salt crystallization cycles with sodium sulfate (7 cycles, following the standard UNE-EN 12370 (Aenor, 1999)).

Consolidating product based on $\text{Ca}(\text{OH})_2$ nanoparticles (Nanorestore®) was applied using the most currently used application methods (Ferreira & Delgado, 2008) depending on the damage location. Capillarity and total immersion application were used in the most deteriorated samples, while spray and brush application were used in the samples with weathering located on the surface (Table 8). The amount of applied product depends of the application method. 6 gr of product were applied by

capillarity and by total immersion. However, in the samples where the product was applied by brushing and spraying only 3 gr were applied because the surface is saturated earlier and no more product was accepted by the sample.

Table 8. Aging test, amount of product and consolidation application method used in the studied samples.

Ageing test	Nomenclature	Application method	Amount of product
Freezing- thawing	F-C-1	Capillarity	3 gr
	F-C-2		
	M-S-1		
Marine aerosol	M-S-2	Spray	3 gr
	M-B-1	Brush	3 gr
	M-B-2		
Thermal shock	T-S-1	Spray	3 gr
	T-S-2		
	T-T-1	Total immersion	6 gr
	T-T-2		
Salt crystallization	S-C-1	Capillarity	6 gr
	S-C-2		
	S-T-1	Total immersion	6 gr
	S-T-2		

- Experimental conditions

The nanoparticles were exposed to room conditions ($35\pm 6\%$ relative humidity (RH) at $23\pm 1^\circ\text{C}$ and $470\text{ ppm } \pm 50$ of CO_2) during one year in the laboratory. The environmental conditions during the application of the consolidating product and the storage of the samples were monitored because of their influence on the results of consolidation with $\text{Ca}(\text{OH})_2$ nanoparticles (López-Arce et al., 2010, 2011a; Gomez-Villalba et al., 2011a, 2012b).

- Analytical techniques and test methods

The stone specimens with the consolidating product were analyzed with several non-destructive techniques (NDT), before and after one year of treatment, to study the changes in their physical properties.

For visualizing, locating and measuring internal non-visible damage and to analyze surface weathering, computed X-ray tomography (CT-Scan) was used. The CT scanning conditions were: voltage, 120 kV; current, 380 mA; angle, 360° ; exposure time 0.943 s; 8 frames; binning 1x1; 4 mm steel filter; pixel size $92\ \mu\text{m}$; and 900 projections. Three-dimensional reconstruction and modelling were performed with VGStudio Max software and UTHSCSA Image Tool 2.0 was used for slice analysis.

Nuclear Magnetic Resonance (NMR) relaxometry and imaging analyses were performed to observe and to quantify the location and distribution of water inside the objects been able to analyze pore size and location before and after the consolidating application. Obtaining relaxometry curves are related to the size, shape and surface-to-volume ratio of the pores while MRI allows visualizing sections of the samples fully saturated with water showing the internal structure of the samples. NMR parameters: slice thickness SLTH=5 mm, matrix size=128x128 and number of acquisition NEX=1.

Spectrophotometry was used to measure the chromatic parameters on the surface of the stone specimens, by means of a spectrophotometer (MINOLTA CM-700d) using the Lab color space or CIELAB. Standard illuminant was D65 and observer 10° and the measured parameters were L^* , which accounts for luminosity, a^* and b^* coordinates (a^* being the red-green parameter and b^* the blue-yellow), WI for the white index, YI for yellow index and brightness. The total color difference ΔE^* is provided as a result of the formula $\Delta E^* = ((\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2)^{1/2}$ and the total chroma difference ΔC^* is also provided as a result of the formula $\Delta C^* = (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2)^{1/2}$. Propagation of ultrasound velocity was measured to evaluate the increase in durability and the distribution of the consolidating product that is related to effective porosity. P-wave propagation time was measured to a precision of $0.1\ \mu\text{s}$ with a PUNDIT CNS Electronics instrument. Standard recommendations were followed according to Spanish and European standard UNE-EN 14579 (Aenor, 2005). The frequency of the transducers used was 1 MHz. Measurements were taken in direct transmission/reception mode, across opposite parallel sides of the cubic specimens in the three spatial directions.

Destructive analyses were also carried out to obtain a better determination of the modifications caused by the accelerated aging test and the application of the consolidating product. Mercury intrusion porosimetry

(MIP) was used to assess sample pore structure before and after the aging tests and before and after consolidation, studying changes in total porosity (P) and pore size distribution (PSD). MIP readings were taken at pore sizes of 0.005 to 400 μm under measuring conditions ranging from atmospheric pressure to 60 000 psia (228 MPa) on a Micromeritics Autopore IV 9500 MIP. Ion chromatography (IC) was performed to identify soluble salts in the samples where salt crystallization aging test was carried out to identify the salt content that could remain after the aging test by the determination of some anions (F^- , Cl^- , NO_2^- , NO_3^- , SO_4^{2-}). The soluble salts (anions) in the extracted sample were quantified on a Metrohm 761 Compact IC ion chromatograph. The method used for extracting soluble salts was based on an alternative to the method described in the NORMAL standard (Iñigo et al., 2001) with some additional modifications.

2.1.3. Results and discussion

- Computed X-ray tomography

The results show the internal structure of the samples, being a powerful non-destructive technique for the study of changes in the pore system modifications. Samples submitted to salt crystallization aging test (with Na_2SO_4) display the most severe damages, while samples submitted to thermal shock test are the least damaged (Table 9 and Fig. 28). The 3D reconstruction of the samples submitted to salt crystallization test show loss of material and surface and internal cracking. Also the porosity, observed with image analyses, is the highest (5.4%) and the central slice shows fissures and material loss in the internal structure (Fig. 28d).

The sample submitted to marine aerosol spray has damage localized in the surface with loss of material and no damage in its internal structure displaying a more internal compact structure and few pores larger than 92 μm (0.5%) compared to the other samples.

Table 9. Porosity measured with image analyses on CT-Scan slices showing pores larger than 92 μm diameter in the central slice of the dolostone samples.

Specimen	% porosity (pores >92 μm diameter)
F-C-2 (Freezing- thawing)	1.14
M-S-2 (Marine aerosol)	0.5
T-T-2 (Thermal shock)	0.2
S-T-2 (Salt crystallization)	5.4

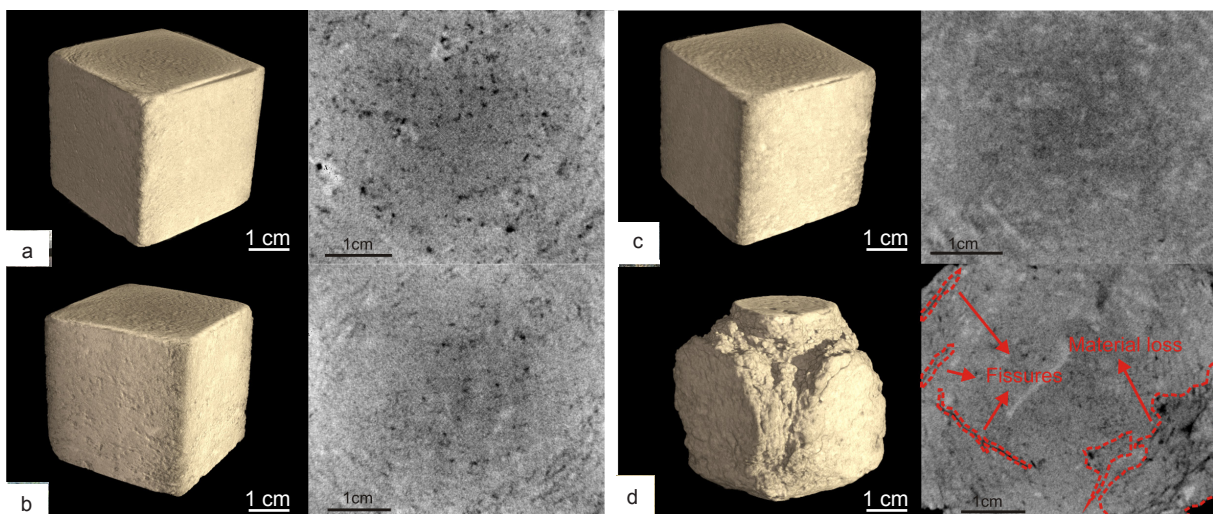


Figure 28. Ct-scanning images of dolostone samples. a) 3D reconstruction of sample submitted to freezing-thaw cycles and central slice; b) 3D reconstruction of sample submitted to marine aerosol aging test and central slice; c) 3D reconstruction of sample submitted to thermal sock and central slice and d) 3D reconstruction of sample submitted to salt crystallization cycles and central slice.

- Mercury intrusion porosimetry (MIP)

The MIP results are shown in Table 10. Both total porosity and pore size distribution (PSD) change a lot after the aging tests carried out in the samples. There is an increase of the total connected porosity in all the aged samples (Table 10 and Fig. 29). This increase is in agreement with the results obtained in the CT-Scan analyses, where the highest internal damage is observed in the salt crystallization sample (porosity increases 101%) followed by the samples submitted to freezing-thaw cycles (with an increase of the 42%). The samples with the lowest damages were the samples submitted to marine aerosol (increase of 23%) followed by the sample submitted to thermal shock aging test. The sample submitted to salt crystallization aging test displays the highest increase in the specific surface area (SSA). Having a higher SSA means that the area exposed to weathering agents is higher and higher condensation can take place in the pores of the stone. SSA may be used as a durability estimator because high SSA values mean that a greater surface area of the material will be decayed (Benavente, 2004). Regarding PSD, due to the damage caused after the aging tests, there is a loss of the smallest pores and an increase of the largest pores. This is observed in the decrease of pore diameters in the range between 0.01 and 1 μm and in the significant increase in the range between 1 and 100 μm and a slight increase in pores $>100 \mu\text{m}$ (Table 10 and Fig. 29). There is a modification in the PSD of all the samples with an increase of largest pores, but this modification is especially high in the specimens submitted to salt crystallization test.

Table 10. Specific surface area, total porosity and pore size distribution (diameter) obtained with mercury intrusion porosimetry in non-deteriorated dolostone samples and in samples after accelerated aging tests.

Stone specimen	Non-deteriorated	Freezing-thaw	Marine aerosol	Thermal sock	Salt crystallization	
Specific surface area (m^2/g)	0.336	0.312	0.342	0.256	0.382	
Total connected porosity (%)	11.8	16.8	14.5	10.5	23.75	
Pore size distribution (%)	$\leq 0.01 \mu\text{m}$	0.00	0.00	0.00	0.00	
	0.01-0.1 μm	2.62	2.21	2.21	1.5	0.93
	0.1-1 μm	31.87	22.82	24.73	24.73	15.97
	1-10 μm	61.97	68.26	67.58	67.58	70.84
	10-100 μm	1.67	2.6	1.75	1.75	9.89
	$\geq 100 \mu\text{m}$	1.86	4.1	4.43	4.43	2.37

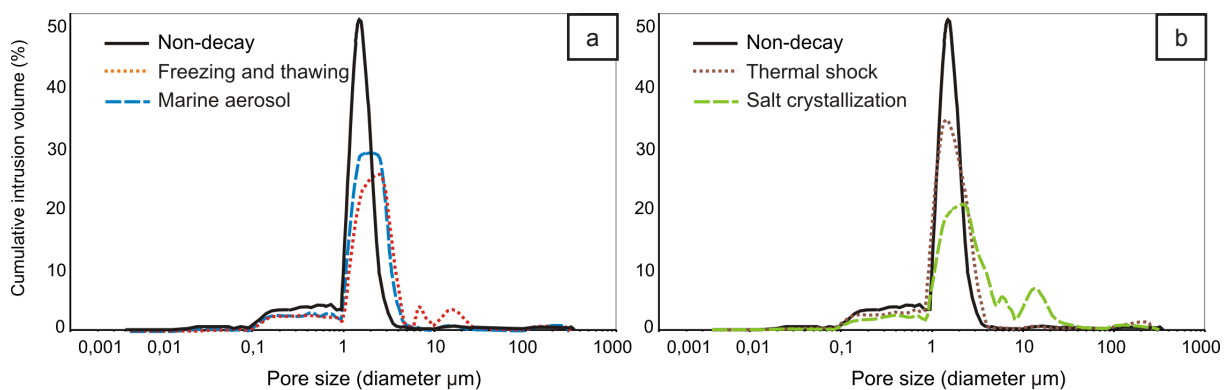


Figure 29. Pore size distribution curves obtained with MIP in the stone specimens. a) Samples with no decay and after freezing-thaw and marine aerosol tests; b) Samples with no decay and after thermal shock and salt crystallization aging tests.

- Nuclear Magnetic Resonance (imaging and relaxometry)

The results of relaxometry (located NMRr) after submitting the samples to the different aging tests show higher T2 values (relaxation times) in samples submitted to salt crystallization and freezing-thaw cycles, meaning the presence of larger pores in these specimens (Fig. 30) (López-Arce et al., 2010).

These values are higher in the central areas of the samples (2.5-3 cm deep) than in the surface areas, meaning more internal than superficial damage (in agreement with the 3D CT-scanning reconstruction of the freezing-thaw samples in which no damage is observed in the surface and as well with the slice analysis of the salt crystallization samples which displays internal fissures). These results are in agreement with the results obtained with MIP. Marine spray aging test submitted sample shifted on larger pores (from 1-3 ms up to 10-20 ms) in the central areas losing the smallest characteristic pores of the stone. Thermal shock sample shows the lowest T2 values in the surface of the sample; at the central area of the sample the values increase only with a slight decrease of the smallest pores meaning less internal damage.

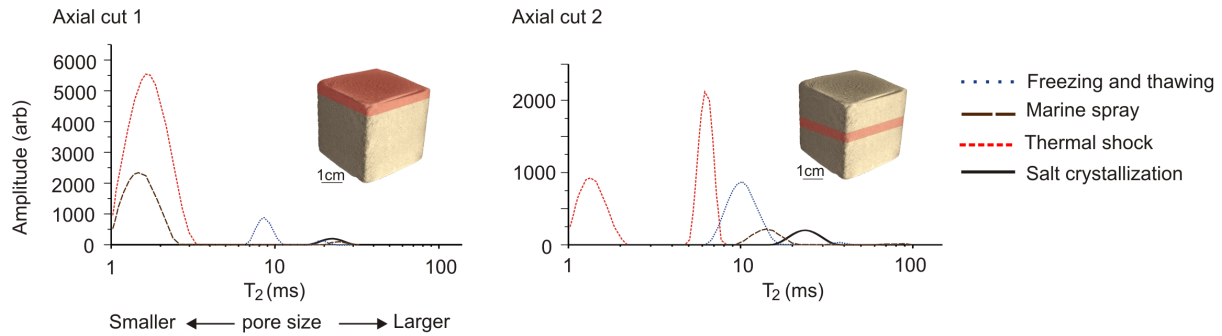


Figure 30. Nuclear magnetic resonance results based on Relaxometry (Located NMR T2 distribution) of deteriorated dolostones. Axial cut 1, surface part, between 0 and 0.5 cm deep and axial cut 2, central part, between 2.5 and 3 cm deep.

After 1 year of the consolidation treatment, the located NMR T2 distribution curves show a reduction in the pore size (Fig. 31) in all samples. The samples submitted to salt crystallization cycles and consolidated by total immersion show the highest reduction produced by de filling of the largest pores losing them and showing up smaller pores (Fig. 32b). However, this change is slightly higher in the surface part than in the central part because less amount of product arrives to the central part of the sample. However, even though in the central area the reduction of the pore size is smaller, the fissures caused by the cycles of salt crystallization are filled with the consolidating product (Fig. 32a). The same process happened in the samples submitted to freezing-thaw cycles. Nevertheless, the application of the product in this case was by capillarity so, the reduction of pores sizes in the surface is much higher than in the central area because less amount of product penetrates towards the inner of the sample. In the case of the samples submitted to marine spray aging test, in which the product was applied by spray, the smallest pores disappear from the surface due to their filling and the size of the largest pores is reduced becoming smaller pores. Nevertheless, the central area slightly changes because the consolidating product doesn't penetrate because of the spray application method. Samples submitted to thermal shock aging test (in which the product was applied by total immersion) the smallest pores are filled and disappear from the surface. Also in the central part, the smallest pores are filled by the product, but there is no change in the case of the largest pores. This may be because the total connected porosity of this sample is the lowest, due to its good conservation state, making more difficult the penetration of the product even though the application method used, total immersion, is the most effective.

- Ion chromatography (IC)

Even though after the salt crystallization aging test the samples are kept in water during 24 hours and then these are cleaned with water, some salt could still remain in the pore network (Table 11). The interaction between the consolidating product based in nanoparticles and the soluble salts that still remain in the stone is unclear. Therefore, is important to know the type and quantity of salt content in the samples to identify consequences in the effectiveness of the product in a long term. The highest anion content is displayed by the sulfates because these were used in the salt dissolution to carry out the salt crystallization aging test (sodium sulfate 14%). However, the quantity of chlorides is very low, even though this was also used in the marine aerosol spray aging test. In this case, during the aging test, the sodium chloride is applied by spray on the surface of the samples, while in the case of salt crystallization test the sodium sulfate is applied by immersion.

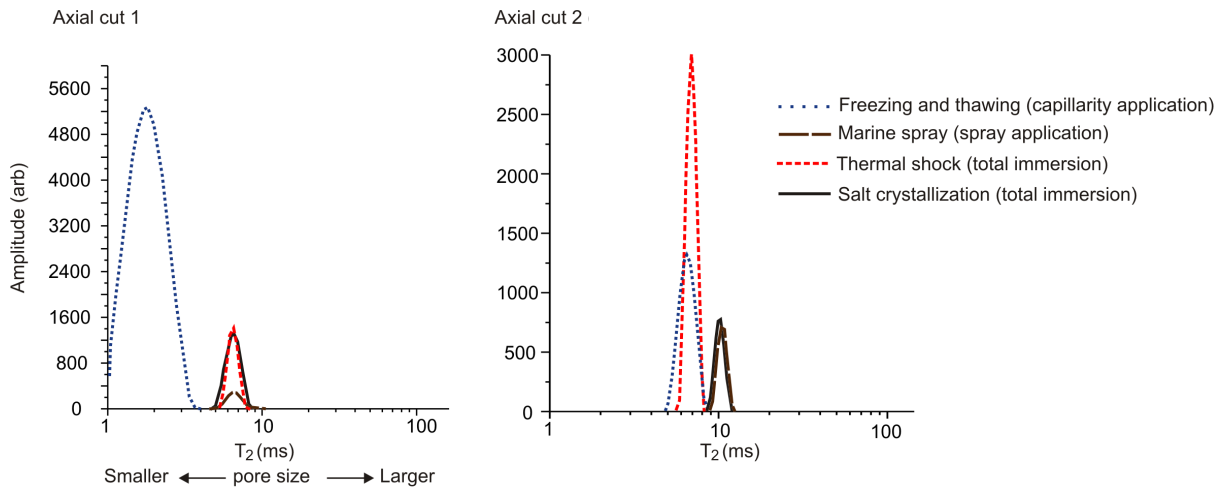


Figure 31. Located NMRr T2 distribution curves of deteriorated stones after 1 year of consolidation. Axial cut 1, surface part, between 0 and 0.5 cm deep and axial cut 2, central part, between 2.5 and 3 cm deep.

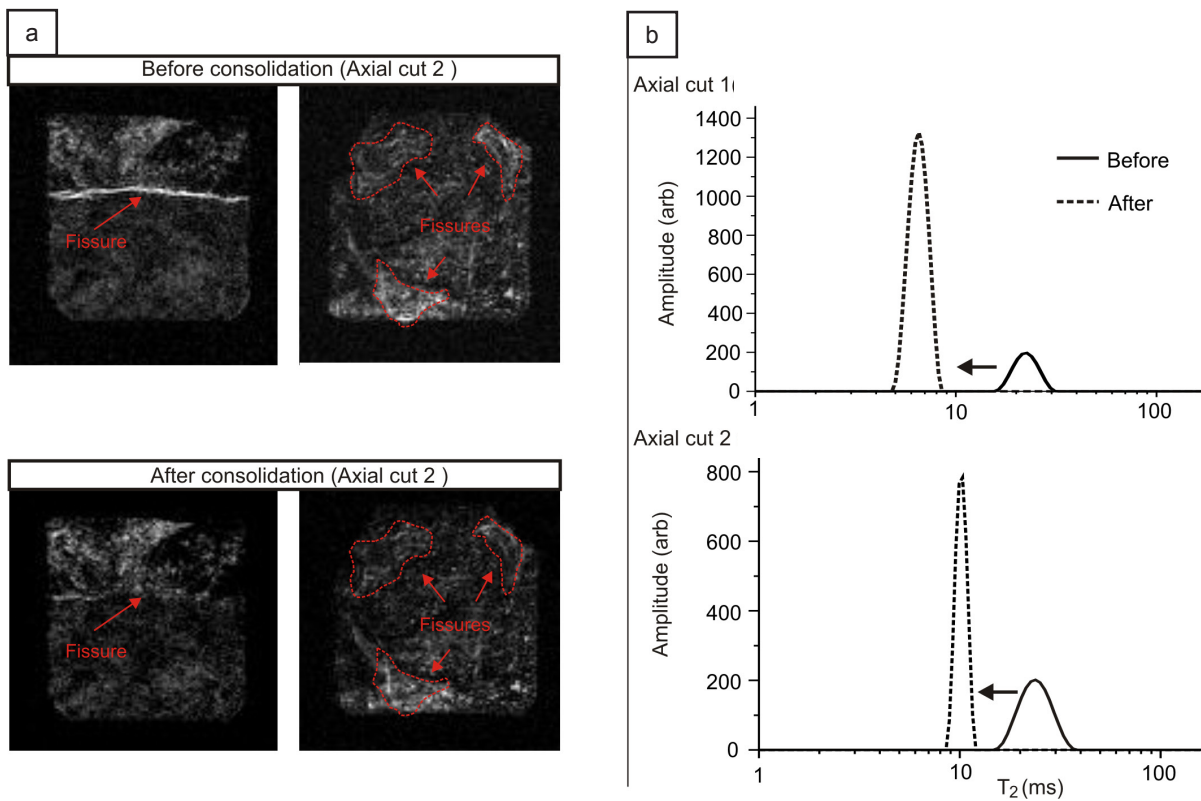


Figure 32. Nuclear magnetic resonance (NMR) of the stone samples submitted to salt crystallization aging test. a) NMR images of the central part of two samples before and after the application of the consolidating product. The bright areas is the porosity filled with water; b) Located NMRr T2 distribution curves of the superficial and central parts, before and after consolidation by total immersion.

Table 11. Anion concentration in bulk material (%) of stone after salt crystallization aging test.

Specimen	F ⁻	Cl ⁻	NO ₂ ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Total ions (%)
Salt crystallization aging test	0.0007	0.0048	0.0009	0.0029	0.1029	0.1121

- Spectrophotometry

The results of spectrophotometry measurements are shown in Table 12. A slight tendency to darkening of the treated surfaces due to the reduction of the luminosity (ΔL^*) can be observed. The chrome (ΔC^*) and the yellow index (ΔYI) parameters, in most cases also decrease to a less pure and less yellow

color (the untreated stone surface color), due to the mixing of the surface color with the nanoparticles. Nevertheless, the white index (ΔWI) and the brightness parameters in general increase because of the white color of the nanoparticles and due to higher gloss degree of the mineral in comparison to the stone surface. The T-S-1 and T-S-2 specimens show the highest differences, especially in ΔC^* , ΔE^* , ΔYI and brightness values. On both specimens there is a decrease of the chrome difference (ΔC^*) and of the yellow index (ΔYI) and an increase of the white index (ΔWI), the brightness and the total color difference (ΔE^*).

This may be due to the good conservation state of these samples, resulting in a lower total connected porosity. The thermal shock aging test was the less aggressive and, due to the spraying application method of the consolidating product, lead to a less penetration of the product, remaining more amount of this in the surface and eventually giving rise to a higher color changes. Therefore, in all specimens the consolidating product does not significantly affect the stone color parameters after 1 year, considering the compatibility criteria indicators available in the literature, since ΔE^* is lower than 5 and 3 (Benavente et al., 2003a; Delgado et al., 2007; Grossi et al., 2007)

Table 12. Color variation promoted on dolostone specimens after 1 year from the treatment with $Ca(OH)_2$ nanoparticles.

Specimen	ΔL^*	Δa^*	Δb^*	ΔC^*	ΔE^*	ΔWI	ΔYI	$\Delta Brightness$
F-C-1	-0.43	0.40	0.09	0.14	0.59	-0.57	0.26	-0.70
F-C-2	-0.30	0.27	0.00	0.04	0.41	-0.18	0.09	-0.46
M-S-1	-0.51	0.05	0.19	0.20	0.54	-0.94	0.42	-0.92
M-S-2	0.15	-0.09	-0.24	-0.25	0.29	0.89	-0.39	0.41
M-B-1	-0.14	-0.14	-0.63	-0.65	0.66	2.14	-0.91	0.29
M-B-2	-0.27	0.01	0.10	0.10	0.29	-0.43	0.20	-0.46
T-S-1	0.05	0.23	1.37	-1.38	1.38	4.41	-2.04	1.09
T-S-2	-0.12	-0.39	-2.58	-2.61	2.61	8.30	-3.81	1.75
T-T-1	-0.75	0.00	-0.33	-0.32	0.82	0.82	-0.27	-0.81
T-T-2	-0.11	0.01	-0.82	-0.81	0.83	2.69	-1.16	0.46
S-C-1	-0.25	0.05	0.65	0.65	0.70	-2.39	1.02	-0.89
S-C-2	0.51	-1.96	-2.67	-2.11	3.35	8.75	-4.65	2.76
S-T-1	0.29	-0.31	-1.91	-1.93	1.95	6.47	-3.00	1.88
S-T-2	-0.20	0.21	-0.80	-0.76	0.85	2.52	-1.10	0.33

- Propagation of ultrasound velocity (UV)

The propagation of UV of the specimens before and after consolidation is shown in Table 13. Salt crystallization ageing test samples show the lowest UV velocity because of more deteriorated internal structure. Marine spray ageing test samples show the most rapid UV velocities because the weathering concentrates in the surface of the stone, having less internal damage. Except the cases in which the consolidation was applied by capillarity, where the ultrasound velocity (UV) slightly changes, there is an increase in UV in all the specimens. These increases are higher in the specimens submitted to salt crystallization and marine spray aging tests. In the first case, the stones have higher porosity due to the deteriorated conservation state, making easier the penetration of the consolidating product decreasing so the porosity of the stone by the filling the pores. Is important to take into account that the highest increases in UV occur in the case of the application of the product by total immersion (+15.5%). In the second case, the marine spray aging test the deterioration is located in the surface and in the first millimeters of the stone. Even though the penetration of the product is lower by using brush or spray application, in the case of samples submitted to marine aerosol aging test, these methods seem to be enough effective to fill the porosity generated in the surface during the wheathering process.

Table 13. Ultrasound velocity (Vp) values before and after 1 year from the consolidating product application.

Specimen	Average Vp for 3 axes (m/s)		ΔVp (%)	ΔVp (%) average
	Before consolidation	After 1 year		
F-C-1	2936	2958	1	3±2.8
F-C-2	2920	3060	5	
M-S-1	3377	3513	4	4.5±0.7
M-S-2	3134	3294	5	
M-B-1	3260	3316	2	1.5±0.7
M-B-2	3409	3451	1	
T-S-1	2594	2624	1	1±0
T-S-2	2837	2859	1	
T-T-1	2934	3076	5	3.25±2.5
T-T-2	2946	2988	1.5	
S-C-1	1717	1859	8	9±1.5
S-C-2	1632	1794	10	
S-T-1	1977	2451	24	15.5±12
S-T-2	1044	1117	7	

2.1.4. Conclusions

According to the obtained results, the highest damage is caused by the salt crystallization aging test followed by the freezing-thaw cycles test, displaying higher total connected porosities and largest pores in the range between 1 and 100 μm diameters. In the case of the samples aged by salt crystallization, the decay is produced both in the internal structure and the surface. However, in the case of samples submitted to freezing-thaw cycles the damage mainly concentrates in the inner part of the samples.

Marine aerosol aging test causes the deterioration mainly in the surface, while thermal aging test produces minor changes, keeping the best conservation state of all the samples studied.

The changes on the petrophysical properties promoted in the dolostone samples, after one year of the application of the consolidating product based on $\text{Ca}(\text{OH})_2$ indicate an increase of the cohesion and unity of the samples, slowing down the damages previously caused in the stone.

Although the soluble salt content in the samples was not enough to generate adverse aspects in the consolidation process, the interaction between this type of consolidating product and soluble salts has to be investigated in further research. The identification of the type and amount of salts that could generate undesirable effects for its the use of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ nanoparticles in pre-consolidation treatments, especially in the cases where the amount of salt in the porous network is high is very important.

The type of application method has important implications for the effectiveness of the product. The total immersion method seems to be the most effective, entailing greater product penetration, even in the central part of the samples (2.5 cm deep), and higher porosity reductions. Spray and brush application methods are the less effective, due to the lesser degree of penetration of the product, causing minor petrophysical changes, in which lesser quantity of product can be applied avoiding the saturation of the surface. Although in these latter cases, where the consolidation is more superficial and more product remains on the surface, no color changes are noticeable.

Therefore, the selection of the type of application method depends on the type of stone and porosity, the displayed decay (internal or superficial) and the type of structure to be treated (masonry, sculptures or decoration artifacts).

2.2. Effects of the environmental conditions in the short- and longer- term consolidation effects of Ca(OH)_2 nanoparticles in carbonate stones

Scientific production

- Indexed journal article

López-Arce, P., Zornoza-Indart, A., Gómez-Villalba, L., & Fort, R. (2013b). Short- and Longer- Term Consolidation Effects of Portlandite (Ca(OH)_2) Nanoparticles in Carbonate Stones. *Journal of Materials in Civil Engineering*, 25(11), 1655-1665.

- International conference

López-Arce, P., Zornoza-Indart, A., Gómez-Villalba, L. S., & Fort, R. (2011d). *Increase of durability of carbonate stones consolidated with nanoparticles of Ca(OH)_2* . Paper presented at the 12th International congress on durability of building materials and components, Porto, Portugal.

Summary

The consolidation effects of Ca(OH)_2 nanoparticles have been determined in carbonate stones (dolostone), typically used in historical buildings from Madrid, Spain, just after 20 days consolidation at 20°C under a dry (33% relative humidity (RH)) and a humid environment (75% RH) and after 18 months under room temperature and humidity conditions (20°C±5 and 50±10% RH). The improvement of the physical and hydric properties, from short to longer term, of this dolostone is shown through the combination of nondestructive techniques (environmental scanning electron microscopy, ultrasonic velocity, optical surface roughness, water absorption under vacuum and capillarity and spectrophotometry analyses) together with destructive techniques (mercury intrusion porosimetry and microdrilling resistance measurement) also necessary for a better accuracy determination of pore structure and resistance modifications. Consolidation process under both humid and dry environment gives rise to an improvement of the petrophysical properties of dolostone specimens. However, a humid environment and a higher and larger porosity of the stone favor the consolidation with time, being these conditions necessary to take into account when Ca(OH)_2 nanoparticles are used to consolidate carbonate stones.

2.2.1. Objective

The aim of this research is to show the influence of the environmental conditions (RH) in the consolidation effect of Ca(OH)_2 nanoparticles in a short term (20 days after application) and in a long term (18 month after application) applied in carbonate stones (dolostone) as a direct preventive treatment, through characterization analyses using a combination of nondestructive techniques (NDT) together with destructive techniques, also necessary for a better accuracy determination of pore structure and resistance modifications.

2.2.2. Experimental design

- Materials

Nanoparticles were applied to a cream color dolostone of a high open porosity and prone to decay. The specimens came from an ancient quarry (Redueña) where in the past the stone had been extracted to be broadly used in the construction of several historic buildings in Madrid, Spain (Fort et al., 2008).

Two dolostone specimens (2.5 × 2.5 × 1.5 cm) were impregnated with nano Ca(OH)_2 (Nanorestore®) with no dilution drop-by-drop through a capillary tube (1.3 ml), letting the product penetrate from the top surface of the specimens, in two applications within an interval of five days.

The nanoparticles and the treated stone specimens were exposed to 33% and 75% RH at 20°C for 20 days then left in the laboratory for 18 months under room temperature (RT) and RH conditions (20°C ± 5 and 50±10% RH). The room CO_2 concentration can oscillate in the laboratory between 500 and 800 ppm. The equilibrium relative humidity (RHeq) of specific supersaturated salt solutions inside closed desiccators used as climatic chambers was used to keep the humidity constant at 20°C: NaCl (RHeq 75%) to simulate a humid environment and MgCl_2 (RHeq 33%) to simulate a drier environment.

- Analytical techniques and experimental methods

A detailed description of the NDT used in their characterization and the results obtained were reported in a previous work López-Arce et al. (2010). These stone specimens were again analyzed 18 months later (specimen 33RH-18m and 75RH-18m) after being exposed to room temperature (RT), RH conditions ($20\pm 5^\circ\text{C}$ and $50\pm 10\%$ RH) and CO_2 room concentration (between 500 and 800 ppm), using some of the same NDT methods as were previously used combined with some destructive techniques.

The characterization of the $\text{Ca}(\text{OH})_2$ nanoparticles exposed to 33% and 75% RH has been studied by environmental scanning electron microscopy (ESEM) and X-ray diffraction (XRD) after 20 days exposure to these RH conditions and as well, after 18 months of exposure under room T and RH conditions.

ESEM was performed to study the morphology, size, and distribution of the particles disposed on plastic cups using a Quanta 200 FEI microscope. Digital Micrograph software Gatan Inc. was used to measure the size of the particles on the ESEM images.

XRD analyses were performed to determine the mineralogy and crystallinity of the product. XRD patterns were recorded in an X'Pert Pro MPD Panalytical X'Celerator diffractometer. The sensitivity of this diffractometer allows a faster registration of the XRD patterns and the identification of mineral phases with low crystallinity. The 2θ range analyzed was $5\text{--}80^\circ$ with a scan step size of 0.033° with 200.025 s/step in a continuous mode. The working conditions were 45 kV and 40 mA. The mineralogical phases were determined by comparison with the XRD database JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards).

The stone specimens incorporating the consolidating product and exposed at 33% RH and 75% RH were analyzed with several NDT, before and after 20 days and after 18 months treatment.

Spectrophotometry was used to measure the chromatic parameters on the surface of the stone specimens by means of a spectrophotometer (MINOLTA CM-700d) using the lab color space or CIELAB. The standard illuminant was D65 and observer 10° , and the measured parameters were L^* , which accounts for luminosity, a^* and b^* coordinates (a^* being the red-green parameter and b^* the blue-yellow), WI for white index and YI for yellow index (measured according to ASTM E313-73 (1993), and brightness measured according to ISO 2470-2 (1999). The total color difference ΔE^* and the total chroma difference ΔC^* are also provided.

OSR analyses were performed on the surface of the specimens to evaluate the change in surface roughness. The equipment used was a contact-free surface profilometer (white light), TRACEIT, Innowep GmbH. The OSR analyses included 3D-topography maps (25 mm^2) and some surface roughness profiles (5 mm length, ± 1 mm height) displaying the average roughness parameters according to the ISO 4287 standard (1998): R_a (arithmetic mean of the absolute values of profile deviations from the mean line) and R_z (sum of the vertical distances between the five highest peaks and the five deepest valleys within the sampling length). The cutoff (λ_c) used for calculations is 0.80 mm.

The ultrasonic velocity (V_p or P-wave velocity) was measured to evaluate the decrease in effective porosity and the distribution of the consolidating product that is related to the durability. P-wave propagation time was measured to a precision of $0.1\ \mu\text{s}$ with a PUNDIT CNS Electronics instrument. Standard recommendations were followed according to the Spanish and European standard UNE-EN 14579 (Aenor, 2005). The frequency of the transducers used was 1 MHz. Measurements were taken in direct transmission/ reception mode, across opposite parallel sides of the cubic specimens in the three spatial directions.

Water absorption by capillarity was carried out to study the hydric behavior through the stone using a continuous data-recording ACUASOR. The balance device was linked to a computer that automatically records weight gain in the tested specimen at specified intervals (every $(1/f)\text{ s}^{1/2}$, in the current study $f = 2$). Water absorption under vacuum was performed to determine the bulk density and open porosity and to quantify the amount of water absorbed by the specimens once they reach saturation, as described in the Spanish and European standard UNE-EN 1936 (Aenor, 2007).

Nuclear magnetic resonance (NMR) was measured before and after the 20 days treatment to observe and to quantify the location and distribution of water and consolidating product inside the pores of the stone specimens. It was also used to evaluate the depth of penetration of the consolidating product inside the stone. Magnetic resonance imaging (MRI) was done after the water absorption under vacuum experiments. The samples were covered with parafilm to avoid water evaporation during NMR experiments. MRI experiments were performed using a BIOSPEC BMT 47/ 40 (Bruker, Ettlingen,

Germany) spectrometer, operating at 4.7 T. Magnetic field gradients for imaging in the three orthogonal directions were generated by a 12 cm actively shielded gradient set capable of reaching 200 mT/m. Individual specimens ($2.5 \times 2.5 \times 1.5$ cm sides) were placed in a radio frequency birdcage coil with an inner diameter of 7 cm. For the MRI experiments, a first global shimming was performed then three scout spin-echo experiments in axial, sagittal, and coronal direction were acquired. T1 and T2 values at nine different region of interest (ROI) and T1 and T2 maps were calculated using ParaVision 3.0.1 package (Bruker, Ettlingen, Germany). The data was then processed to reduce the information by grouping the data with similar values from three areas and from the top to the bottom of the specimens. Then the MRI information is given for three slices in Z axes with a thickness of 0.5 cm height divided in three areas of 2.2 cm^2 . So, we have the MRI data of each specimen from the top to the bottom to observe the deep penetration of the consolidating product and its location and distribution through different areas of the specimen.

The stone specimens were also analyzed through destructive and microdestructive techniques, mercury intrusion porosimetry (MIP), and drilling resistance measurement (DRMS), respectively. To characterize nondestructively the same specimens before and after 20 days and 18 months treatment, using the other techniques mentioned above, several similar fresh samples were used to obtain MIP and microdrilling results before consolidation. These results were then compared with those obtained after 18 months treatment. MIP was applied to assess sample pore structure, i.e., total porosity (P) and pore size distribution (PSD). Readings were taken in pore diameters of 0.005–400 μm under measuring conditions ranging from atmospheric pressure to 60,000 psia (228 MPa) with a Micromeritics Autopore IV 9500 MIP.

Drilling resistance measurement (DRMS-Sint Technology) was used to measure the penetration depth of the consolidating product and to determine if this resistance increases in the treated samples. The measurements were done with a hard widia drill bit with 5 mm diameter, and the drilling conditions used in this study were penetration depth, 15 mm (the thickness of the specimen); penetration speed, 10 mm/min; and speed rotation, 400 rpm. Three drillings were done in each specimen through the consolidated surface.

2.2.3. Results and discussion

- Characterization of Nanoparticles

As a result of the respective RH conditioning, several differences in the crystallinity, agglomeration, and mineralogy of the particles are observed. ESEM shows the morphology, size and distribution of the particles and XRD displays the mineralogy and crystallinity of the product. When nanoparticles were exposed to 75% RH, after 20 days needle-like habit of vaterite microcrystals (1.98–6 μm) are observed. The XRD pattern confirms the carbonation process at this RH with the presence of vaterite, calcite, and traces of monohydrocalcite (Fig. 33a). After 18 months, these microparticles (3–5 μm and 8–10 μm) of vaterite and aragonite are associated to calcite (2.5–3.5 μm), which is confirmed by XRD.

The sample exposed to 33% RH after 20 days showed submicron clusters of portlandite with poor crystallinity (540 nm–5.16 μm). The XRD pattern (Fig. 33b) confirms the portlandite phase and displays a small signal of calcite. However, after 18 months, the carbonation process has not yet been completed, indicating the presence of portlandite and traces of calcite, while the ESEM images only reveal an increase in the particle size of the clusters, reaching values up to 8 μm .

It seems that the carbonation process is stopped when the samples are consolidated under 33% RH whereas this process keeps going in a longer term when the samples are consolidated under 75% RH (Fig. 33a and b). According to López-Arce et al. (2011a) and Gómez-Villalba et al. (2012b) at low humidity conditions the carbonation process is slow, starting with the nucleation of carbonates in short range order (amorphous calcium carbonate, ACC) associated to an amorphization process, which affects both the portlandite and the initial unstable CaCO_3 polymorphs. The excess of alcohol in the solution, decreases the surface tension, the nucleation is accelerated by the fast evaporation of the solvent, giving smaller particles with low crystallinity. However, at high humidity conditions as described by Gómez-Villalba et al. (2011a), local fluctuations in the water/alcohol ratio significantly affect the precipitation/dissolution of anhydrous and hydrated polymorphs that are reflected in the particle size. Changes in lattice parameters and particle size with time are explained by releasing of residual water, surface tension fluctuations, and improvement in the crystallinity of the particles during carbonation.

Lattice defects have been studied on aragonite nano-crystals as a result of the uptake of CO_2 in the lattice and the release of H_2O favoring the polymorphic transformation into calcite (Gómez-Villalba et al., 2012a).

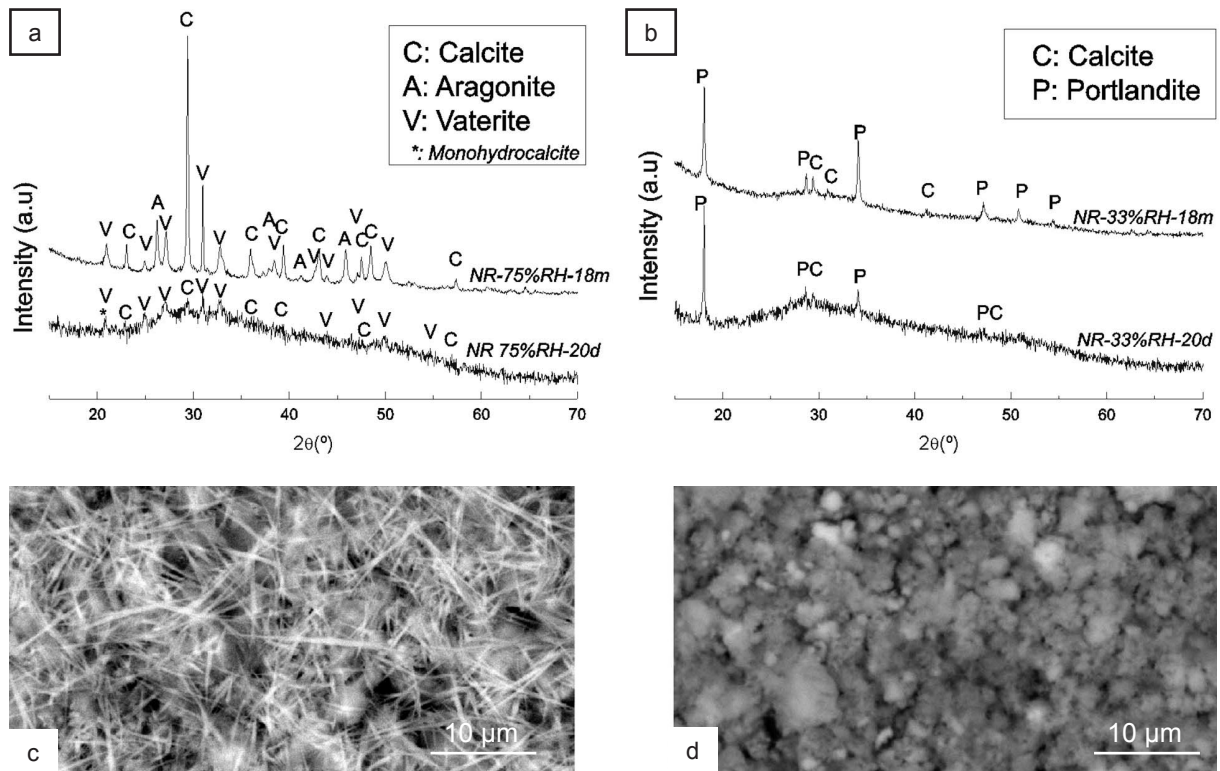


Figure 33. XRD patterns and ESEM images of nanoparticles. a) XRD after 20 days exposed to 75% RH (NR-75RH-20d) then after 18 months exposed to room T and RH conditions (NR-75RH-18m); b) XRD after 20 days exposed to 33% RH (NR-33RH-20d) and after 18 months exposed to room T and RH conditions (NR-33RH-18m); c) ESEM after 20 days exposed to 75% RH and after 18 months exposed to room T and RH conditions; d) ESEM after 20 days exposed to 33% RH and after 18 months exposed to room T and RH conditions.

- Characterization of stone specimens

Spectrophotometry

The results of spectrophotometry measurements are shown in Table 14. Color variations stabilized after 18 months of consolidation, being the differences between the fresh samples and the treated samples after 18 months smaller than the differences between the fresh samples and the samples after 20 days treatment (Table 14). The greatest differences in color variation were found in the 33RH-18m specimen, especially for values of ΔC^* , ΔE^* , and ΔYI . The increase of the chroma difference (ΔC^*) is due to the larger yellowing (ΔYI) effect. In both specimens, brightness decreases after 18 months, with the difference higher in the specimen 33RH-18m. Whereas the white index (WI) decreases in the specimen 75RH-18m (14%), this value increases 99% in specimen 33RH-18m because the consolidating product has not penetrated inside the sample, remaining in the surface and increasing WI due to the white color left by the nanoparticles. WI values have not been included in Table 14 because these were not measured before consolidation or after 20 days. However, to have an idea of WI changes and to be able to compare between both specimens, WI was measured in several fresh dolostone samples, which were very similar to the specimens, and then measured in the specimens after 18 months. Most of the chromatic parameters decrease after 18 months, reaching much lower values than those obtained after 20 days treatment. Regarding the total color difference (ΔE^*), the 75RH-18m specimen has a lower value compared to the 33RH-18m specimen, and this value decreases from 20 days to 18 months. Therefore, in both specimens the consolidating product does not significantly affect the color parameters of the stone after 20 days and even less so after 18 months; this result is based on considering the criteria for compatibility indicators that are available in the literature. When, for example, ΔE^* (total color difference) is less than 3, the risk of incompatibility is 0, and when ΔE^* is between 3 and 5, the risk is 5 (on a 5 to 10 scale) (Benavente et al., 2003a; Delgado & Grossi 2007; Grossi et al., 2007). Since ΔE^*

is lower than 3 for specimen 75RH and between 3 and 5 for specimen 33RH, the consolidation product does not significantly affect stone color. Similar results were obtained with other similar colloidal solution based on $\text{Ca}(\text{OH})_2$ nanocrystals when the stone specimen was exposed to 75% RH after 28 days in the same conditions (Gómez-Villalba et al., 2011b).

Table 14. Color variation promoted on dolostone specimens after 20 days (75RH-20d and 33RH-20d) and 18 months (75RH-18m and 33RH-18m) treatment with nano $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Specimen	ΔL^*	Δa^*	Δb^*	ΔC^*	ΔE^*	ΔYI
75RH-20d	1.81	-0.65	-1.77	1.89	2.61	-4.57
75RH-18m	1.01	0.05	-0.31	0.31	1.06	-0.75
33RH-20d	1.33	-1.53	-3.99	4.27	4.48	-9.36
33RH-18m	-1.68	-0.25	1.49	1.51	2.26	2.63

Optical Surface Roughness (OSR)

The results from OSR measurements are shown in Table 15. In specimen 75RH, values of Ra and Rz decrease after 20 days and 18 months. Rz parameter significantly decreases after 18 months, and this may be because the nanoparticles have penetrated through the pore network of the stone. The filling of the pores causes the reduction of their sizes and this gives rise to a shorter distance between the highest and lowest peaks of the roughness profiles (Fig. 34). The decrease in Rz value could also be explained by changes and transformations of the vaterite polymorph, increasing the density of the consolidating product during its transformation into calcite. On other hand, in specimen 33RH, the roughness parameters increase slightly (Table 15). This may be because in a reduced humidity and drier environment the $\text{Ca}(\text{OH})_2$ nanoparticles dispersed in alcohol evaporate more quickly and tend to agglomerate without penetrating the pores (with smaller size than specimen 75RH), thus covering the surface of the specimens and giving rise to longer distances between the highest and lowest peaks of roughness profiles. This increases the Rz parameter (Fig. 34a).

Table 15. ORS parameters: variation promoted on dolostone specimens before consolidation (75RH-0d and 33RH-0d), after 20 days (75RH-20d and 33RH-20d) and 18 months (75RH-18m and 33RH-18m) treatment with nano $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Specimen	75RH-0d	75RH-20d	75RH-18m	33RH-0d	33RH-20d	33RH-18m
Ra (μm)	7.95 ± 2.08	7.89 ± 2.07	7.32 ± 2.10	6.61 ± 1.63	6.64 ± 1.76	6.76 ± 1.67
Δ Ra (%)	-	-0.86	-12.45	-	-2	2.16
Rz (μm)	32.24 ± 7.74	31.98 ± 7.54	28.85 ± 7.66	28.17 ± 6.30	28.47 ± 6.68	28.03 ± 6.10
Δ Rz (%)	-	-0.25	-15.62	-	-0.3	0.27

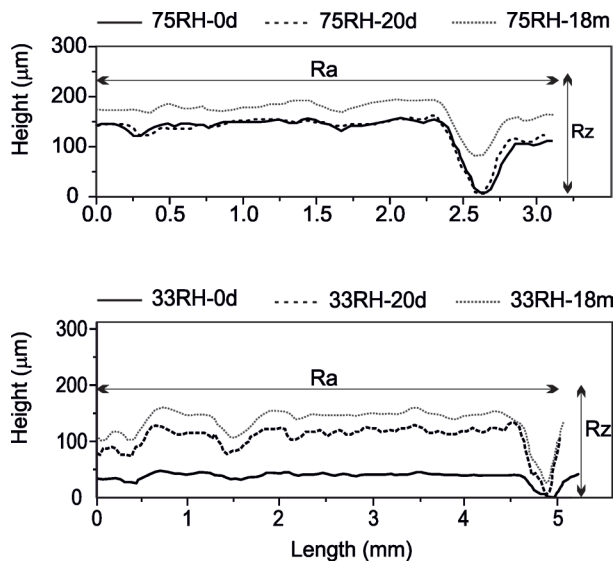


Figure 34. OSR profiles before and after 20 days and 18 months consolidation. a) 75% RH (75RH-0d, 75RH-20d, and 75RH-18m, respectively); b) 33% RH (33RH-0d, 33RH-20d, and 33RH-18m, respectively).

In a previous detailed work (López-Arce et al., 2010) on surface roughness studied on these specimens, it has been shown that in this specimen, the nanoparticles have slightly modified the Rz roughness parameter. However, Ra parameter significantly decreases as a result of a deposition layer (approximately 45- μm thick) of nanoparticles, which gives rise to a smoother surface on the stone. The change on Rz parameter is greater in the specimen after 20 days, since after 18 months it decreases slightly, whereas Ra keeps increasing. Even though the transformations of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ nanoparticles on calcium carbonate polymorphs are less important in this latter specimen, these produce a greater increase in Ra parameter with time as compared to the other specimen (Fig. 34b). This is mainly due to the pore size and the pore size distribution as it can be observed in the following sections.

Measurement of Ultrasonic Velocity

The results of ultrasonic velocity (UV) (V_p or P-wave velocity) of the specimens are shown in Table 16. In both specimens there is an increase in UV, but this increase is greater in specimen 75RH as compared to 33RH, in which UV values after 18 months remain almost the same as before consolidation. In the former specimen, after 20 days of consolidation, there is a significant increase (18%). After 18 months this is stabilized, thus slightly decreasing in value, although reaching values above those obtained in the specimen before treatment (6%). In specimen 33RH the increase in UV values after 20 days is lower than in the other specimen (2.5%), and after 18 months it reaches a similar value to that before consolidation. Redueña Stone displays five types of anisotropy (Fort et al., 2011), with the specimen 75RH being slightly anisotropic and hence more heterogeneous compared to 33RH. However, in specimen 75RH the distribution of the consolidating product is homogeneous, as is observed by the similar increase in the V_p values in the three spatial directions (Table 16). However, in specimen 33RH, there is a heterogeneous distribution with a preferential distribution in the X axis. This may be because the consolidating product did not penetrate as much as in the other specimen, remaining in the surface (the product was applied from the X axis). This can be related to the relative humidity during the consolidation and the anisotropy of the specimens that is also related to the type, shape, and distribution of porosity and the presence of calcite crystals in the dolostone specimens. A detailed study on the anisotropy index in similar samples carried out in previous research (Gómez-Villalba et al., 2011b) has demonstrated that the differences on anisotropy in the samples after consolidation are related to the penetration of the consolidating product, transformation of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ into CaCO_3 that fill the pores, closing some of them, as a function of their geometry, giving rise to a parallel anisotropy. On the other hand, the calcite crystals present in the dolostone provide an orientation of the sample, since the nanoparticles have a preferential distribution around the calcite crystals.

Table 16. Values of ultrasonic velocity in three spatial directions (X, Y, and Z) and variation of this parameter before consolidation (75RH-0d and 33RH-0d), after 20 days (75RH-20d and 33RH-20d), and after 18 months of product application.

Specimen	Average V_p for X axes (m/s)	ΔV_{px} (%)	Average V_p for Y axes (m/s)	ΔV_{py} (%)	Average V_p for Z axes (m/s)	ΔV_{pz} (%)	Average V_p for three axes (m/s)	ΔV_p (%)
75RH-0d	2,291	-	2,197	-	2,075	-	2,187 \pm 91	
75RH-20d	2,713	18.4	2,617	19	2,418	16	2,585 \pm 145	18
75RH-18m	2,460	7.3	2,319	5.4	2,230	7.46	2,336 \pm 58	6.42
33RH-0d	2,795	-	2,804	-	2,424	-	2,674 \pm 113	-
33RH-20d	2,926	4.6	2,819	0.53	2,497	3	2,747 \pm 163	2.55
33RH-18m	2,834	1.4	2,732	-3	2,410	-0.5	2,659 \pm 220	-0.5

Hydric Behavior

The results of hydric tests are shown in Table 17 and Fig. 35. These results show that both the open porosity (OP) and water absorption saturation (S) under vacuum slightly change after consolidation in both specimens. There is a slight decrease in the OP and S values in both specimens after 20 days consolidation and a slight increase (reaching almost the same initial values) in both cases after 18 months (Table 17). However, the most significant result corresponds to the capillarity coefficient (C). In the case of specimen 75RH, the value of C decreases (38%) after 20 days, and this decrease continues up to 58% in the specimen after 18 months. In specimen 33RH, the value of C also decreases (16%).

However, after 18 months this value shows a slight decrease down to 7% with regard to the initial value. Fig. 35 shows the capillary imbibitions kinetic for both specimens, where the behavior mentioned above can be observed. The curves show slower capillary absorption (slope of the first part of each curve) after 18 months consolidation and the reach of saturation (second part of the curve) with the stabilization of the curves reaching constant capillary values and with smaller connected porosity values compared to the specimens before consolidation.

Table 17. Values of water absorption under vacuum and by capillarity and variation of these parameters promoted on dolostone specimens before consolidation (75RH-0d and 33RH-0d), after 20 days (75RH-20d and 33RH-20d), and 18 months (75RH-18m and 33RH-18m) after treatment with nano $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Specimen	Saturation (%)	ΔS (%)	Open porosity (%)	ΔOp (%)	Capillarity coefficient ($\text{g/m}^2 \text{s}^{0.5}$)	ΔC (%)
75RH-0d	8.30	-	18.95	-	172.5±4.6	-
75RH-20d	7.95	-0.35	18.20	-0.75	124.9±2.5	-38
75RH-18m	8.24	-0.06	18.88	-0.07	72.06±0.3	-58
33RH-0d	7.06	-	16.60	-	148.02±3.9	-
33RH-20d	6.91	-0.15	16.30	-0.3	123.9±1.3	-16
33RH-18m	7.01	-0.05	16.55	-0.05	137.43±3.3	-7

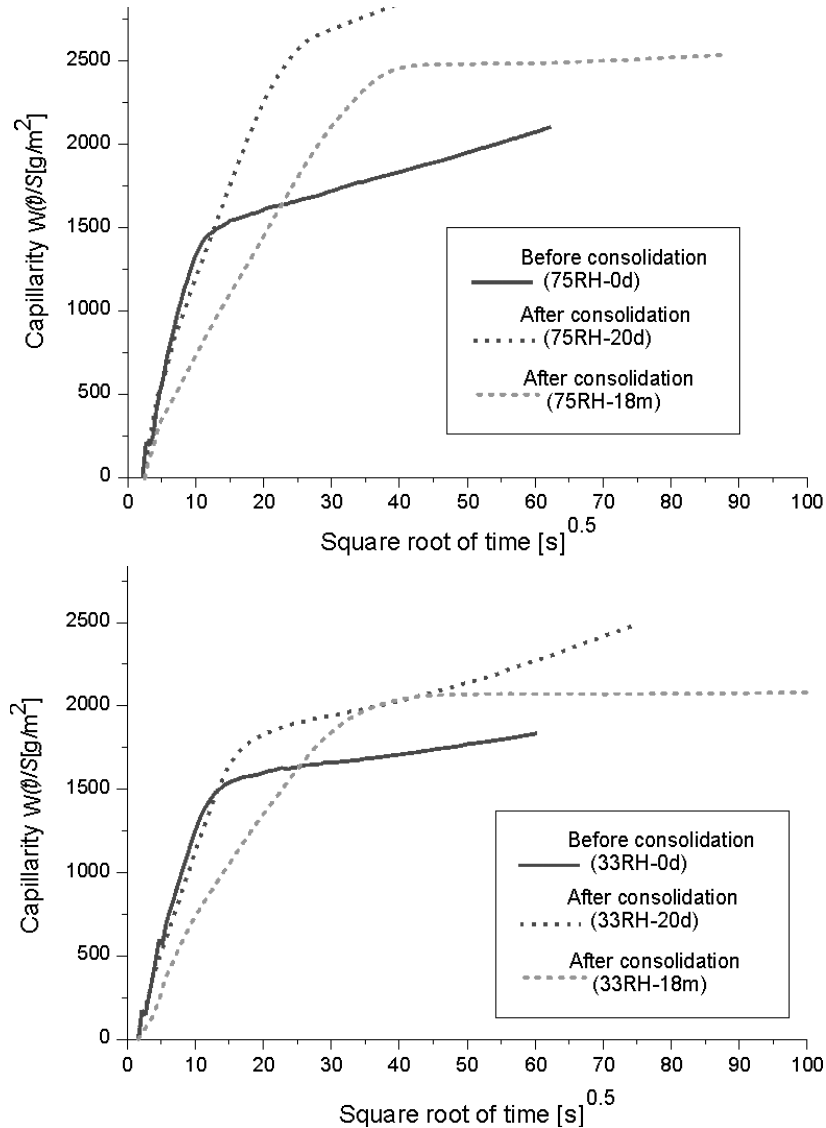


Figure 35. Capillarity curves obtained after water absorption by capillarity test of stone specimens before and after 20 days and 18 months consolidation.

Even though there are almost no changes in the saturation by water absorption under vacuum after 18 months consolidation (Table 17), a change in the pore size distribution has occurred (as can be seen in the mercury intrusion porosimetry results section). This may affect the kinetics of water absorption

by capillarity because this is slower compared to the specimens before treatment and the specimens having a higher water absorption by capillarity, since the capillary pores increase (0.1 up to 10 μm), especially in specimen 75RH. The nanoparticles introduced in the pore system of the specimens, may have given rise to a nano-micro-roughness that in turn made capillary water absorption difficult. Calcite has a greater degree of water repellency as compared to dolomite, and this could be one of the reasons, together with the connectivity of this generated porosity, for the reduction of the value of the C coefficient that was even higher in specimen 75RH in which all the portlandite was transformed into calcite, especially after 18 months. In specimen 33RH the penetration of nanoparticles inside the pore system was less significant; there was also reduced transformation of portlandite into calcite as shown by the decrease in C value and lower than in the other specimen. In this latter specimen after 18 months, the nanoparticles increased in size but did not totally transform into calcite. Cueto et al. (2009) determined that besides the physical properties of the stone, such as porosity, the capillarity is also controlled by the mineralogy of the cement-matrix, size of the aggregates, and spatial distribution of all the textural elements inside the rock. The authors establish that there is a direct relation between the dolomitic cement and the capillary coefficient. On the contrary, a high content in calcite cement makes the reduction of capillary absorption easier, and this fact partially explains the reduction of C coefficient in the specimens. In the case of specimen 75RH, exposed at higher RH during consolidation, it displays a higher carbonation of nanoparticles and a larger proportion of calcite crystals compared to the specimen exposed to lower RH.

Mercury Intrusion Porosimetry

This type of dolostone is quite heterogeneous, and different mercury intrusion porosimetry (MIP) results were obtained. The most representative results have been chosen to compare the effect of consolidation (Fig. 36), and these are displayed in Table 18.

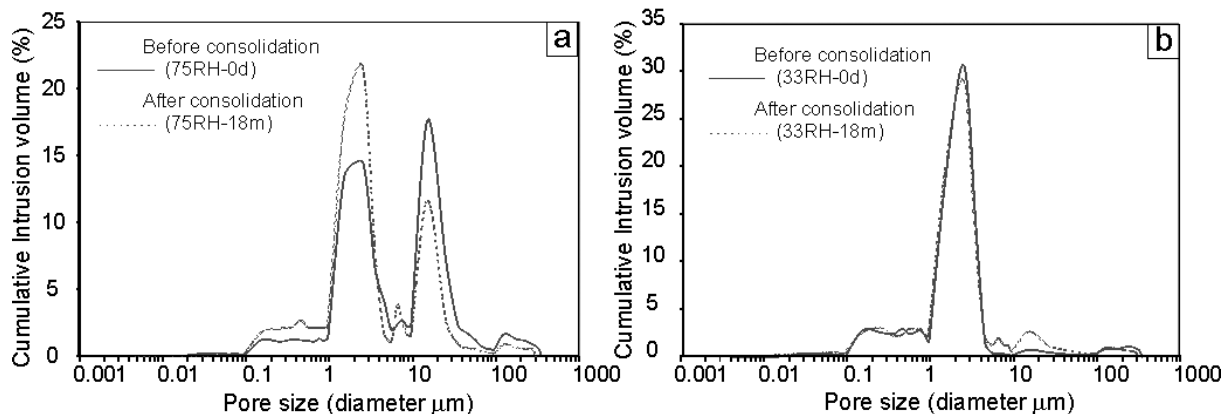


Figure 36. Pore size distribution curves obtained with MIP in the dolostone samples. a) Before and after 18 months consolidation at 75% RH (75RH-0d and 75RH-18m, respectively); b) Before and after 18 months consolidation at 33% RH (33RH-0d and 33RH-18m, respectively).

Table 18. Surface Area, total porosity, and pore size distribution of samples treated with nano $\text{Ca}(\text{OH})_2$ obtained by mercury intrusion porosimetry before consolidation (75RH-0d and 33RH-0d) and after 18 months of treatment application (75RH-18m and 33RH-18m).

Specimen	75RH-0d	75RH-18m	33RH-0d	33RH-18m
Specific surface area (m^2/g)	0.30 \pm 0.02	0.26 \pm 0.05	0.37 \pm 0.05	0.27 \pm 0.01
Total connected porosity (%)	17.65 \pm 3.43	13.04 \pm 2.46	14.63 \pm 2.55	13.62 \pm 0.19
Pore size distribution (%)				
<0.01 μm	0.00	0.00	0.00	0.00
0.01–0.1 μm	1.30	1.63	2.49	1.59
0.1–1 μm	18.05	21.26	23.45	22.29
1–10 μm	62.61	62.81	66.15	67.77
10–100 μm	14.13	12.08	4.76	5.75
>100 μm	3.90	2.23	3.15	2.58

The pore size distribution (PSD) curves are bimodal in the case of specimen 75RH (Fig. 36a) and monomodal in the case of specimen 33RH (Fig. 36b). These results show that both total porosity and

pore size distribution changed slightly in specimen 33RH. There is also a slight decrease in the total porosity and a slight increase of pore diameters in the range between 1 and 100 μm (Fig. 36). The modification of the pore system in specimen 75RH is much greater. This is observed by the greater decrease in total porosity and a decrease of pore diameters in the range between 10 and 100 μm and above 100 μm and a slight increase in diameters from 0.01 up to 10 μm , but especially in the range between 0.1 and 1 μm (Fig. 36 and Table 18). In this specimen, it could be that the higher carbonation and transformation from portlandite ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) nanocrystals into calcium carbonate polymorphs (CaCO_3) have closed the largest pores of the stone giving rise to some smaller pores. However, the initial smaller pores in the 33RH specimen before consolidation did not allow the consolidating product to penetrate though the interior of the specimen because the nanoparticles accumulated on its surface and caused only a slight modification of the pore size distribution and a slight decrease of the total porosity. Daniele & Taglieri (2012) treat carbonate stone samples with $\text{Ca}(\text{OH})_2$ nanoparticles adding in the initial solutions a surfactant agent (Triton X-100) which modifies the size of the nanoparticles during their synthesis. The treatment with the smallest $\text{Ca}(\text{OH})_2$ particles (side dimensions ranging from 100 nm to less than 20 nm) of Travertino stone samples, with a pore structure constituted by pores ranging from more than 0.1 μm to 10 μm , caused the filling of their superficial smallest pores. The treatment of other carbonate samples with smaller pores treated with nanoparticles with side dimension equal or more than 20 nm did not cause the penetration inside most of the pores of the stone. For this reason, it is quite important to fit the size of the nanoparticles to the size of the pores of the stones to be treated, with it being very important to determine the pore size distribution of the stones. The results of specific surface area (SSA) show similar values in both specimens before consolidation (Table 18). These values decrease after 18 months consolidation especially in specimen 33RH. The higher the SSA, the higher the area exposed to weathering agents and the higher condensation can take place in the pores of the stone. SSA may be used as a durability estimator because high SSA values mean that a greater surface area of the material will be decayed (Benavente et al., 2004).

Drilling Resistance Measurement

To find the best drilling conditions several tests had been carried out, changing the penetration speed and the speed rotation (Fig. 37 and Table 19) with the objective of finding the more homogeneous conditions and the lowest standard deviation to analyze the drilling resistance through the stone and its variations before and after treatment and not the different hardness of its elements. Penetration speed of 10 mm/min, speed rotation of 400 rpm, and 5 mm diameter drill were chosen because these drilling conditions show the best results and were also in touch with the literature in which different authors recommended very close conditions for stones with similar characteristics (Delgado et al., 2002; Pamplona et al., 2007). The drilling resistance measurement (DRMS) results (Fig. 38) show that before consolidation the stone specimens display lower resistance values compared to the specimens after 18 months consolidation. Initially, in the specimens before consolidation the value for drilling resistance is slightly lower in the stone specimen 75RH-0d ($3.98 \pm 2.00\text{N}$) compared to the stone specimen 33RH-0d ($4.11 \pm 1.08\text{N}$). However, the increase in this value after 18 months consolidation is higher in the former specimen (75RH-18m), reaching values of $5.70 \pm 1.07\text{N}$ that are above the values attained by specimen 33RH-18m ($4.74 \pm 1.47\text{N}$). The highest increase in 33RH-18m is produced in the first 2 mm, which is in agreement with the greatest number of particles located at the surface of this specimen as determined by ESEM and OSR analysis. However, the highest increase in 75RH-18m is produced between 4 and 8 mm. This is also in agreement with the higher penetration depth of the product due to the higher and larger porosity of this specimen. Ferreira Pinto & Delgado Rodrigues (2012) showed that the best test method to assess the strengthening action of stone consolidants in soft stones is DRMS. These authors studied the effect of the influence of treatment procedures on the strengthening action of the most common and frequently used consolidants (ethyl silicate, acrylic, and epoxy) in stone conservation, where the same consolidation product may result in different strengthening actions when applied by different methods. That consolidation strongly depends on the stone properties, showing that some materials are almost impossible to consolidate, even when a fairly high porosity is present. However, the consolidating products based on nanoparticles seems to be more effective in a short and in a long term and are able to penetrate though the stone porosity especially if the pores are large (López-Arce et al., 2010; Gómez-Villalba et al., 2011b; Daniele & Taglieri 2012).

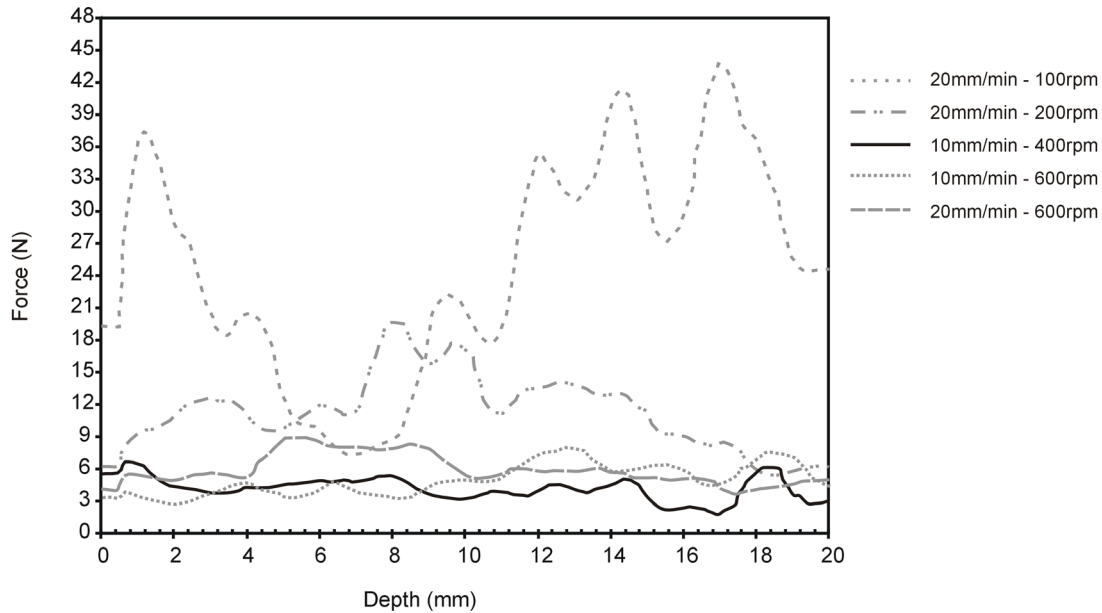


Figure 37. Drilling resistance graphs of fresh dolostone sample with five different drilling conditions, 5 mm diameter hard widia drill bit and 20 mm depth.

Table 19 Drilling resistance averages of 10 measures in fresh dolostone samples with five different drilling conditions, 5 mm diameter hard widia drill bit and 20 mm depth.

Drilling conditions	Drilling resistance average values (N)
Rotation speed 100 rpm / Penetration speed 20 mm/min	23.25±9.74
Rotation speed 200 rpm / Penetration speed 20 mm/min	9.31±2.86
Rotation speed 400 rpm / Penetration speed 10 mm/min	4.12±1.13
Rotation speed 600 rpm / Penetration speed 10 mm/min	3.43±1.59
Rotation speed 600 rpm / Penetration speed 20 mm/min	5.04±1.55

Combination of Nondestructive Techniques Together with Destructive Techniques

Previous works have shown that the assessment of consolidation effectiveness of carbonate stones can be carried out with nondestructive techniques (NDT) (López-Arce et al., 2010; Gómez-Villalba et al., 2011b), which is of significant importance for artworks or valuable heritage materials. A large number of analyses can be performed on the same sample without changing its composition or physical structure, allowing the characterization of the same sample before and after a consolidation treatment.

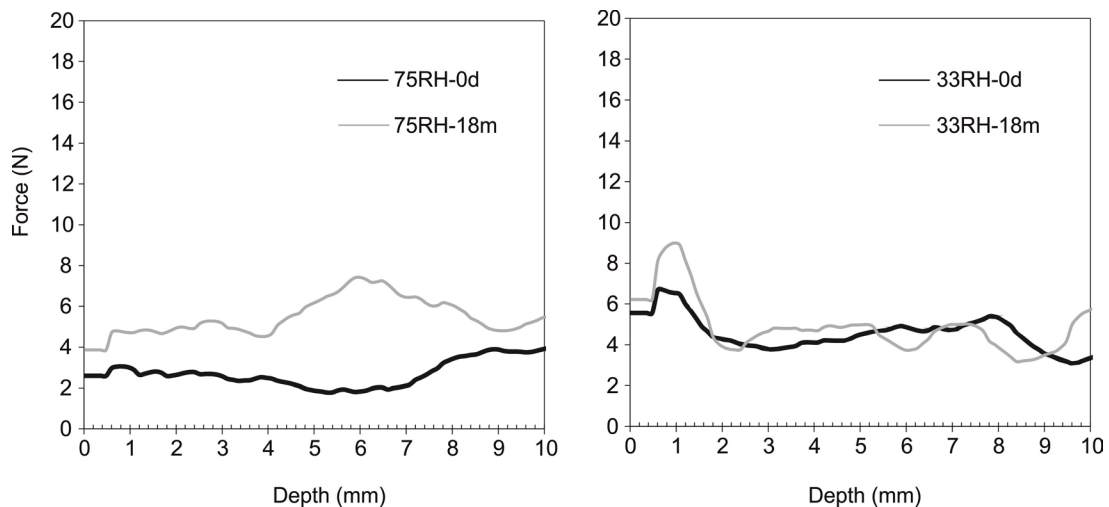


Figure 38. Drilling resistance graphs of dolostone samples before and after 18 months consolidation. a) 75% RH (75RH-0d and 75RH-18m, respectively); b) 33% RH (33RH-0d and 33RH-18m, respectively); Drilling conditions: 10 mm depth, 10 mm/min, and 400 rpm.

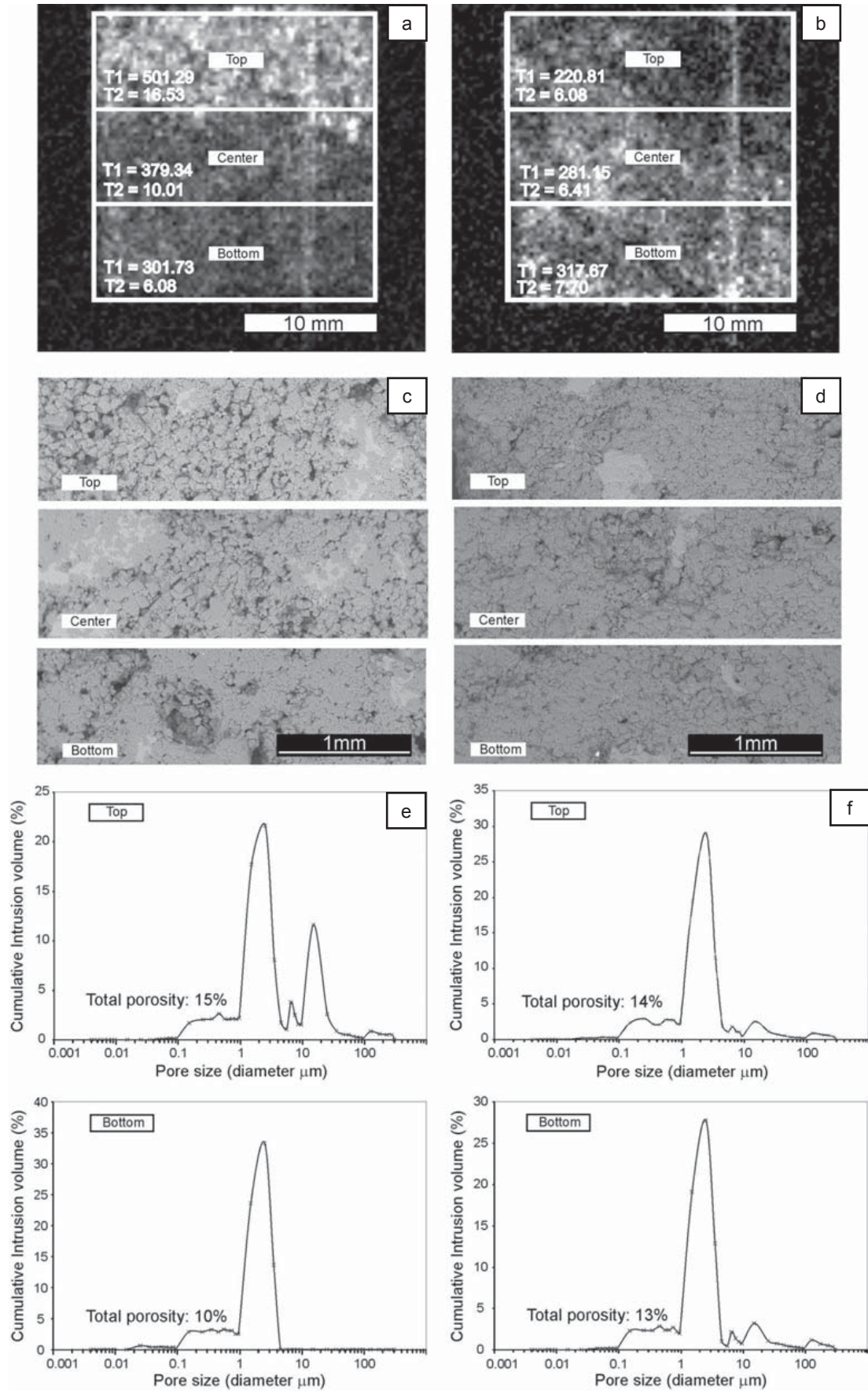


Figure 39. Porosity of samples after consolidation with Ca(OH)_2 nanoparticles; a) MRI of stone sample 75RH-20d saturated with water; b) MRI of stone sample 33RH-20d; T1: longitudinal relaxation time (ms) and T2: transverse relaxation time (ms) obtained in the top, center, and bottom of the specimens; c) ESEM images from the top, center, and bottom sections of the specimen 75RH-18m; d) ESEM images from the top, center, and bottom sections of the specimen 33RH-18m; e) Pore size distribution (PSD) obtained with mercury intrusion porosimetry (MIP) in the top and bottom of the stone sample 75RH-18m; f) PSD of the top and bottom of the stone sample 33RH-18m.

However, the results obtained from some NDT are still not well known or are difficult to interpret, and additional destructive techniques are necessary for more accurate determination of pore structure and resistance modifications. The results obtained in this research show that MIP or microdrilling resistance measurements provide information about the pore system and the strength of the stone before and after consolidation of stone samples. Microdrilling also provides information about the penetration depth of the consolidating product as can be observed in Fig. 38. Nuclear magnetic resonance (NMR) is also a useful NDT technique to assess the changes produced in the pore system of the stones. However, the precise interpretation of pore size distribution (PSD) is still being researched. Fig. 39 shows the porosity of the dolostone samples after consolidation with $\text{Ca}(\text{OH})_2$ nanoparticles.

The magnetic resonance images (MRI) of the stone samples, fully saturated with water, 75RH-20d (Fig. 39a) and 33RH-20d (Fig. 39b), show the different distribution of water and the relaxation times (T1 and T2), related to their porosity. It can be observed that the higher porosity (higher proton density signal due to the higher amount of water) and higher relaxation times in the top of the specimen 75RH-20d compared to the more homogeneous distribution in specimen 33RH-20d. This can be correlated with the ESEM images obtained in the transversal sections (X-Z axes) from the top, center and bottom of the specimens, respectively (Figs. 39c and d). The PSD curves obtained by MIP in the top and bottom of the stone samples show a bi-modal distribution and higher total open porosity in the top area of specimen 75RH-18m, whereas the bottom area shows a monomodal distribution (Fig. 39e), similar to the PSD curve obtained in the top and bottom of specimen 33RH (Fig. 39f). The MRI image of specimen 33RH-18m shows lower proton density signal in the top of the specimen (Fig. Fig. 39b), and hence lower porosity, compared to specimen 75RH-18m, even though the total porosity obtained by MIP is similar. These results explain the higher penetration depth of the consolidating product and the higher increase in the drilling resistance in the center of this latter specimen, and the accumulation of the consolidating product in the top surface of the specimen 33RH-18m.

2.2.4. Conclusions

According to the results obtained in this research, there is an improvement of the physical and hydric properties of dolostone treated with $\text{Ca}(\text{OH})_2$ nanoparticles, and this is greater, from short to longer term, when the treatment is applied at higher RH (75%) in the stone with higher and larger porosity, as compared to an application at a lower RH (33%) in a stone with lower and smaller porosity. In the first case, a complete transformation from portlandite $\text{Ca}(\text{OH})_2$ to calcite (CaCO_3) is achieved, giving rise to lower color variations, greater reduction in surface roughness and a higher increase in the propagation of ultrasonic velocity. This is explained by a greater depth of penetration of the nanoparticles product and the total carbonation of the particles and their transformation from nanoscale to micron scale within the pore system. This effectively reduced pore sizes as were reflected by a corresponding reduction in the capillarity coefficient and increased drilling resistance, thus providing a higher resistance to water penetration. Therefore, it can be inferred that dolostone has a greater resistance to the effects of weathering agents. Carbonation process and the improvement in the petrophysical properties seem to be stopped or slowed down when the samples were consolidated under 33% RH, whereas these processes keep going or are speeded up in a longer term when the samples were consolidated under 75% RH. The influence of the relative humidity of the environment during the first stage of consolidation is a key factor for the transformation of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ nanoparticles into CaCO_3 and for the improvement of petrophysical properties of the treated stones. This is a result of a combination of a high humidity and the porosity and pore size distribution of the stone, which is also a key factor to allow a higher penetration depth of the nanoparticles into the stone and hence an improvement of the petrophysical properties in a long term. The improvement of the physical and hydric properties, from short to longer term, of this dolostone is shown through the combination of NDT together with destructive techniques. The advantage of using NDT is the possibility of characterizing the same specimens in a long term. Combined with the use of destructive techniques, this allows for the completion of the study with higher precision, since it is necessary for a more accurate determination of pore structure and resistance modifications.

2.3. Carbonation acceleration of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ nanoparticles induced by yeast fermentation

Scientific production

- Indexed journal article

López-Arce, P., Zornoza-Indart, A. (2015). Acceleration of carbonation induced by yeast fermentation of calcium hydroxide nanoparticles for limestone cementation. *Journal of Applied Physics A-Materials Science & Processing*, 120(4), 1475-1495.

Summary

Carbonation of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ nanoparticles and consolidation of limestone are accelerated by high humidity and a yeast fermentation system that supplies a saturated atmosphere on CO_2 , H_2O vapor and ethanol during 28 days. Nanoparticles were analyzed by X-ray diffraction and differential thermal analyses with thermogravimetry. Spectrophotometry, scanning electron microscopy analyses, and hydric and mechanical tests were also performed in stones specimens. Samples exposed to the yeast environment achieve 100% relative CaCO_3 yield, whereas at high humidity but without the yeast and under laboratory environment, relative yields of 95% CaCO_3 and 15% CaCO_3 are, respectively, reached, with white crusts and glazing left on the stone surfaces when the nanoparticles are applied at a concentration of 25 g/l. The largest increase in the drilling resistance and surface hardness values with slight increase in the capillarity absorption and desorption coefficients and with lesser stone color changes are produced at a concentration of 5 g/l, in the yeast system environment. This especially happens in stone specimens initially with bimodal pore size distributions, more amounts of pores with diameters between 0.1 and 1 μm , higher open porosity values and faster capillary coefficients. An inexpensive and reliable method based on water and yeast–sugar solution is presented to speed up carbonation of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ nanoparticles used as a consolidating product to improve the mechanical properties of decayed limestone from archaeological and architectural heritage.

2.3.1. Objective

The aim of this research is to demonstrate the acceleration of carbonation of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ nanoparticles by a yeast fermentation system that supplies a saturated atmosphere on CO_2 , H_2O vapor, and ethanol, presenting an inexpensive and reliable method based on water and yeast–sugar solution to improve the consolidation of decayed limestone.

2.3.2. Experimental design

- Materials

Two nanometric $\text{Ca}(\text{OH})_2$ colloidal dispersions employed as commercial consolidating products were used in this study. Nanorestore®, with a concentration of 5 g/l in isopropyl alcohol, and CaLoSil® IP with a concentration of 25 g/l. Ultrasonic dispersion was performed introducing the products during 5 min in an ultrasonic bath (Selecta model Ultrasounds-H). Both colloidal dispersions were deposited on laboratory plastic dishes to leave them being absorbed by capillarity by each stone specimen, while these were exposed to three different environmental conditions. Part of the concentration at 5 g/l that was not absorbed by the specimens and remained on the dishes, was used to carry out X-ray diffraction analyses and differential thermal analyses and thermogravimetry.

Fresh stone detrital limestone samples, commercially called Lecce stone (from Southern Italy) and Bateig stone (from Alicante, Eastern Spain), typically used in historical and present-day buildings, were chosen for the application of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ nanoparticles. Two specimens for each stone type Lecce (L) and Bateig (B), with the two selected product's concentration (5 and 25 g/l), were exposed to three different environmental conditions: ventilate laboratory, closed container with high humidity, and yeast fermentation container with high humidity. A total of 24 cubic specimens 5 x 5 x 5 cm were placed in individual laboratory plastic dishes with 32 and 20 ml of both colloidal dispersions (quantity related to the capillary absorption of Lecce and Bateig stone, respectively) to leave them being absorbed by

capillarity through the porosity of each stone specimen. Control specimens were used as a blank (with no nanoparticles application) for each stone type, to evaluate the differences of mechanical properties of the stones with and without nanoparticles exposed to the three environments during 28 days.

- Experimental conditions

An air conditioning system inside the laboratory room stabilized the temperature (T) at 18 ± 1 °C. The CO₂ concentration inside the room and inside the container connected to the yeast system was registered by a CO₂ detector (Telaire® 7001, Goleta, CA, USA) connected to a Hobo® Data Logger to register CO₂ (0–10,000±1 ppm on display and 0–2500 ppm on data logger, with accuracy of ±50 ppm or ±5 % of reading up to 5000 ppm), T range 0–50±1 °C, and relative humidity (RH) range 0–95%. Environmental control devices, ibuttons® model DS1923- F5, were introduced in each chamber and placed in the laboratory room to measure T and RH during the 28-day experiment, using the software OneWireViewer version 3.04.

The first group of samples were exposed to ventilate laboratory room conditions, 449 ± 34 ppm CO₂, 18 ± 1 °C, and $59\pm 11\%$ RH. Water was placed underneath the samples to increase the regular humidity of the room environment a little bit ($45\pm 20\%$ RH). The second group of samples was introduced into a closed desiccator, used as a container. The equilibrium relative humidity (RHeq) of supersaturated MgSO₄·xH₂O salt solution, placed at the bottom underneath the samples, was used to keep the humidity constant, 90% RH at 20°C. The final average conditions registered by the environmental sensors were 449 ± 34 ppm CO₂ (initial room air concentration), 18 ± 1 °C and $87\pm 1\%$ RH. Finally, a third group of samples was exposed to a yeast fermentation system connected to a closed container with a supersaturated salt solution of MgSO₄·xH₂O at the bottom. The final average environmental conditions registered were above 2500 ppm CO₂, T 20 ± 1 °C and $87\pm 7\%$ RH. To avoid the contact of the samples with the water or magnesium sulfate salt solutions, the plastic dishes and stone specimens were set on a grille placed several centimeters above the bottom (Fig. 40).



Figure 40. Setup of the experiment at the laboratory showing the limestone specimens and the consolidating product based on Ca(OH)₂ nanoparticles, in the three environmental conditions. To the left, stone specimens (5 cm³) connected to the flask with the yeast fermentation; in the back, specimens inside the closed container at high humidity; to the right and front, stone specimens exposed to the ventilate laboratory conditions.

The yeast fermentation system was prepared using as a reference the data published by Smallegange et al. (2010) These authors calculated different carbon dioxide flow rates (ml/min) produced by different yeast–sugar solutions. One of the mixtures used by them to produce CO₂ was 7 g of yeast (Y) + 100 g of sugar (S) + 1l of water (W) with a rate CO₂ production of 3.5 ± 2.7 ml/min. In the present experimental work, we use the proportion 21 g (Y) + 150 g (S) + 1l (W), reaching 2,485 ppm CO₂ in 2h. This CO₂

value is the maximum value registered by the data logger of the probe; however, on display, the value was much higher, showing values above 5000 ppm. The value recorded by the data logger of 2500 ppm was taken as a reference of the minimum amount of CO₂ produced by the yeast fermentation in a closed environment. A flask filled with the prepared mixture was connected to a closed desiccator, used as a container, through a lateral tube to supply the CO₂ produced during the fermentation of the yeast. The mixture was renewed 9 times, changing it every 3 days until the end of the 28 days experiment, to ensure that the amount of CO₂ inside the chamber was always above 2500 ppm.

- Analytical techniques and experimental methods

Analyses of Ca(OH)₂ nanoparticles

The samples of Ca(OH)₂ nanoparticles at 5 g/l concentration were analyzed every 7 days during 28 days, using X-ray diffraction (XRD) to determine the mineralogy of the different CaCO₃ polymorphs precipitated during the carbonation reactions. Differential thermal analyses and thermogravimetry (DTA-TG) was also carried out after the first week (7 days) and at the end of the last week (28 days) of the experiment, in order to quantify the Ca(OH)₂ and CaCO₃ relative proportions in the samples for each environment.

X-ray diffraction (XRD) was performed with a PHILIPS PW 1752 powder diffractometer with CuK α radiation. The samples were deposited in zero-background Si sample holders. XRD patterns were obtained by step scanning from 2° to 68° 2 θ with a scan step size of 0.02° and 2°/min in a continuous mode. The working conditions were 40 kV and 30 mA. The identification of the mineral phases was performed using the Bruker AXS DifractPlus EVA software. Differential thermal analyses and thermogravimetry (DTA-TG) was performed using a SDT Q600, TA Instruments analyzer, at a heating rate of 10°C/min over a range of 20–1000°C. Approximately, samples of 10 \pm 1 mg were placed in alumina sample holders and analyzed in N₂ atmosphere. The total mass loss (%) during the thermal decomposition of the samples was registered by the thermogravimetric analyses (TG). The first derivative of the TG data (dTG curve) indicates the starting and ending temperatures of mass loss during the TG analysis. So, the carbonation degree (yield) has been calculated by means of the relative total proportion of Ca(OH)₂ versus CaCO₃ present in the samples. These were recalculated for each temperature interval and corresponding mass loss occurred during the dehydroxylation (loss of OH groups) and decarboxylation (loss of CO₂) processes. DTA curves indicate the range of temperatures and maximum rates where these endothermic reactions take place.

- Analyses and testing of stone samples

Spectrophotometry was used to measure the chromatic parameters before and after the consolidation. Scanning electron microscopy (SEM) with energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS) analyses were performed to observe the surface morphology of the stone samples. The elemental composition of some selected components was qualitatively determined by means of EDS microanalyses. Mercury intrusion porosimetry (MIP) was used to assess sample pore structure, i.e., total porosity (P) and pore size distribution (PSD) of the blank stone specimens. Hydric properties (water absorption by capillarity and water desorption) and mechanical properties (surface hardness and drilling resistance) were measured in control specimens for each type of stone used as blanks, and in all the specimens with the Ca(OH)₂ nanoparticles after the exposure during 28 days to the three different environmental conditions. Water absorption under vacuum was performed in the blank and treated specimens to determine changes on apparent density, real density, open porosity, and water saturation.

Spectrophotometry was performed with a spectrophotometer MINOLTA CM-700d using the CieLab color space; Standard illuminant was D65 and observer angle, 10°. The measured parameters were L*, which accounts for luminosity, a* and b* coordinates (a* being the red-green parameter and b* the blue-yellow), total chrome difference ΔC^* provided as a result of the formula $\Delta C^* = ((\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2)^{1/2}$, total color difference ΔE^* provided as a result of the formula $\Delta E^* = ((\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2)^{1/2}$, white (WI) and yellow (YI) indexes were measured according to ASTM E313-73 (1993), brightness measured according to ISO 2470-2 (1999) and reflectance.

The surface of blank stone specimens, with no nanoparticles, and the surface of the stone specimens with nanoparticles at the end of the experiment were analyzed with an scanning electron microscope JEOL JSM 6400, and the analyses conditions were 0.2–40 kV accelerating voltage, 10⁻¹ A current, 10⁻⁵

Torr vacuum, 35 A resolution, 8 mm and 35 kV working distance, and 20 kV accelerating voltage for image acquisition. The spectrometer (EDS) was a microanalyzer Oxford instruments analytical Inca with a 133 eV–5.39 kV nominal resolution. Gold-sputtered samples were studied in secondary electron mode to observe the surface morphology and in retro-dispersed electrons mode to analyze the chemical elementary composition.

Mercury intrusion porosimetry (MIP) readings were taken on three samples of each stone type, at pore diameters of 0.005–400 μm under measuring conditions ranging from atmospheric pressure to 60,000 psia (228 MPa) on a Micromeritics AutoPore IV 9500 MIP. Water absorption under vacuum was performed in the blank and treated specimens to determine changes on apparent density, real density, and open porosity, and to quantify the amount of water absorbed by the specimens once they reach saturation as described in standard test UNE-EN 1936 (Aenor, 2007). Water absorption by capillarity and water desorption was carried out to calculate the capillary coefficients through the stone according to the standard test UNE-EN 15801 using $\text{g}/(\text{m}^2 \text{s}^{1/2})$ instead of $\text{kg}/(\text{m}^2 \text{s}^{1/2})$ (Aenor, 2010).

Surface hardness was measured by means of a metal hardness tester Equotip 3 (Proceq), standardized according to the standard test ASTM A956-12 (2006). An impact device “D” (tungsten carbide ball, 3 mm diameter, and 5.45 g weight) was used to obtain HLD values with a range of measurements between 1 and 999 HLD, accuracy ± 4 HL (0.5 % at 800 HL), with impact energy of 11.5 N/mm², and with automatic correction for impact direction. Fifty measurements were performed on each blank specimen, and ten measurements were performed on each specimen after treatment, over the nanoparticles absorption face.

Drilling resistance analyses were carried out with a drilling resistance measurement system, DRMS Cordless by Sint Technology (Italy). The drilling conditions were 15 mm/ min penetration speed for both types of stones and 400 rpm rotation speed for Bateig stone and 200 rpm rotation speed for Lecce stone. Ten measurements with different drilling conditions, up to 25 mm penetration depth, were performed on the blank specimens, to select the most appropriate and homogeneous drilling conditions with less standard deviation. Then, three measurements were done through the face surface that was directly in touch with the colloidal dispersion.

2.3.3 Results and discussion

- Characterization of Nanoparticles

Samples exposed to ventilate laboratory room conditions

The XRD results show that after 7 and 14 days, portlandite ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) is the main mineral phase. Diffractograms display scarce peaks of calcite (C), only visible after 7 days (Fig. 41a). After 21 days, the diffractogram pattern shows signs of amorphization with the broadening of portlandite (P) peaks that are not well defined. After 28 days, the crystallinity of portlandite seems to improve. However, there are only a few peaks of calcite. These samples are barely carbonated, displaying almost the total amount of initial portlandite nanoparticles after 28 days under this environmental condition. The TG analysis from 20°C up to 1000°C indicates a total mass loss of 27.46% after 7 days (Fig. 41b). DTA analysis shows three main endothermic peaks, which correspond with the loss of adsorbed H_2O with a maximum reaction rate at 140°C, the loss of OH groups from portlandite dehydroxylation at 436°C, and loss of CO_2 from calcite decomposition at 682°C. The TG and dTG curves indicate that the mass loss during dehydroxylation of portlandite (76%) occurs between 350 and 455°C, whereas decarboxylation of calcite (24%) takes place between 516 and 722°C. After 28 days (Fig. 41c), there is a total mass loss of 29.94% and two endothermic peaks with maximum rates at 429 and 648°C, which correspond to portlandite and calcite, respectively. From 307°C up to 450°C, there is a mass loss of 85% from dihydroxylation of portlandite vs. 15% of mass loss from decarboxylation of calcite that takes place between 525 and 720°C.

Samples exposed into closed containers with high humidity

The XRD results show that after 7 days, calcite (C) and portlandite (P) are the main mineral phases present in the sample (Fig. 42a). Some small peaks could correspond to ikaite phase ($\text{CaCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) that disappears in the diffractogram obtained after 14 days. After 2 weeks, there are some aragonite (A) peaks, together with portlandite and calcite. After 21 days, the peaks of the diffractogram are broadened and not so well defined, showing signs of amorphization. Besides aragonite, portlandite, and calcite, there are some vaterite (V) peaks that disappear after 28 days. After 1 month, the samples almost

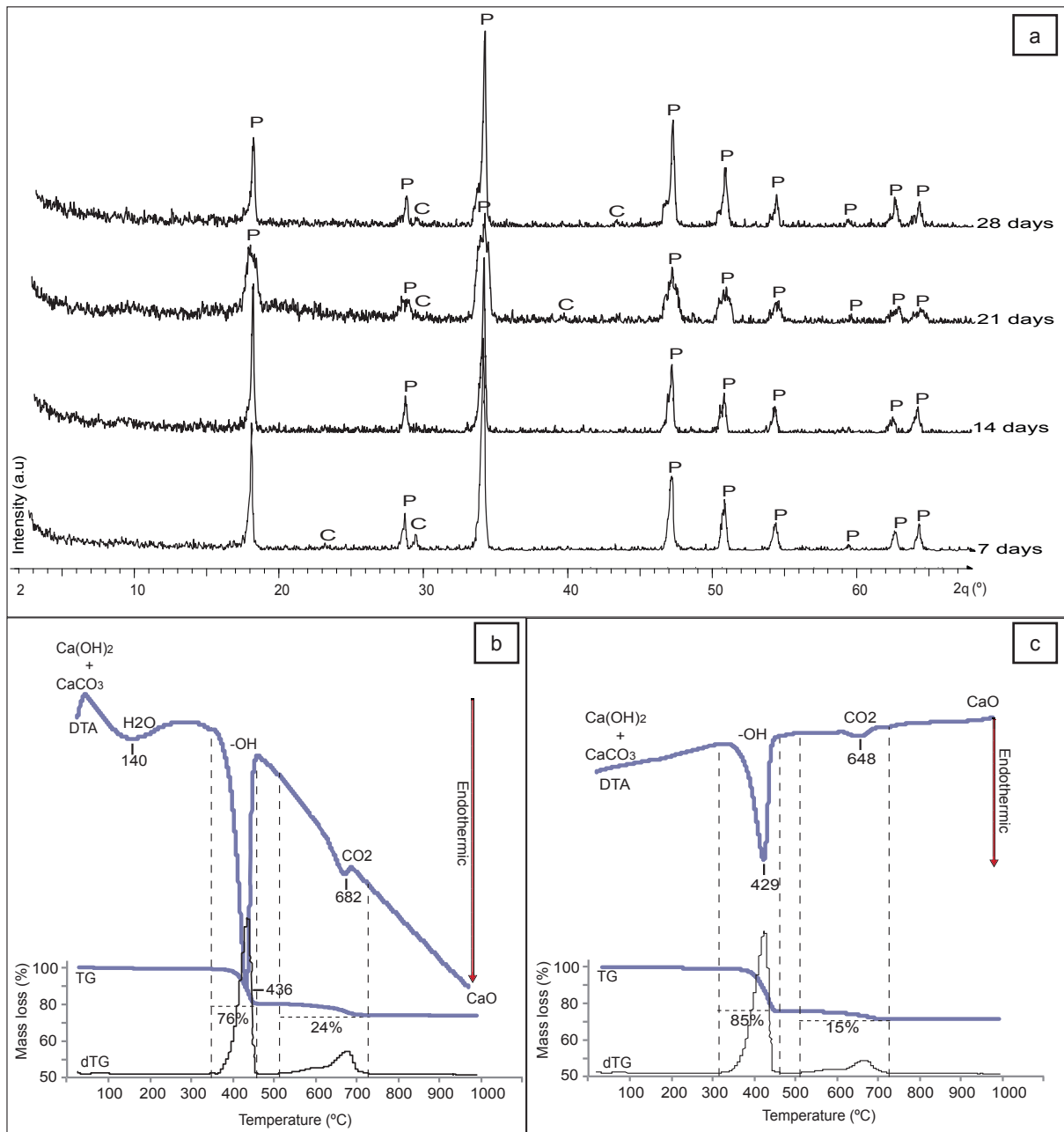


Figure 41. XRD and DTA-TG analyses of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ nanoparticles exposed to ventilated laboratory room conditions ($59 \pm 11\% \text{RH}$). a) XRD patterns of samples after 7-, 14-, 21-, and 28-day exposure; b) DTA, TG, and dTG curves after 7-day exposure; c) DTA, TG, and d) TG curves after 28-day exposure.

reached the total carbonation since there are lesser peaks of portlandite and many more of aragonite and calcite showing higher intensities than before. The DTA analysis shows three main endothermic peaks, which correspond with the loss of adsorbed H_2O with a maximum reaction rate at 133°C , the loss of OH groups from portlandite at 429°C , and loss of CO_2 from calcite at 709°C , after 7 days. The TG curve indicates a total mass loss of 36.24% (Fig. 42b). The TG and dTG curves indicate that the mass loss during dehydroxylation of portlandite occurs between 359 and 466°C , which correspond to 31 % vs. 69 % of mass loss due to decarboxylation of calcite, between 513 and 732°C . After 28 days (Fig. 42c), there is a total mass loss of 42.84 % and three endothermic peaks with maximum rates at 130 , 399 , and 730°C , which correspond to adsorbed water, portlandite, and calcium carbonates, respectively. From 350°C up to 420°C , there is a mass loss of 5 % from dehydroxylation of portlandite versus 95% of mass loss from decarboxylation of calcium carbonates that takes place between 530 and 756°C . In both dTG curves, 7 and 28 days, there is a small bump between 150 and 300°C (Fig. 42b) and between 180 and 347°C (Fig. 42c) that corresponds to 3% of the total amount of 95% considered as calcium carbonates polymorphs.

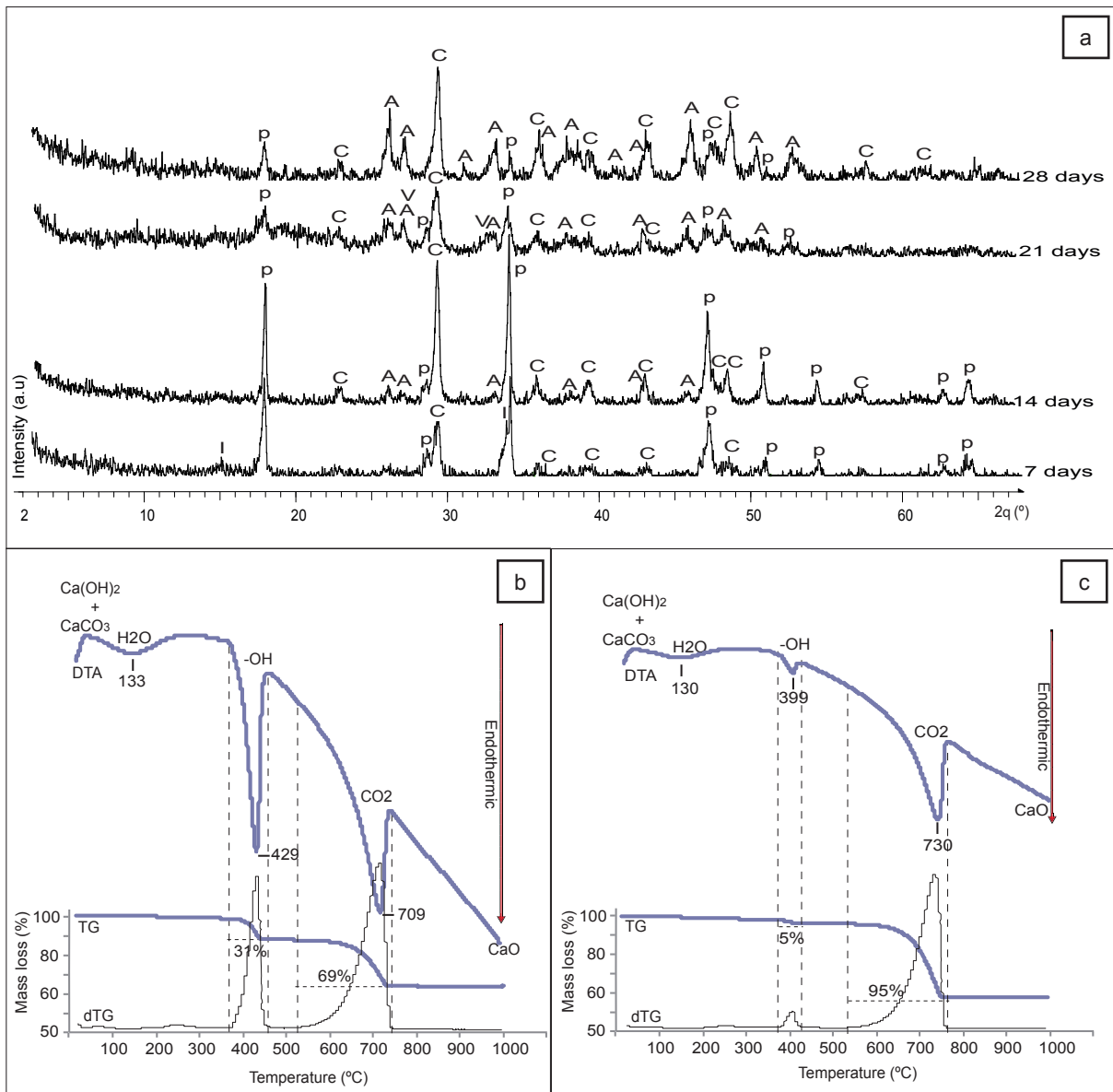


Figure 42. XRD and DTA-TG analyses of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ nanoparticles exposed to a closed container with high humidity ($87 \pm 1\%$ RH). a) XRD patterns of samples after 7-, 14-, 21-, and 28-day exposure; b) DTA, TG, and dTG curves after 7-day exposure; c) DTA, TG, and d) TG curves after 28-day exposure.

Samples exposed to a yeast fermentation system with high humidity

The XRD results show that after 7 days of experiment, there is presence of portlandite (P) and three calcium carbonate polymorphs, vaterite (V), aragonite (A), and calcite (C) (Fig. 43a). Portlandite remains until the end of the second week of the experiment (14 days), while the number of peaks of vaterite, aragonite, and calcite increase. After 21 days, there is no presence of portlandite, and the peaks of vaterite and calcite decrease, whereas the peaks of aragonite increase. After 28 days, there is no portlandite or vaterite, and the number and intensity of aragonite and calcite peaks seem to decrease. The DTA analysis shows three main endothermic peaks, which correspond with the loss of adsorbed H_2O with a maximum reaction rate at 140°C , the loss of OH groups from portlandite at 440°C , and loss of CO_2 from calcium carbonates at 733°C , after 7 days of exposure. The TG curve indicates a total mass loss of 40.06% (Fig. 43b). The TG and dTG curves indicate that the mass loss during dehydroxylation of portlandite occurs between 374 and 519°C , which correspond to 13 versus 87% of mass loss due to decarboxylation of calcium carbonates, between 519 and 755°C . After 28 days (Fig. 43c), there is a total mass loss of 45.84% and just two endothermic peaks with maximum rates at 140 and 733°C , which correspond to adsorbed water and calcium carbonates, respectively. From 371°C up to 429°C , there is a 2% mass loss that may correspond to aragonite–calcite phase transition, since there is no endothermic peak by dehydroxylation of portlandite. Between 516 and 754°C , there is a mass loss of 98% from decarboxylation of calcium carbonates.

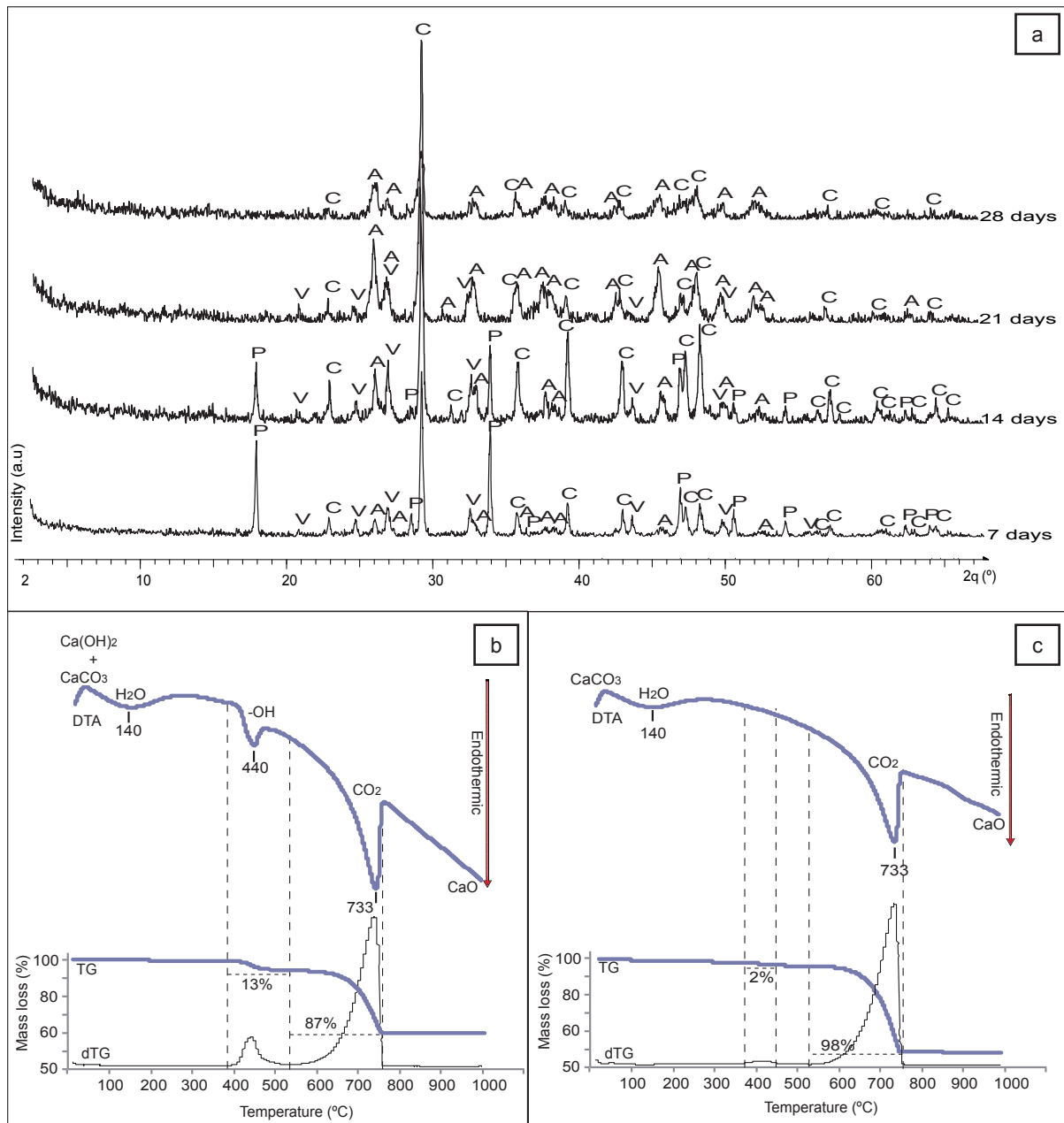


Figure 43. XRD and DTA-TG analyses of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ nanoparticles exposed to a yeast fermentation system connected to a closed container with high humidity ($87 \pm 7\%$ RH). a) XRD patterns of samples after 7-, 14-, 21- and 28-day exposure; b) DTA, TG, and dTG curves after 7-day exposure; c) DTA, TG, and dTG curves after 28-day exposure.

Interpretation of characterization of nanoparticles

From the XRD and DTA-TG results, it can be clearly noted that the yeast fermentation system is the environment where the carbonation of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ is faster compared to the other environments, reaching 100% CaCO_3 yield after 14 days. By the contrary, the environment with the slowest carbonation rate is the one with ventilated laboratory room conditions. In this latter case after 14 days, only portlandite $\text{Ca}(\text{OH})_2$ is present (which corresponds with the original composition of the nanoparticles) in spite of few small calcite peaks detected after 7-day exposure (Fig. 41a). After 21 days, some calcite peaks show up and portlandite peaks are broadened, like showing signs of amorphization. This was previously observed when similar experiments were done under a closed system with low RH conditions (33% RH), where the poor crystallinity and the beginning of an amorphization process or loss of crystallinity of portlandite nanoparticles, together with the presence of amorphous calcium carbonate (ACC) was studied (Gómez-Villalba et al., 2011a and 2012b). Under these conditions, there is a reduction in the size of the unit cells, where the fast evaporation of the solvent (2-propanol) gives rise to smaller particles with low crystallinity. The XRD data after 28 days reveal a better definition of the maximum intensity

peaks associated with portlandite and calcite, with no precipitation of other CaCO_3 polymorphs. However, by DTA-TG analyses, the proportion of portlandite seems to increase, while the amount of calcite decreases, which is a rare behavior. The pseudomorphic replacement of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ particles by calcium alkoxides, which seems to be poorly crystalline (Rodríguez-Navarro et al., 2013) together with ACC formation observed by SEM, could explain this behavior and the signs of amorphization observed at 21 days. At very high humidity (90% RH), calcite nucleation occurs at a very fast rate, because high RH favors great concentration of structural defects. The presence of water around the surface favors the introduction of point defects, enlarging the dislocation network and generating other defects (Gómez-Villalba et al., 2012a). This allows to speed up the carbonation reaction. The high disorder degree contributes to the fast phase transformation from metastable vaterite and aragonite to stable calcite (Gómez-Villalba et al., 2011a). However, the alcohol present in the environment influences the stabilization of metastable CaCO_3 polymorphic phases, especially at high RH, where the rate of alcohol evaporation is slower, giving rise to higher content of metastable phases, such as vaterite and aragonite (López-Arce et al., 2011a). Chen et al. (2006) obtained vaterite with traces of aragonite in a solution predominantly constituted by ethanol, and pure aragonite when water predominated. In our closed system with high RH (Fig. 42a), vaterite only shows up after 21 days, and aragonite from 14 up to 28 days. Higher amount of vaterite, from 7 up to 21 days, and aragonite, from 7 up to 28 days, are obtained when nanoparticles are exposed to the yeast system environment (Fig. 43a). In this latter case, there is a larger amount of alcohol that comes from the nanoparticle's product dispersion (2-propanol) plus the ethanol released from the yeast fermentation. Ethanol, isopropanol, and diethylene glycol additives influence the morphology of the formed vaterite crystals and stabilize this mineral phase by preventing the transformation to calcite (Manoli & Dalas, 2000). This could explain the worst definition of the maximum intensity peaks associated with calcite at 21 days in the closed environment (Fig. 42a), and at 21 and 28 days in the yeast system (Fig. 43a). Furthermore, the formation of ACC on the faces of portlandite crystals hinders their further dissolution and the eventual precipitation of crystalline calcite (Cizer et al., 2012b). Once carbonation is completed, further exposure to air or CO_2 atmosphere will lead to the dissolution of newly formed CaCO_3 in order to neutralize the pore solution (Cizer et al., 2012a). It is interesting to note that in this yeast system environment, there is an increase of 2°C (up to $20\pm 1^\circ\text{C}$), due to the yeast fermentation process, since the outdoor laboratory temperature condition was set up at $18\pm 1^\circ\text{C}$, which remains constant in the closed and open environments. Even though calcite precipitation rates and total mineral precipitation increase with temperature, these fall very quickly as calcite precipitates, the proportion of calcite markedly being greater in a longer term in environments with lower temperatures (Sanchez-Moral et al., 2004). The abundance of metastable polymorphs (vaterite and aragonite) in both humid systems can be related to an excess of alcohol in the environment (even higher in the case of the yeast environment). Mono ethylene glycol also prolongs the transformation time of metastable polymorphs by delaying the growth rate of more stable polymorphs (calcite) (Flaten et al., 2009). Local fluctuations in the water/alcohol ratio also significantly affect the precipitation/dissolution of anhydrous and hydrated polymorphs. Changes in lattice parameters and particle size with exposure times are related to surface tension fluctuations, release of residual water and changes in the crystallinity of the particles during carbonation, leading to differences in the nucleation and stability of each polymorph (Gomez-Villalba et al., 2011a). Rodríguez-Navarro et al. (2013) by combining FTIR and micro-Raman analyses found the formation of calcium alkoxides ($(\text{Ca}(\text{OR})_2)$) due to the reaction of ethanol and 2-propanol with $\text{Ca}(\text{OH})_2$ particles. The hydrolysis of alkoxides in a humid environment speeds up the carbonation process, increases the CaCO_3 yield, and favors the formation of vaterite. It seems that these alkoxides are poorly crystalline or amorphous, since these were undetectable under XRD. The yield depends on the reactivity of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ particles (surface area and lattice defects) and exposure time to the alcohol. According to these authors, the contact of particles with alcohol (e.g., during storage of dispersions) results in the replacement of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ by calcium alkoxides. So, in freshly made 2-propanol dispersions, the amount of newly formed calcium alkoxides should be minimal, and after deposition of the particles, carbonation takes place at a slower rate compared to long contact periods (e.g., storage ≥ 2 months) where a fast and high-yield carbonation is produced. In our case, we used the same product of nanoparticles dispersed in 2-propanol with more than 2-month storage, and hence, we can compare the differences produced in the three exposure environments. The high humidity together with the extra alcohol (ethanol) and CO_2 supplied by the yeast fermentation to reach saturation could explain the most

rapid carbonation yield in the yeast system. The appearance of vaterite at 21 days in the closed environment and from 7 days in the yeast system (with more amount of alcohol), and the signs of amorphization (by the presence of ACC and alkoxides) observed in the XRD patterns of the three environments indicate when the maximum reactions rates take place. Calcium alkoxides have been used for consolidation of carbonate rocks, and their reactions with atmosphere produce CaCO_3 where vaterite/calcite ratios generated from isopropyl alcohol (2-propanol) solution were found to considerably vary with alkoxide precursors (Ossola et al., 2012). Some alkoxide compounds after atmospheric exposure give different crystallographic results, ranging from amorphous deposits to crystalline systems with vaterite only, vaterite– calcite mixtures, vaterite–portlandite mixtures, without great reproducibility. These together with alkoxides reactions are time-dependent, and partially explain why studies carried out by different authors using similar environmental conditions do not obtain the same mineralogical phases when the nanoparticles are exposed to the atmospheric environment, since besides the type of alkoxide precursor and storage time, there are several environmental variables that influence the final precipitated product.

From the DTA-TG-dTG graphs (Figs. 41, 42, 43), it can be inferred that carbonation degree from $\text{Ca}(\text{OH})_2$ nanoparticles (CaCO_3 yield, from the relative amount of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ versus CaCO_3) increases with the rise of RH and CO_2 concentration of the environment. After 28 days exposure, a relative rate of 85% $\text{Ca}(\text{OH})_2$ and 15% CaCO_3 is reached at laboratory conditions, whereas almost total carbonation is achieved under the closed environment, with a relative rate of 5% $\text{Ca}(\text{OH})_2$ and 95% CaCO_3 , and a total carbonation, 100% CaCO_3 yield, is reached under the yeast fermentation system. In the three environments, the thermal dihydroxylation reaction of portlandite at 28 days takes place at lower temperature ranges (between 307 and 450°C) compared to the decomposition at 7 days of exposure (between 350 and 519°C). The decarboxylation temperatures of calcite (with maximum endothermic peaks between 648 and 733°C) are also lower than those usually reported (between 800 and 900°C). This can be related with the size of the nanocrystals produced by thermal decomposition earlier compared to larger crystal sizes. The DTA endothermic peak around 100°C is due to hygroscopic water (i.e., physically adsorbed water), whereas the dTG peak appearing at about 250°C can be attributed to bound water or to hydrated interlayer cations (Moropoulou et al., 1995), since at around 241°C, the transformation of ACC into CaCO_3 takes place (Cizer et al., 2012). The thermal decomposition associated with dehydroxylation of portlandite might be influenced by polymorphic CaCO_3 phase transitions. The phase transformation of vaterite into calcite can takes place a maximum reaction rate ca. 457°C, whereas transformation of aragonite into calcite can occur ca. at 430°C (Perić et al., 1996). After 28 days in the closed system, portlandite was identified under XRD, and an endothermic peak with a mass loss of 5% was also detected under DTA-TG. In the yeast system, no portlandite was identified under XRD and no endothermic effect by dehydroxylation was found under DTA. The slight 2% mass loss detected by TG might correspond to the loss of occluded water contained in mineral aragonite due to the aragonite–calcite phase transition (Perić et al., 1996). Therefore, the decarboxylation in this case corresponds to 100% CaCO_3 decomposition and 100% CaCO_3 yield in the samples exposed to the yeast fermentation system after 28 days, due to the combination of CO_2 , high humidity, and more amount of alcohol in the environment, that speed up the carbonation reactions.

- Characterization of stone specimens

Blank stone specimens

The physical properties of blank specimens from both types of stones were firstly characterized in order to compare the results between stone specimens with no nanoparticles (Table 20) and specimens consolidated with the nanoparticles at a concentration of 5 and 25 g/l and exposed to the three environmental conditions. The surface of Lecce and Bateig blank stone specimens was observed under SEM. The SEM images show a rough surface with pores of micrometric size. The mercury intrusion porosimetry curves display the pore size distribution (PSD) of both types of stones (Fig. 44). The mercury intrusion porosimetry results give a total open porosity accessible to mercury of 31 ± 5 % in Lecce stone and 19 ± 0.5 % in Bateig stone. The PSD of Lecce stone is mainly a bimodal distribution (Fig. 44a). Circa half of the amount of total porosity is bellow 1 μm (Table 20) and corresponds to pores in the range between 0.1 and 1 μm (41 ± 5 %), between 0.01 and 0.1 μm (7 ± 2 %), and ≤ 0.01 μm (1 %). The other half of the amount of pores is above 1 μm and is composed of pores in the range between

1 and 10 μm ($49\pm 2\%$) and pores $\geq 100 \mu\text{m}$ (1%), whereas PSD of Bateig stone displays a polymodal distribution (Fig. 44b) with most of the pores above 1 μm , with pores in the range between 1 and 10 μm ($58\pm 3\%$), between 10 and 100 μm ($4\pm 1\%$), and $\geq 100 \mu\text{m}$ ($4\pm 2\%$). Below 1 μm , it displays pores in the range between 0.1 and 1 μm (22%), between 0.01 and 0.1 μm (12%), and $\leq 0.01 \mu\text{m}$ (1 %).

Table 20. Physical properties of blank stone specimens of Lecce and Bateig without nanoparticles.

Physical properties	Lecce specimens	Bateig specimens
Chromatic parameters		
Lightness (L*)	78.93 \pm 4.87	76.55 \pm 1.63
a* and b* color coordinates	2.96 \pm 1.25 and 13.25 \pm 3.91	2.6 \pm 0.41 and 13.79 \pm 1.26
Chroma C*	13.64 \pm 3.88	14.04 \pm 1.31
Brightness	43.73 \pm 7.68	39.41 \pm 3.11
White index (WI)	5.98 \pm 3.82	1.79 \pm 4.94
Yellow index (YI)	22.70 \pm 6.60	24.23 \pm 2.33
Pore size distribution		
Total open porosity (%)	31 \pm 5	19 \pm 0.5
< 0.01 μm	1	1
0.01 - 0.1 μm	7 \pm 2	12
0.1 - 1 μm	41 \pm 5	22
1-10 μm	49 \pm 2	58 \pm 3
10 - 100 μm	-	4 \pm 1
>100 μm	1	4 \pm 2
Water absorption		
Apparent density (kg/m^3)	1,669 \pm 5	2,155 \pm 14
Real density (kg/m^3)	2,714 \pm 0	2,710 \pm 7
Open porosity (%)	39	21
Water saturation (%)	23	10
Capillarity absorption		
Total water absorption (g)	32	18
Capillarity coefficient $\text{g}/(\text{m}^2\text{s}^{0.5})$	98 \pm 4	41 \pm 0
Desorption coefficient $\text{g}/(\text{m}^2\text{s}^{0.5})$	24 \pm 2	15 \pm 0
Surface hardness		
HDL values	234 \pm 21	342 \pm 30
Microdrilling resistance		
Force values (N)	3.96 \pm 0.43	9.50 \pm 1.11

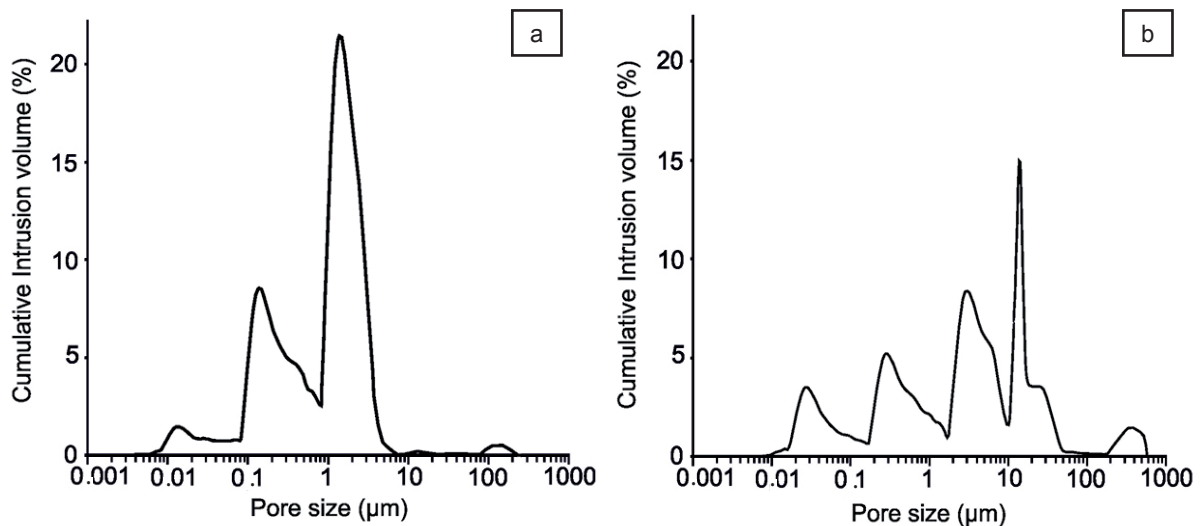


Figure 44. Pore size distribution, PSD (pore diameter), obtained with mercury intrusion porosimetry of limestone specimens. a) PSD of Lecce stone; b) PSD of Bateig stone.

Spectrophotometry results and water absorption values obtained under vacuum are also compiled in Table 20. The water absorption by capillarity and desorption of Lecce stone show a capillarity coefficient of $98\pm 4 \text{ g}/(\text{m}^2\text{s}^{0.5})$ and water desorption rate of $24\pm 2 \text{ g}/(\text{m}^2\text{s}^{0.5})$, whereas Bateig stone displays a capillarity coefficient of $41\pm 0 \text{ g}/(\text{m}^2\text{s}^{0.5})$ and water desorption rate of $15\pm 0 \text{ g}/(\text{m}^2\text{s}^{0.5})$. Lecce stone shows a higher

open porosity values and a larger amount of absorption water by capillarity, due to which absorption and desorption rates are produced at a faster rate compared to Bateig stone. The results of surface hardness measurements indicate values of 234 ± 21 HLD for Lecce blank stone specimens and much higher values of 342 ± 30 HLD for Bateig stone. Microdrilling resistance (DRMS) measurements indicate values of 3.96 ± 0.43 N for Lecce stone and three times higher force values for Bateig stone (9.50 ± 1.11 N).

Treated stone specimens exposed to ventilate laboratory room conditions

The main results from the spectrophotometry measurements show clear differences between the two product's concentration in both types of stones (Table 21). Figure 45 shows the macroscopic view of the stone surfaces after the application of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ nanoparticles at 5 and 25 g/l, together with the SEM images obtained at 1000x and 6000x magnification. The macroscopic images of the stone surfaces after the application of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ nanoparticles show a white porous crust on the face where the product was absorbed by capillarity, when the nanoparticles were applied at a concentration of 25 g/l in both types of stone (Fig. 45d, j). On the surface of Lecce (Fig. 45e) stone, a network of nano and micropores left by agglomerated flat nanocrystals with signs of amorphization can be observed, together with some totally amorphous particles that would correspond to amorphous calcium carbonate (Fig. 45f). On the surface of Bateig stone (Fig. 45k), a similar crust shows smooth areas and cracks in a network of agglomerated granular nanocrystals (Fig. 45l) that also gives rise to a network of micropores. In the case of nanoparticles applied at a concentration of 5 g/l, small spots of white deposits can be observed in the Lecce stone (Fig. 45a), and the microscopic SEM images show the nanoparticles covering the surface of the original minerals of the stone (Fig. 45b, c). In the case of Bateig stone, the macroscopic view apparently does not show white deposits (Fig. 45g). However, the nanoparticles have covered the surface of the minerals with a smooth film (Fig. 45h) of amorphous flat layers (Fig. 45i). The EDS analyses show that the chemical composition of the nanoparticles is mostly made up by calcium, as was previously studied in other research works (López-Arce et al., 2010 and 2011a). There are almost no changes on the average density, open porosity, and water saturation values. Regarding the capillarity results, there is just a slight change on the water absorption and desorption capillarity coefficients. These variations are a bit higher in the Bateig stone specimens (Table 22). All the stone specimens display changes in the surface hardness, with an increase of 5 and 8% for Lecce stone consolidated at 5 and 25 g/l, respectively. For Bateig stone, the values slightly increase 1 and 4 % when the nanoparticles were applied at a concentration of 5 g/l and 25 g/l, respectively. The DRMS results show some changes in the drilling resistance in all the stone specimens, with an increase of 19 and 11% in Lecce stone and 1 and 5% in Bateig stone (Table 22).

Table 21. Average variations (Δ) promoted on chromatic parameters (L^* , lightness; C^* , Chroma; E^* , total color; YI , yellow index; WI , white index) on the stone specimens after 28 days of consolidation with $\text{Ca}(\text{OH})_2$ nanoparticles exposed to different environments.

Environment	Specimen	ΔL^*	ΔC^*	ΔE^*	ΔYI	ΔWI	$\Delta \text{Brightness}$
Laboratory conditions	Lecce 5 g/l	4.34 ± 1.65	-0.61 ± 0.01	4.67 ± 1.77	-1.47 ± 3.31	3.81 ± 8.88	6.65 ± 4.45
	Lecce 25 g/l	15.34 ± 0.8	-13.09 ± 0.1	20.85 ± 0.6	-23.7 ± 0.03	83.32 ± 2	42.85 ± 1.85
	Bateig 5 g/l	-0.08 ± 0.65	-0.81 ± 0.28	0.95 ± 0.18	-1.27 ± 0.6	2.41 ± 1.3	0.42 ± 1.12
	Bateig 25 g/l	14.69 ± 0.1	-11.96 ± 0.44	20.29 ± 1.8	-24.03 ± 4.5	78 ± 11.7	40 ± 2.1
Closed container	Lecce 5 g/l	3.85 ± 0.85	0.15 ± 1.48	4.13 ± 0.69	-0.23 ± 2.4	0.44 ± 6.14	5.13 ± 2.65
	Lecce 25 g/l	4.27 ± 0.11	-3.73 ± 0.26	5.63 ± 0.26	-6.3 ± 0.42	15.8 ± 1.11	9.21 ± 0.42
	Bateig 5 g/l	-0.37 ± 0.27	-1.19 ± 0.91	0.32 ± 0.75	-1.76 ± 1.5	3.59 ± 2.9	0.35 ± 0.9
	Bateig 25 g/l	5.57 ± 0.3	-7.52 ± 0.81	9.36 ± 0.83	-13 ± 1.38	31.86 ± 3.7	14.78 ± 1.3
Yeast system	Lecce 5 g/l	3.11 ± 0.89	1.37 ± 0.95	3.71 ± 0.43	1.74 ± 1.58	-4.46 ± 3.79	2.96 ± 2.13
	Lecce 25 g/l	6.63 ± 1.73	-4.83 ± 1.44	8.18 ± 2.23	-8.26 ± 2.47	22.8 ± 8.12	14.38 ± 4.52
	Bateig 5 g/l	1.40 ± 0.32	-2.42 ± 0.9	2.85 ± 0.9	-13.4 ± 0.2	18.2 ± 2.8	3.84 ± 2.2
	Bateig 25 g/l	6.36 ± 2.61	-9.35 ± 1.96	11.37 ± 3	-16.3 ± 3.48	41.23 ± 12	18.14 ± 6.6

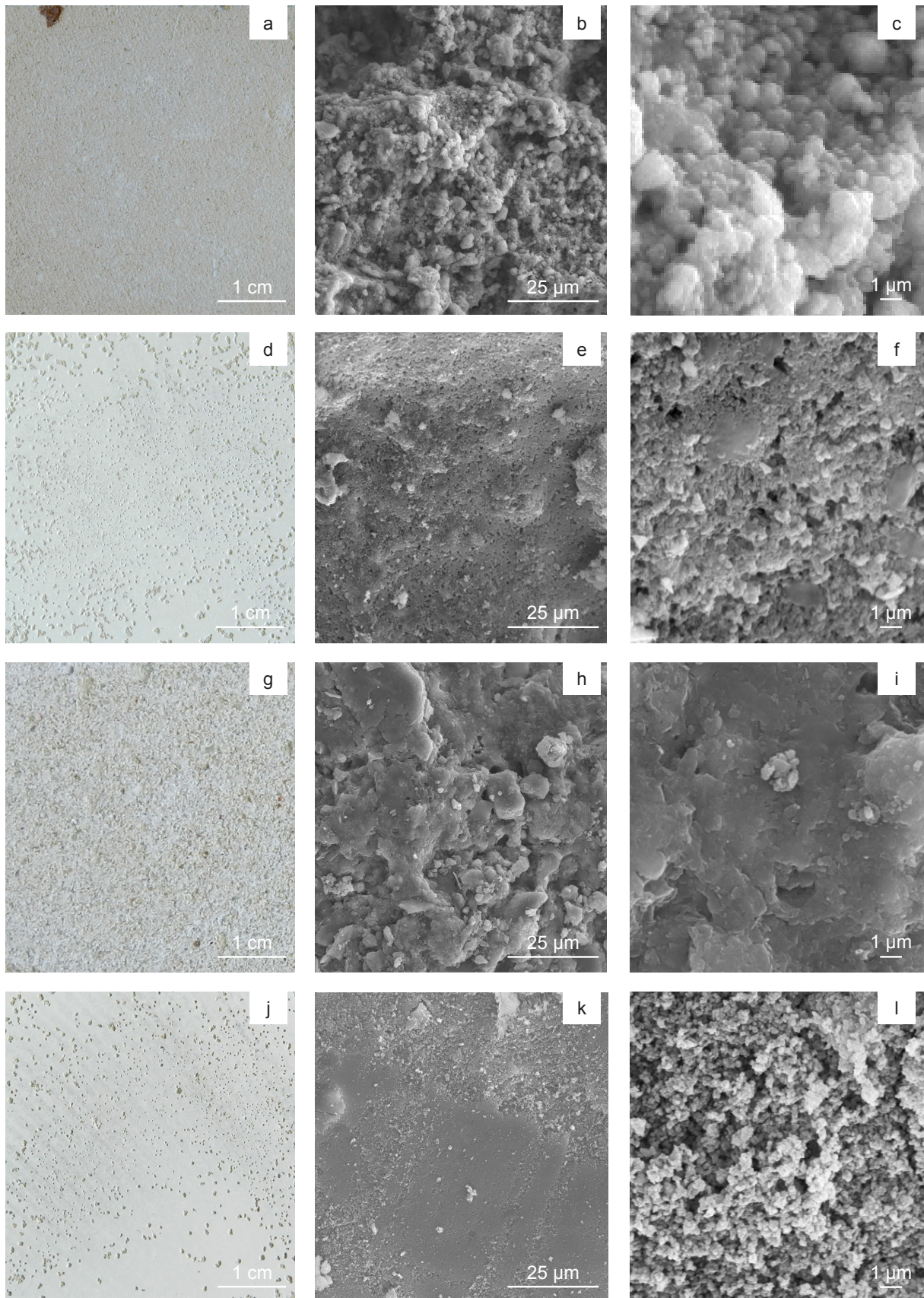


Figure 45. Limestone specimens showing the product application face (from the bottom), after 28 days of the application of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ nanoparticles at 25 g/l, exposed to ventilate laboratory room conditions ($59 \pm 11\%$ RH). a) Macroscopic view of Lecce stone with nanoparticles at 5 g/l; b) SEM image (x1000 magnification) of former sample; c) SEM image of former sample (x6000 magnification); d) Macroscopic view of Lecce stone with nanoparticles at 25 g/l; e) SEM image (x1000 magnification) of former sample; f) SEM image (x6000 magnification); g) Macroscopic view of Bateig stone at 5 g/l; h) SEM image (x1000 magnification) of former sample; i) SEM image (x6000 magnification); j) Macroscopic view of Bateig stone at 25 g/l; k) SEM image (x1000 magnification) of former sample; l) SEM image (x6000 magnification).

Table 22. Water absorption by capillarity and water desorption values and variations (Δ) of stone specimens before and after 28 days of consolidation with $\text{Ca}(\text{OH})_2$ nanoparticles.

Environment	Specimens	Total water absorption by capillarity (g)			Capillarity coefficient ($\text{g}/(\text{m}^2\text{s}^{0.5})$)			Capillarity desorption coefficient ($\text{g}/(\text{m}^2\text{s}^{0.5})$)		
		Before	After	Average Δ (%)	Before	After	Average Δ (%)	Before	After	Average Δ (%)
Laboratory conditions	Lecce 5 g/l	32	33	3.0	98 \pm 4	107 \pm 0	9	24 \pm 2	25 \pm 1	4
	Lecce 25 g/l	32	32	NC	98 \pm 4	98 \pm 0	NC	24 \pm 2	24 \pm 0	NC
	Bateig 5 g/l	18	19	5.5	41 \pm 0	38 \pm 1	-7	15 \pm 0	13 \pm 1	-13
	Bateig 25 g/l	18	19	5.5	41 \pm 0	47 \pm 1	15	15 \pm 0	13 \pm 0	-13
Closed container	Lecce 5 g/l	32	33	3.0	98 \pm 4	101 \pm 2	3	24 \pm 2	24 \pm 0	NC
	Lecce 25 g/l	32	32	NC	98 \pm 4	88 \pm 6	-10	24 \pm 2	26 \pm 2	8
	Bateig 5 g/l	18	19	5.5	41 \pm 0	43 \pm 2	5	15 \pm 0	13 \pm 0	-13
	Bateig 25 g/l	18	18	NC	41 \pm 0	43 \pm 1	5	15 \pm 0	14 \pm 1	-7
Yeast system	Lecce 5 g/l	32	33	3.0	98 \pm 4	100 \pm 3	2	24 \pm 2	25 \pm 1	4
	Lecce 25 g/l	32	32	NC	98 \pm 4	100 \pm 2	2	24 \pm 2	25 \pm 0	4
	Bateig 5 g/l	18	19	5.5	41 \pm 0	44 \pm 6	7	15 \pm 0	14 \pm 0	-7
	Bateig 25 g/l	18	18	NC	41 \pm 0	38 \pm 2	-7	15 \pm 0	14 \pm 0	-7

Treated stone specimens exposed into closed containers with high humidity

The main results from the spectrophotometry measurements show slight differences between the two products' concentrations in both types of stones (Table 21). Figure 46 shows the macroscopic view of the stone surfaces after the application of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ nanoparticles, together with their SEM images. When the nanoparticles were applied at a concentration of 5 g/l, Lecce stone shows small spots of white deposits (Fig. 46a) that cover the surface of the original minerals as an amorphous film (Fig. 46b) where flat particles can barely be distinguished (Fig. 46c). In the case of Bateig stone, the macroscopic view apparently does not show white deposits (Fig. 46g), but the nanoparticles have covered the surface of some original minerals also with a smooth film (Fig. 46h) of amorphous flat layers (Fig. 46i). When the nanoparticles were applied at a concentration of 25 g/l, the stone specimens show white crust deposits on the edges and corners of the faces where the product was absorbed by capillarity (Fig. 46d, j). In Lecce stone, the white deposits are formed by agglomerated granular nanocrystals (Fig. 46e) that give rise to a network of pores with nanometric sizes (Fig. 46f). In Bateig stone, the nanoparticles are less agglomerated, and these are covering the surface of the stone (Fig. 46k, l). The EDS analyses show that the chemical composition of the nanoparticles is mainly formed by calcium. There are almost no changes on the average density, open porosity, and water saturation values. There is just a slight change in the water absorption and desorption coefficients, and these variations are a bit higher in the Bateig stone specimens (Table 22). All the stone specimens display a change in the surface hardness, with 8 and 7% increase in Lecce stone consolidated at 5 and 25 g/l, respectively. In Bateig stone, the values barely change (3 and 5%, respectively). Both types of stone specimens show a slight increase in the drilling resistance results, with 9 and 17% increase in Lecce stone and 2 and 8% in Bateig stone (Table 23).

Table 23. Drilling resistance values (Force, N) and surface hardness (HLD) values and variations (Δ) of stone specimens after 28 days of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ nanoparticles application at a concentration of 5 and 25 g/l.

Environment	Stone	5 g/l concentration				25 g/l concentration			
		Force (N)	Δ (%)	Surface hardness (HLD)	Δ (%)	Force (N)	Δ (%)	Surface hardness (HLD)	Δ (%)
Laboratory conditions	Lecce	4.71 \pm 0.1	19	245 \pm 0	5	4.41 \pm 0.1	11	254 \pm 7	8
	Bateig	9.61 \pm 0.7	1	346 \pm 6	1	9.94 \pm 1	5	354 \pm 3	4
Closed container	Lecce	4.3 \pm 0.1	9	253 \pm 3	8	4.62 \pm 0.2	17	251 \pm 4	7
	Bateig	9.73 \pm 0.5	2	351 \pm 10	3	10.29 \pm 1	8	359 \pm 2	5
Yeast system	Lecce	4.26 \pm 0.3	8	257 \pm 13	10	4.61 \pm 0.2	16	259 \pm 7	11
	Bateig	9.93 \pm 1	5	361 \pm 15	6	10.46 \pm 1	10	368 \pm 13	8

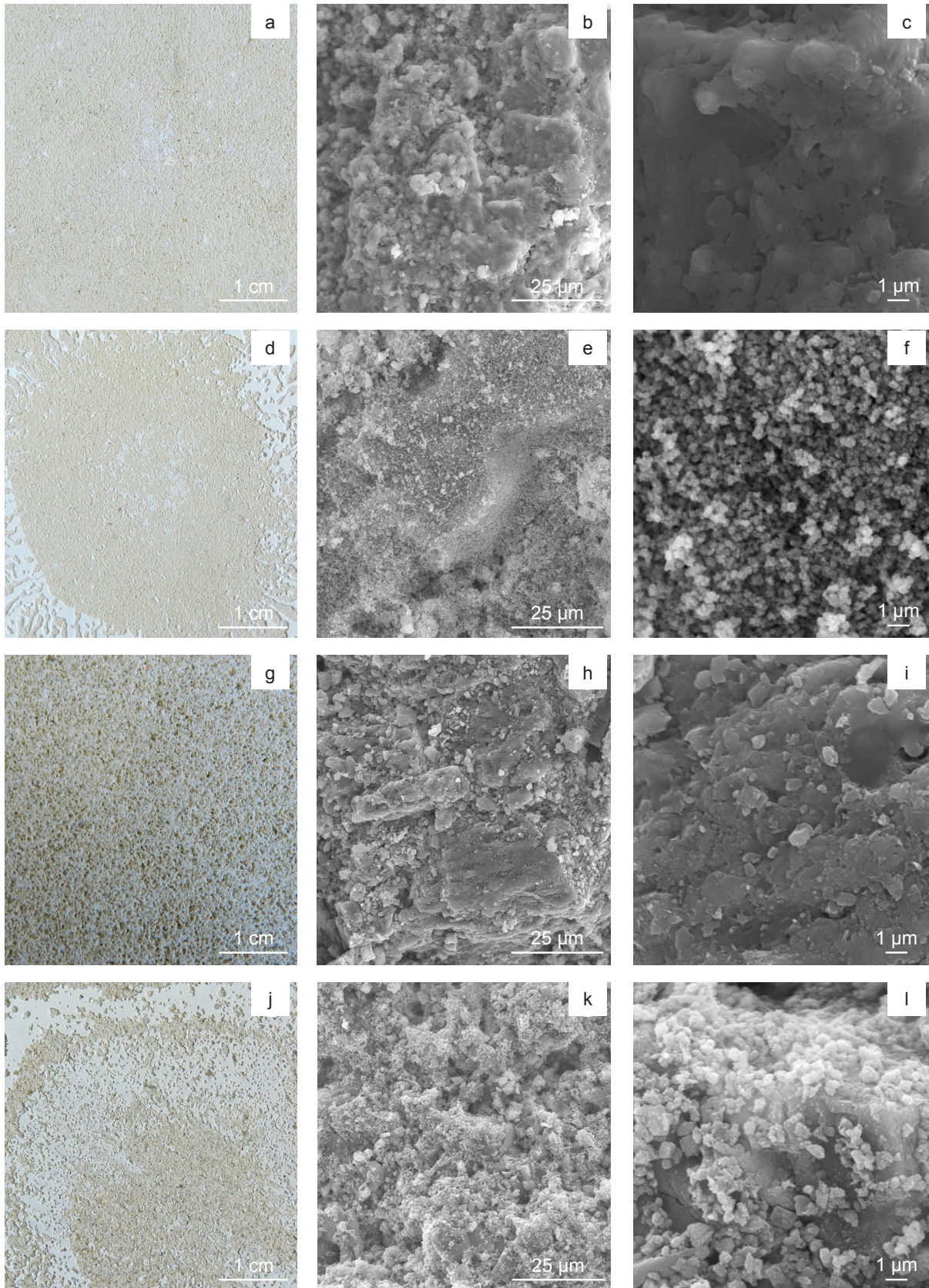


Figure 46. Limestone specimens showing the product application face (from the bottom), after 28 days of the application of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ nanoparticles exposed to a closed container with high humidity ($87 \pm 1\%$ RH). a) Macroscopic view of Lecce stone with nanoparticles at 5 g/l; b) SEM image (x1000 magnification) of former sample; c) SEM image (x6000 magnification); d) Macroscopic view of Lecce stone with nanoparticles at 25 g/l; e) SEM image (x1000 magnification) of former sample; f) SEM image (x6000 magnification); g) Macroscopic view of Bateig stone at 5 g/l; h) SEM image (x1000 magnification) of former sample; i) SEM image (x6000 magnification); j) Macroscopic view of Bateig stone at 25 g/l; k) SEM image (x1000 magnification) of former sample; l) SEM image (x6000 magnification).

Treated stone specimens exposed to a yeast system with high humidity

The main results from the spectrophotometry measurements show very slight differences between the two products' concentrations in both types of stones (Table 21). Figure 47 shows the macroscopic view of the stone surfaces after the application of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ nanoparticles, together with their SEM images. At 5 g/l Lecce stone shows very few small white spots (Fig. 47a) and the SEM images display large amounts of ACC together with nano- and microcrystals of calcium carbonate (Fig. 47b, c). In Bateig stone, the macroscopic view apparently does not show white deposits (Fig. 47g), but under SEM the surface of the stone appears covered by an amorphous film (Fig. 47h) where agglomerated flat particles can be distinguished (Fig. 47i). In general, no white deposits are observed on the surface of the stones, except on Bateig specimens that show a white glazing on the center of the face where the product was applied at 25 g/l (Fig. 47j). In this case, elongated calcium carbonate and some rhombohedra calcite microcrystals give rise to a network of micropores, together with some small areas filled with ACC (Fig. 47k, l). At this concentration, very small white spots can be observed on the surface of Lecce stone (Fig. 47d). At 25 g/l the nanoparticles have covered the surface (Fig. 47e) and calcium carbonate nano- and microcrystals (some calcite rhombohedra) can be observed together with small areas filled with ACC (Fig. 47f). The chemical composition of these nano and microcrystals shows EDS spectra composed by calcium. There are almost no changes in the average density, open porosity, and water saturation values. The water absorption and desorption coefficients of Lecce stone specimens slightly increase, whereas these variations are a bit higher in Bateig stone (Table 22). In this case, all the stone specimens display changes in the surface hardness, with 10 and 11% increase in Lecce stone consolidated at 5 and 25 g/l, respectively. In Bateig stone, these values slightly change (6 and 8% respectively). Both types of stones show an increase in the drilling resistance results, 8 and 16% in Lecce stone and 5 and 10% in Bateig stone (Table 23).

Interpretation of characterization of stone specimens

The results of color variations obtained by spectrophotometry on the surface of the treated stone specimens show clear differences in the chromatic parameters depending on the substrate, environment, and concentration of the product (Table 21). In Lecce stone specimens consolidated at 5 g/l, the chromatic differences decrease with the rise of RH and CO_2 in the environment. Lightness (ΔL^*), white index (ΔWI^*), and brightness are the parameters with the highest increase due to the white color left by the nanoparticles. It should be highlighted that the magnitude of the standard deviations produced in the chromatic variations decrease with the increase in RH and CO_2 in the environment, giving rise to more homogeneous chromatic surfaces, where the variations are produced in a similar way in the whole surface. However, in Bateig stone specimens consolidated at 5 g/l, the total color difference (ΔE^*) increases with the increase in RH and CO_2 of the environment. The differences on chromatic variations after consolidation, besides the porosity, can be explained by the fact that the application of nanoparticles produces an increase in WI, which rises with the carbonation rate, being more remarkable in Bateig stone with an original lower WI compared to Lecce stone. Due to the suitability criteria used to assess conservation treatments, the variations produced at 5 g/l would not be visually detectable by the human eye, and these would not significantly affect the colorimetric parameters of the substrate in any case, because ΔE^* is lower than 5 (NORMAL 20/85, 1996) or lower than 3 according to other authors (Benavente et al., 2003a; Delgado Rodrigues & Grossi, 2007). In the case of treated stones at a concentration of 25 g/l, the chromatic variations are greater than the suitability criteria in both type of substrates, producing detectable visually changes. Both in Lecce and Bateig stone specimens, ΔE^* is much greater in the case of the specimens exposed to the laboratory conditions. ΔE^* value decreases in the closed environment and increases again in the yeast system environment, although ΔE^* is still lower than the difference produced in the laboratory environment. In both stone types, an agglomeration of nanoparticles is produced on the surface of the substrates, giving rise to a homogeneous white crust that makes those parameters to increase (Fig. 45). In the closed environment, small agglomerations are produced, giving rise to small crusts heterogeneously distributed on the surface (Fig. 46). However, in the yeast system environment there are no crusts, just a white glazing only observed in Bateig stone at 25 g/l (Fig. 47). This effect is produced by initial bigger pores sizes and lower open porosity values compared to Lecce, giving rise to higher chromatic variations.

The SEM images (Figs. 45, 46, 47) show that the nanoparticles are aggregated and display signs of

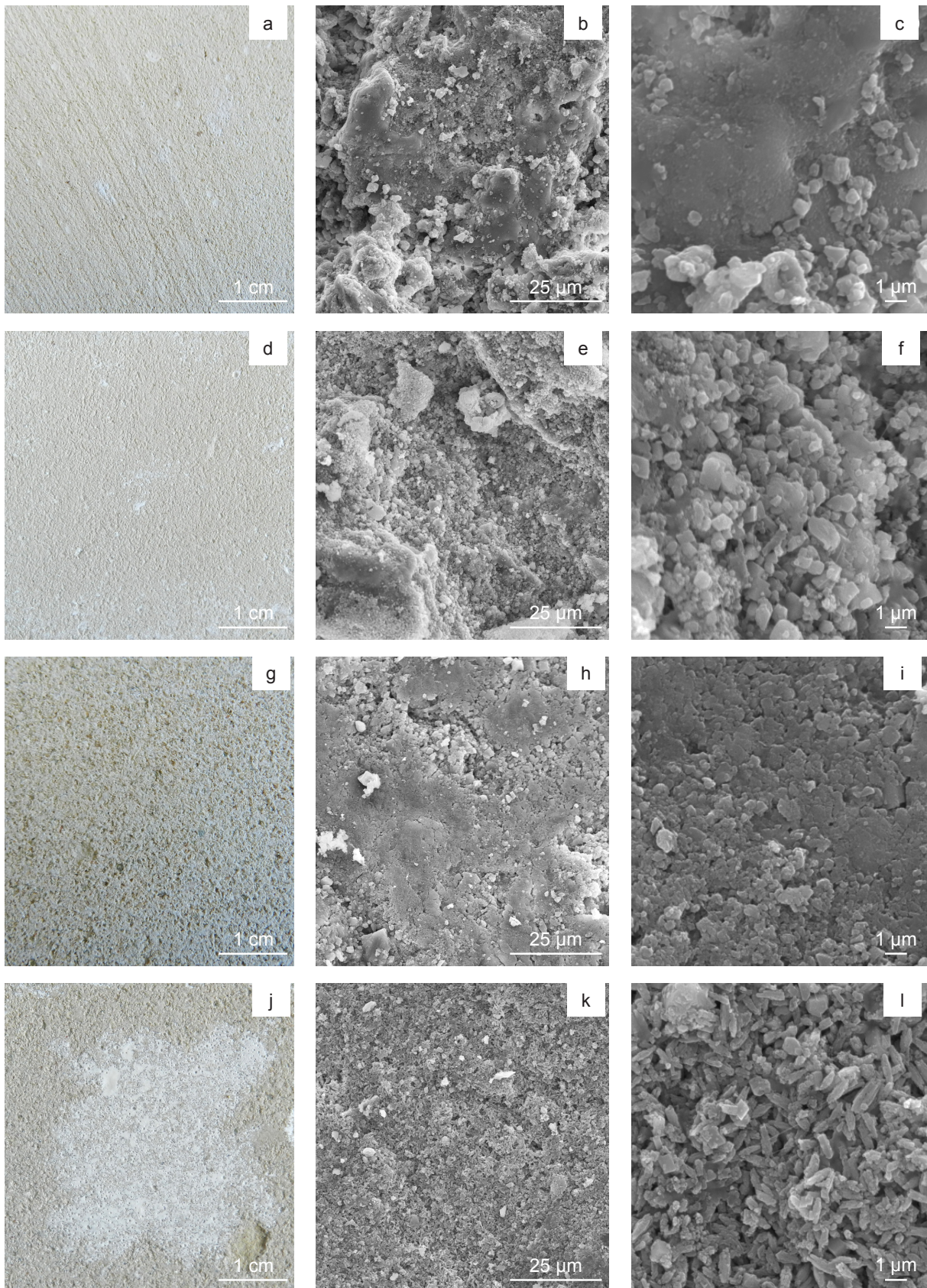


Figure 47. Limestone specimens showing the product application face (from the bottom), after 28 days of the application of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ nanoparticles exposed to a yeast fermentation system connected to a closed container with high humidity ($87 \pm 7\%$ RH). a) Macroscopic view of Lecce stone with nanoparticles at 5 g/l; b) SEM image (x1000 magnification) of former sample; c) SEM image (x6000 magnification); d) Macroscopic view of Lecce stone with nanoparticles at 25 g/l; e) SEM image (x1000 magnification) of former sample; f) SEM image (x6000 magnification); g) Macroscopic view of Bateig stone at 5 g/l; h) SEM image (x1000 magnification) of former sample; i) SEM image (x6000 magnification); j) Macroscopic view of Bateig stone at 25 g/l; k) SEM image (x1000 magnification) of former sample; l) SEM image (x6000 magnification).

amorphization. Moorehead (1986) reported that the increase in CO₂ concentration during carbonate cementation increases the rate of transformation from portlandite into calcite, showing how the carbonation of hydrated lime (Ca(OH)₂) gives rise to mostly amorphous or very poor crystalline forms of CaCO₃. This was also observed in Ca(OH)₂ nanoparticles showing ACC formation on the faces of portlandite (López-Arce et al., 2011a; Gómez-Villalba et al., 2011a; Cizer et al., 2012b). This can be seen in the SEM images, especially in the cases of nanoparticles applied at 5 g/l and exposed to the three environments, where nano and microcrystals together with large amounts of ACC are observed. Colloidal particles may undergo aggregation of plate-like Ca(OH)₂ nanoparticles ranging from 30 nm up to 200 nm that aggregate into micron-sized clusters (López-Arce et al., 2011a; Gómez-Villalba et al., 2011a; Rodríguez-Navarro et al., 2005).

The initial higher open porosity of Lecce stone (Table 20) favors a higher penetration of the product, avoiding its saturation on the surface and the agglomeration of the nanoparticles, with less white deposits left on the surface, especially in the yeast system environment. Bulk and real density values barely change in both stone types exposed to the three environments. The open porosity values slightly decrease in a similar way (3% in Lecce stone and 5% in Bateig stone) in the closed and yeast system environments, whereas no changes are produced in the laboratory environment.

These results are in agreement with previous works, both in a short (López-Arce et al., 2010) and in a longer term (López-Arce et al., 2013b), where it was demonstrated that consolidation process with Ca(OH)₂ nanoparticles improved the physical and hydric properties of limestone specimens exposed to dry and humid environments. An initial high RH and a higher and larger porosity favor the consolidation in a longer term. After consolidation, water absorption and desorption capillarity coefficients barely change (Table 22). Regarding the quantity of absorbed water in Lecce and Bateig stone specimens consolidated at 5 g/l, a 3 and 6% increase is produced in the three environments, whereas no changes are obtained at a concentration of 25 g/l, with the exception of specimens exposed to the laboratory environment (6% increase). Although the values are variable, generally higher variations in the capillarity coefficients (C) are produced in Bateig specimens, especially at 25 g/l. An increase in the C coefficient means that specimens absorb water at a faster rate. Due to the decrease in pore sizes, the suction force increases, so the higher the volume of capillary pores the higher the C coefficient (Benavente, 2006). This could be related to the generation of micropores with a diameter in the range between 0.1 and 1 µm at the expense of pores between 1 and 10 µm and between 10 and 100 µm. So, the sizes within these latter ranges are reduced by the application of nanoparticles and give rise to higher C coefficients, especially in the case of Bateig stone with higher amount of pores in these ranges (Table 20). This supposition is in agreement with the MIP data obtained in previous works before and after application of same type of nanoparticles under similar conditions in dolostone specimens (López-Arce et al., 2013b). When comparing the PSD of the blanks of both stones (Fig. 44) and the C coefficients of both stones (Table 22), the main difference can be found in the amount of pores in the range between 0.1 and 1 µm. In the case of Lecce stone, this amount is approximately double that obtained in Bateig stone for this range, as well as the C coefficient and desorption rates. Therefore, it seems that the ranges of pores that mostly influence the C coefficient are those between 0.1 and 1 µm. The results on capillary desorption rates of Lecce stone specimens after consolidation (Table 22) show a slight increase in this coefficient, i.e., increase in evaporation rate of capillarity water, which supposes lower water retention during drying. However, in Bateig specimens, the capillarity desorption rate is reduced in the three environments, independently of the product's concentration. However, as the environment has a higher humidity and CO₂ concentration, the water evaporation is sped up, from 13% decrease in the laboratory environment down to 7% decrease in the yeast system environment. Comparing the results obtained at both concentrations of nanoparticles depending on the consolidation environment, the improvement of hydric properties after consolidation (decrease in amount of absorbed water and increase in capillarity and desorption coefficients) is obtained in the yeast system environment. Nevertheless, the slight increase in the amount of absorbed water (more pronounced in Bateig stone) and the decrease in the water evaporation rate (in Bateig specimens) should be assessed. Although these are minor variations, they could have adverse effects on the durability of the stone, because the presence of water inside the rocks gives rise to a durability decrease since it can favor salt and ice crystallization processes, dissolution, adsorption of pollution particles, and biodeterioration (Bell, 2000). In a similar way to the spectrophotometry results, the decrease in standard deviation on the surface hardness values after

consolidation (Tables 20, 23) suggests a homogenization of the surface of the stone specimens and hence of the surface hardness with almost no increase in this value in the specimens exposed to the laboratory and closed environments. However, in the yeast system surface hardness increases at both concentrations of the product, and this is higher in Lecce compared to Bateig. The drilling resistance values also increase after consolidation of Lecce specimens, especially at 25 g/l. However, in Bateig specimens these values barely change. The microdrilling results can be affected by the presence of microfossils that in the case of Lecce stone provoke a higher heterogeneity of the measurements compared to Bateig stone. This latter stone shows a homogeneous drilling resistance increase with the rise of humidity and CO₂ of the environment and with the increase in the product's concentration. According to Moorehead (1996), the main factors involved in controlling the carbonation reaction are CO₂ gas concentration, moisture content, and the permeability of the substrate. From the SEM images, it can be inferred that porosity and permeability values are more favorable and prone to the penetration of these nanoparticles in the case of Lecce stone, especially when the concentration of the product is higher (25 g/l) and is exposed to the yeast system environment (Figs. 45, 46, 47). At 5 g/l both stone types apparently better absorb the product because no white deposits seem to be left over the surface of the specimens in the three environments. However, at this concentration the mechanical properties barely change in Bateig stone compared to Lecce stone. Even though the changes in the mechanical properties are higher at 25 g/l for both stone types, this increase is not directly proportional to the product's concentration, with these properties just slightly increased. Besides, the white deposits left by the nanoparticles are larger when the product is applied at 25 g/l concentration, especially in Bateig stone, because it has larger pore sizes but lower total open porosity and C coefficients compared to Lecce stone. Eventually, the appearance of these white deposits decreases from the laboratory to the closed environment, and these are almost inexistent in the yeast system environment, especially in Lecce stone. In future works, a second application at 5 g/l (two applications instead of just one) should be studied, after the carbonation of the first one (28 days later of the initial application) to know whether there is a similar increase in the mechanical properties, or even higher, that the obtained with concentration at 25 g/l but avoiding the formation of white deposits left on the surface. MIP results of Lecce stone show a higher total connected porosity and higher amount of pores with smaller pore diameters (below 1 μm, and mainly between 0.1 and 1 μm) compared to Bateig. According to all the obtained results on the different physical properties, it seems that the size of these nanoparticles (60–130 nm) better fit with the bimodal PSD of Lecce stone compared to the polymodal PSD of Bateig stone (with higher amount of pores above 1 μm). The size of this type of nanoparticles can increase from nanometer sizes (≤100 nm) up to micrometric size (2 μm) at high RH (López-Arce et al., 2011a). Besides, a higher open and more connected porosity improves the access of CO₂ and H₂O to the interior of the stone, and therefore eases the carbonation process. It is important not only to take into account the open porosity values of the substrate, but the PSD as well, since depending on the size of the initial nanoparticles and the final formed crystals, related to the environmental conditions during the crystallization process, the filling of different pore sizes can be better or worse, increasing or decreasing the consolidating/cementing efficacy of the nanoparticles. The carbonation process and the improvement in the petrophysical properties seem to be stopped (or slowed down) at low RH, whereas these processes keep going (or are speed up) in a longer term at higher RH. So, the influence of the RH of the environment during the first stage of consolidation is a key factor for the transformation of Ca(OH)₂ nanoparticles into CaCO₃ and for the improvement of petrophysical properties of the treated stones in a longer term (López-Arce et al., 2013b). Besides the high humidity, the addition of CO₂ and a source of ethanol also speed up the carbonation rate and the mechanical properties of limestone. However, accelerated ageing tests should be the next step in order to assess the durability of the stones initially exposed to these different environments.

2.3.4. Conclusions

A high humidity environment together with the CO₂ and ethanol released by yeast fermentation favors and accelerates the carbonation process of colloidal Ca(OH)₂ nanoparticles (60–130 nm) dispersed in 2-propanol. These nanoparticles are transformed into vaterite, aragonite, and calcite (CaCO₃ polymorphs), after 21 days of exposure to this system, and achieve 100% CaCO₃ yield (aragonite and calcite) after 28 days. Samples under high humidity but without the yeast system display the same mineral

phases together with portlandite after 21 days and reach relative rates of 95% CaCO_3 yield (aragonite and calcite) versus 5% Ca(OH)_2 (portlandite) after 28 days, whereas samples exposed to laboratory room conditions barely carbonate, displaying almost the total amount of initial portlandite nanoparticles, with relative rates of 85% Ca(OH)_2 (portlandite) vs. 15% CaCO_3 yield (calcite) after 28 days. In the three environments, all the limestone specimens consolidated with these nanoparticles show an increase in the drilling resistance and surface hardness values with variable results in the capillarity absorption and desorption coefficients, especially when the nanoparticles were applied at a concentration of 25 g/l. Besides, at this concentration white crusts and glazing are left by the nanoparticles on the surface of the stones, composed of a mixture of amorphous, nano- and microcrystals of CaCO_3 . The largest increase in these mechanical properties, with slight rise in the capillarity absorption and desorption coefficients and with lesser stone color changes (with total color differences lower than the established for stone conservation treatments), is produced at a concentration of 5 g/l, in the yeast system environment and especially in stone specimens initially with bimodal pore size distributions (PSD), more amounts of pores in the range between 0.1 and 1 μm diameters, higher open porosity values, and faster capillary coefficients compared to Bateig stone with a polymodal PSD and more amount of pores above 1 μm . In both types of stone, density and open porosity values barely change.

This research shows the importance of controlling the environmental conditions during the phase transformations of these nanoparticles used as cementing materials and during their application as a consolidating product, both in laboratory and in the field. A simple, inexpensive and reliable method that can be easily applied in the laboratory and onsite, based on water and a yeast–sugar solution to create a microclimate saturated on high humidity, CO_2 and ethanol released to speed up carbonation of Ca(OH)_2 nanoparticles, is presented to improve the mechanical properties of decayed limestone frequently used in archaeological and architectural heritage.

2.4. Silica nanoparticles (SiO_2): Influence of relative humidity in stone consolidation

Scientific production

- Indexed journal article

Zornoza-Indart, A., & Lopez-Arce, P. (2016). Silica nanoparticles (SiO_2): Influence of relative humidity in stone consolidation. *Journal of Cultural Heritage*, 18, 258-270.

Summary

The influence of relative humidity (RH) has been determined in SiO_2 colloidal nanoparticles, to study their efficacy as a consolidating product by means of the physical changes in the hydric and mechanical properties produced in a siliceous-carbonate stone from a historic building (XVI century) with signs of degradation. Therefore, diverse analytical techniques have been used for the product characterization (TEM-EDS, ESEM-EDS, XRD, DTA-TG, spectrophotometry) together with micro-destructive (SEM, microdrilling resistance) and non-destructive petrophysical tests (hydric tests, ultrasonic velocity, adhesion and microhardness tests) for the characterization of the stone.

The precursor water colloidal nanosilica, when is initially exposed to high RH environments, forms agglomerated spherical nanoparticles of amorphous silica, that holds a higher amount of adsorbed water and lower amount of silanol groups on the surface, compared to samples exposed to lower RH. This final product behaves in a similar way than a silica gel, when is exposed once again to lower and higher RH, as a reversible hydration-dehydration process of adsorbed water. Related to the efficacy as a consolidant, the results show differences both, in surface changes, decreasing the amount of released material from the substrate and increasing its surface hardness, as in the interior of the porous structure, increasing absorption and desorption water capillarity rates, ultrasonic velocities and drilling resistance, showing high efficiency and less adverse aspects at lower RH. However, this effect and the possible decay caused by repeated cycles of hydration-dehydration of the silica gel inside the porous of the stone should be assessed in order to determine its durability.

2.4.1. Objectives

The goal of this research is to determine the influence of relative humidity in aqueous solutions of colloidal silica (SiO_2) nanoparticles and to study their efficacy as a consolidating product, by means of the physical changes, hydric and mechanical properties, produced in a siliceous-carbonate stone substrate from an historic building with signs of degradation. For this purpose, advanced analytical techniques are used in the characterization of the product, and non-destructive or micro-destructive petrophysical tests for the stone characterization, determining so, the behavior of nanosilica and the most suitable environmental conditions of application.

2.4.2. Experimental desing

- Materials and sample preparation

SiO_2 nanoparticles

Nano Estel, is an aqueous colloidal dispersion of silicon dioxide with nano-metric dimensions, ca. 10-20 nm, lower than the acrylic micro-emulsions (40-50 nm) and the alcoholic dispersions of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ nanoparticles (between 60 and 130 nm). According to the technical datasheet, this is presented as a consolidating product for siliceous rocks, as an inert binder of mortars and renders, and as affixer of powdering pigments in wall paintings by the silica gel formed as a final product (similar to that obtained by ethyl silicates reactions) once the water is evaporated. It can be used under conditions where ethyl silicate is not convenient, i.e. situations with little time available, or in the presence of high humidity values, free water or damp surfaces (C.T.S). For the characterization analyses, this was diluted in deionized water down to 5 g/l and then exposed in 4 containers, used as climatic chambers, at different relative humidity (RH) conditions (20 ml in each chamber) during 15 and 30 days. A concentration of 5 g/l was used in order to be compared with other current innovative commercial consolidating

products based on nanoparticles, such as Nanorestore®, which is based on $\text{Ca}(\text{OH})_2$ nanoparticles dispersed in 2-propanol. Furthermore, a low concentration allows an easier characterization of the product by means of transmission electron microscopy (TEM), since higher concentrations give rise to an agglomeration of the nanoparticles that makes difficult to measure the size and inter particles distances of the nanoparticles obtained from the TEM images. To control and keep constant RH in the chambers, water and the RH in the equilibrium (RH_{eq}) of different saturated salt solutions was used (all at 20°C): to simulate a dry environment (33.07%, using MgCl_2), half humid environment (69.90% using KI), humid environment (75.47% using NaCl) and very humid environment (100% using H_2O). To avoid condensation and to make easier the evaporation of the solution small holes were done in the cover of the climatic chambers. Environmental control devices, i-buttons® model DS1923-F5 were introduced in each chamber and placed in the laboratory room to measure T and RH during the 30 days experiment, using the software OneWireViewer version 3.04. The final RH values obtained in each chamber at 20°C, were: (i) dry environment (45±5%); (ii) half humid (65±10%); (iii) humid (80±3%), and (iv) very humid environment (95±4%).

Stone specimens

Additionally, this product was applied as a consolidation treatment of sedimentary rocks, with siliceous and carbonate composition, broadly used in historic monuments from the Mediterranean Basin, with the aim of give them cohesion back and slow down weathering. Cubic specimens (5x5x5 cm) from detached and decayed calcarenite ashlar from the Spanish Fort of Bizerta, Tunisia (XVI century) were used to carry out the laboratory work.

Two exposure environments, dry RH (achieving 40±2% by MgCl_2) and very humid RH ((95±2% by H_2O) were selected to consolidate the stone samples during 30 days, and to determine so the influence of environmental conditions in the efficacy of the consolidation process. Following the technical data sheet from the manufacturer, the product was diluted one time in order to obtain a concentration of 150 g/l (15% dry residue). The amount of product necessary to consolidate each specimen was calculated by means of the total amount of water absorbed at atmospheric pressure (37±2 ml), deciding to finally applied 40 ml of product by brush.

- Analytical Techniques and Experimental Procedure

SiO₂ nanoparticles analyses

The characterization of the SiO_2 nanoparticles has been studied after 15 and 30 days exposure to the different environmental conditions, by Transmission Electron Microscopy (TEM) with Energy dispersive x-ray spectroscopy (EDS) to study the crystallinity and the shape, size and composition of the nanoparticles, as starting solution and after environmental exposure. Environmental Scanning Electron microscopy (ESEM) with EDS, was used to observe the morphology of the final products at low vacuum, whereas a conventional Scanning Electron microscope (SEM) with EDS, was used to study the morphology of the surface of fragments taken from blank stone samples and stone specimens after the application of SiO_2 nanoparticles. X-ray Diffraction (XRD) was used to identify the mineralogy of the product after water solution evaporation and Differential Thermal Analyses and Thermogravimetry (DTA-TG) was applied in order to study the type of reactions during thermal treatment and to quantify adsorbed H_2O , and -OH groups, in the samples exposed to each environment. Spectrophotometry was used to measure the chromatic parameters on the obtained final product. Also, the obtained residue in each environment was weighted after water solution evaporation.

TEM analyses and their corresponding saedp (selected area electron diffraction patterns) were carried out with a JEOL JEM-2100 operated at 200 KV with electron diffraction mode and EDS (OXFORD INCA) Link devices used for the structural and chemical composition control; samples were disposed on a carbon coated copper grid with 3 mm of diameter. UTHSCSA Image Tool V3 software was used to perform particle and pore size measurements on the TEM images.

ESEM was performed with a Quanta 200 FEI microscope with EDS (model 7509 Oxford Instrument Analytical, UK). SEM analyses were carried out with a JEOL JSM 6400, with conditions 0.2–40 kV accelerating voltage, 6×10^{-1} A current, 10^{-5} Torr vacuum, 35 A resolution, 8 mm and 35 kV working distance and 20 kV accelerating voltage for image acquisition on gold sputtered samples.

XRD were performed on silicon sample holders in a PHILIPS PW 1752 powder diffractometer with CuK α

radiation. XRD patterns were obtained by step scanning from 2° to $68^\circ 2\theta$ with a scan step size of 0.02° and $2^\circ/\text{min}$ in a continuous mode. The working conditions were 40 kV and 30 mA.

DTA-TG was performed using a SDT Q600, TA Instruments analyzer, which worked in air atmosphere, at a heating rate of $10^\circ\text{C}/\text{min}$ over a range of $20\text{-}1000^\circ\text{C}$. Approximately, 10 mg of sample was used for the analyses. The total mass loss (%) during the thermal decomposition of the samples has been registered by the TG analyses TG. The first derivative of the TG data (dTG curve) indicates the starting and ending temperatures of mass loss (%) during the TG analysis. DTA curves indicate the range of temperatures and maximum rates where endothermic and exothermic reactions take place. Spectrophotometry was performed with a spectrophotometer MINOLTA CM-700d using the CieLab color space; Standard illuminant was D65 and observer angle, 10° . The measured parameters were L^* , which accounts for luminosity, a^* and b^* coordinates (a^* being the red-green parameter and b^* the blue-yellow), total chrome difference ΔC^* provided as a result of the formula $\Delta C^* = (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2)^{1/2}$, total color difference ΔE^* provided as a result of the formula $\Delta E^* = ((\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2)^{1/2}$, WI for white index measured according to ASTM E313-73 (ASTM, 1993), brightness measured according to ISO 2470-2 (ISO, 1999) and reflectance.

Stone samples analyses and testing

The stone specimens exposed to dry and very humid environment were also analyzed with several techniques before and after 30 days of the applied treatment.

Scanning electron microscopy (SEM) was used to observe the surface morphology of stone samples, and the color changes were measured by spectrophotometry. In addition to the parameters measured in the product isolated, YI for yellow index was measured according to ASTM E313-73 (ASTM, 1993). Water absorption under vacuum was performed to determine changes on apparent density (kg/m^3), real density (kg/m^3), open porosity (%) and to quantify the amount of water absorbed by the specimens once they reach saturation (%) as described in standard test UNE-EN 1936 (Aenor, 2007).

Water absorption by capillarity and water desorption was carried out to calculate the capillary coefficients through the stone according to the standard test UNE-EN 15801 using $\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{s}^{1/2})$ instead of $\text{kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{s}^{1/2})$ (Aenor, 2010).

Propagation of ultrasonic velocity was measured to indirectly evaluate the mechanical properties in a non-destructive way, related to density and porosity changes by the distribution of the consolidating product through the stone. P wave propagation time was measured to a precision of $0.1 \mu\text{s}$ with a PUNDIT CNS Electronics instrument. The frequency of the transducers with diameter of the flat contact area of 50 mm was 54 MHz. Measurements were taken in direct transmission/reception mode, across opposite parallel sides of the cubic specimens in the three spatial directions, according to standard test UNE-EN 14579 (Aenor, 2005).

Adhesion test was carried out on the surface of the stone samples to study the decrease of released material with transparent double-side adhesion tape (Tesa®), 1.5 cm wide x 5 cm long, 2 zones for sample (10 sequence in each one) and 90 seconds per each sequence (Drdácký et al., 2012).

Surface microhardness was measured by means of a metal hardness tester Equotip 3 (Proceq), standardized according to the standard test ASTM A956-12 (ASTM, 2006). An impact device "D" was used to obtain HLD values with a range of measurements between 1-999 HLD, accuracy $\pm 4 \text{ HL}$ (0.5% at 800 HL), with impact energy of $11.5 \text{ N}/\text{mm}^2$ and with automatic correction for impact direction. Ten measures were performed on each specimen, over the nanoparticles absorption face.

Drilling resistance analyses were carried out with a drilling Resistance Measurement System, DRMS Cordless by Sint Technology (Italy). The drilling conditions were $15 \text{ mm}/\text{min}$ penetration speed and 200 rpm rotation speed up to 25 mm penetration depth.

2.4.3. Results and discussion

- SiO_2 nanoparticles characterization

Macroscopic view and weight of final product

The morphological characteristics of the final product depending on the RH of the exposure environment can be observed in Figure 48a-d. At the most humid environment, the product is apparently more homogeneous (Fig. 48d), less cracked and with less fissures compared to the one obtained at lower RH, where the product is broken in filaments (Fig. 48a). Table 24 shows the amount of product obtained in

the different exposure environments from 20 ml of the colloidal aqueous solution after the evaporation. This quantity is higher with the increase of RH, which might be due to a slower evaporation rate of the solution and a higher degree of hydration that make the weight of the solid residue to increase.

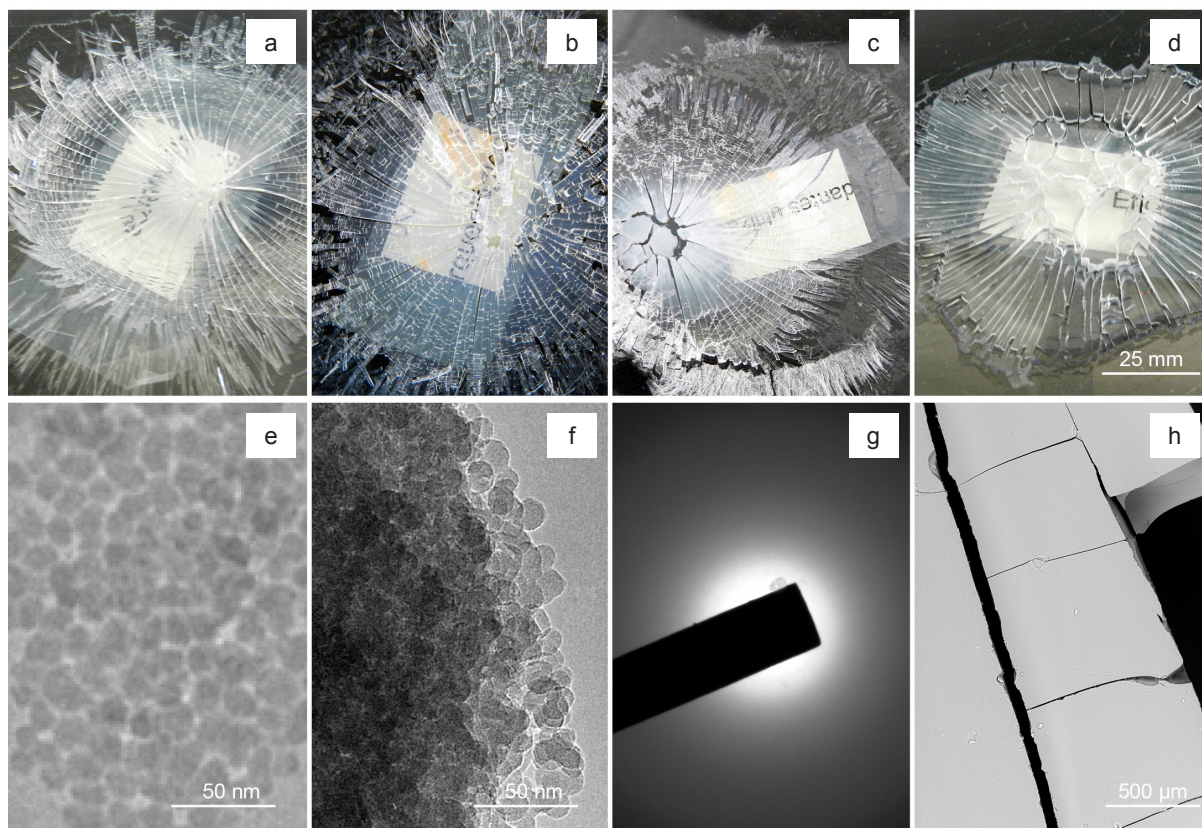


Figure 48. Silica nanoparticles after 1 month exposure to different RH environments. a-d) Macro images of silica nanoparticles exposed to $45\pm5\%$, $65\pm10\%$, $80\pm3\%$ and $95\pm4\%$ RH; e) TEM image in bright field mode of the starting precursor colloidal solution of silica nanoparticles; f) TEM image in bright field mode of silica nanoparticles exposed to $95\pm4\%$ RH; g) Selected area electron diffraction pattern (saedp) obtained from the same image; h) ESEM image of nanosilica exposed to $80\pm3\%$ RH after 15 days.

Table 24. Weight of final product obtained from 20 ml of nanosilica colloidal water solution exposed to different relative humidities (RH) conditions.

RH conditions	Obtained residue (g)
Dry ($45\pm5\%$)	1.1319
Half humid ($65\pm10\%$)	1.3365
Humid ($80\pm3\%$)	1.4075
Very humid ($95\pm4\%$)	1.4383

Transmission Electron Microscopy (TEM) with energy dispersive x-ray spectroscopy (EDS)

The TEM images obtained in bright field mode, from the starting precursor colloidal solution show clusters of quite spherical nanoparticles with an average diameter of 10.07 ± 1.25 nm and inter-particle distances of 1.99 ± 0.40 nm (Fig. 48e). After 30 days exposure to very humid environment ($95\pm2\%$ RH), the spherical nanoparticles display an average diameter of 11.28 ± 1.53 nm with inter-particle distances of 1.46 ± 0.31 nm (Fig. 48f). The nanoparticles are agglomerated and slightly deformed, showing an increase in their diameters and a decrease in the inter-particle porosity, close to 1 nm. The tendency to aggregate of SiO_2 nanoparticles has also been observed by Fe_SEM inspection carried out by other authors (Musi et al., 2011). The saedp (selected area electron diffraction pattern) shows that these silica nanoparticles are amorphous, since the electron diffraction shows an amorphous halo instead of a crystalline structure pattern (Fig. 48g). The EDS analyses of these silica nanoparticles confirmed the only presence of silicon (Si) in their composition.

Environmental scanning electron microscopy (ESEM) with energy dispersive x-ray spectroscopy (EDS)

The ESEM images taken from small fragments of these silica nanoparticles exposed to RH environments (i) $45\pm 5\%$, (ii) $65\pm 10\%$ and (iii) $80\pm 3\%$ after 15 days, show a smooth surface morphology with some cracks, that are thicker in samples exposed to higher humidity (Fig. 48h), compared to samples exposed to lower RH. These cracks are also visible with the naked eye at all the exposed environments (Fig. 48a-48d). The final product displays the cracks perpendicular to a radial lamination, and these are present at higher amount (although are thinner when observed under ESEM) with the decrease of RH on the environment. The cracking of organosilicic consolidating products is one of the most adverse effect of its use and ageing. The cracking is produced because during the drying process, the gel supports the capillary pressure and if this pressure is high, the gel network fractures. The most innovative solution in the field (Pinho et al., 2013; Mosquera et al., 2008a) is the addition of a novel surfactant (which creates a mesoporous gel) used as a template to create a nanomaterial which forms a crack-free gel in the pores of the treated stone. In our case, it seems that the surface tension and the capillary pressures are higher when the silica nanoparticles dispersed in water are exposed to lower RH environments, where there is a lower amount of water vapor, and the final product is lesser agglomerated and has lower thickness, giving rise to a higher amount of cracking compared to higher RH which amount of crack decreases with the increase of RH.

X-Ray Diffraction analyses (XRD)

A zero diffraction plate made of silicon (Si) single crystal cut at special orientation, was used as a sample holder to avoid background noise from 20° to 120° 2θ during the XRD analysis of the silica nanoparticles. Figure 49a shows the XRD patterns obtained from the nanosilica exposed during 15 days to the: (i) dry ($45\pm 5\%$), (ii) half humid ($65\pm 10\%$) and (iii) humid ($80\pm 3\%$) RH environments. A background hump typical of high content of amorphous phase can be observed between 18° and 28° 2θ (Fig.49a) in the three environments. This region match with the diffractogram of Opal-A (hydrated silica polymorph), considered as a highly disordered near amorphous silica polymorph and includes precious opal, all bio-genitally precipitated opal and geysertities. When analyzed by x-ray diffraction it produces a single diffuse humped band centered at approximately 4.1\AA (Iller, 1955; Crerar et al., 1981). This hump was observed as well in the XRD analysis of colloidal silica used as a precursor for the hydrothermal synthesis of nanocrystalline low temperature silica polymorphs (Schäfer et al., 2006), and also recorded one broadened XRD peak for amorphous silica centered at a 2θ value close to our measurement (Musi et al., 2011). From this XRD and the previous analyses with TEM, saedp, EDS, ESEM we know that the silica nanoparticles from the colloidal precursor solution give raise to amorphous silica at all the RH exposure environments.

Differential thermal analyses and thermogravimetry (DTA-TG)

The DTA-TG results obtained in the analyses of nano-silica samples exposed during 15 days to RH environments (i) $45\pm 5\%$, (ii) $65\pm 10\%$ and (iii) $80\pm 3\%$ are compiled in Table 25. Figure 49b-d show the DTA, TG and dTG curves for each analyzed sample from 20° up to 800°C . Our DTA curves of the samples exposed to the three environments, show two endothermic reactions with temperature maximum endothermic peaks at $52\pm 5^\circ\text{C}$ for dehydration, and $562\pm 31^\circ\text{C}$ for dehydroxylation reaction. The TG-dTG results show that the reaction of removal of all physical adsorbed water finishes at 100° (for samples initially exposed to lower RH) and 120°C (for samples exposed at higher HR). However, due to the presence of nanometric pores in these samples this temperature can be extended up to 180°C , as can be seen at the end of the endothermic peaks from the DTA curves (Fig. 49). According to Young (1958), the dehydroxylation of surface OH groups begins at 180°C , while the threshold temperature corresponding to the completion of dehydration and the beginning of dehydroxylation was found to be $190\pm 10^\circ\text{C}$ by Grivtsov et al. (1988). For this reason, we finally have established this limit in 200°C , according as well to Madathingal & Wunder (2011). The mass loss (%) from TG data can be divided in two parts, the first one correspond to the dehydration of surface adsorbed water (H_2O) from 20 up to 200°C (free water), while the second one corresponds to water loss by dehydroxylation (OH^-) from silanol (SiOH) condensation (structural water) from 200 up to 800°C .

The TG-dTG results indicate that there is an increase of total mass loss related to an increase of RH of

the exposure environment (Table 25). The ratio $\text{H}_2\text{O}:\text{OH}$, obtained from the mass loss by dehydration and the mass loss by dehydroxilation, increases from the lower to the higher RH environment. As moisture is raised higher water content is observed and thus, water/silanol ratio is higher.

Silanol groups are one of the most common impurities in amorphous silicon dioxide ($\alpha\text{-SiO}_2$). Their presence in the network affects many of the physical properties of this material. Different types of silica are widely used as efficient adsorbents and selective absorbents, active phase carriers in catalysis, fillers for polymeric systems, adsorbents and supports for gas and liquid chromatography, thickeners for dispersion mediums, binding agents for molding materials or reinforcing fibers (Zhuravlev, 2000).

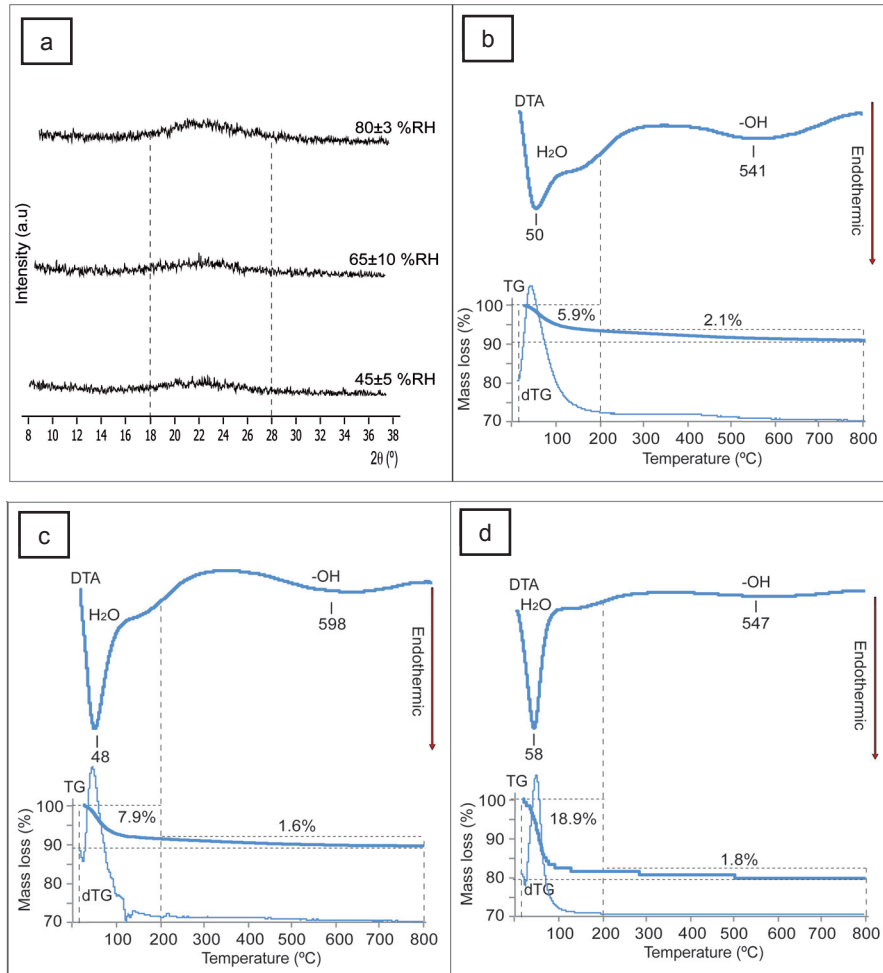


Figure 49. XRD and DTA, TGA and dTG (thermal analyses) analyses of nanosilica particles exposed to different RH environments. a) XRD patterns after 15 days exposure; b) Thermal curves of sample exposed to $45\pm 5\%$ RH; c) Thermal curves of sample exposed to $65\pm 10\%$ RH; d) Thermal curves of sample exposed to $80\pm 3\%$ RH.

Table 25. Differential thermal analyses and thermogravimetry (DTA-TG) results obtained from nano-silica samples exposed to different relative humidities (RH) environments.

Sample	RH (%)	Total mass loss (%) (20-800°C)	Mass loss (%) by dehydration (20-200°C)	Mass loss (%) by dehydroxilation (200-800°C)	$\text{H}_2\text{O}:\text{OH}$ ratio	DTA Temperature (C°) peaks for H_2O and OH
Si-1	45 ± 5	8.09	5.93	2.16	3:1	50.11 and 540.68
Si-2	65 ± 10	9.53	7.09	1.63	5:1	48.33 and 597.5
Si-3	80 ± 3	20.72	18.88	1.84	10:1	57.85 and 546.86

Spectrophotometry

Table 26 and Figure 50 shows the color changes suffered by the solid product of amorphous silica (3 mm thick), from 30 days at high RH ($95\pm 4\%$) down to dry RH ($40\pm 5\%$) during 30 minutes. It can be

observed how the product goes from no color, almost transparent, to a totally white color and significant increase in luminosity (ΔL^* 68.58), in the white index (ΔWI^* 54.07) and brightness (Δ 48.3) values. It displays a very high total color difference (ΔE^* 68.59), completely perceptible with the naked eye, and incompatible with the criteria of a consolidating treatment used in heritage restoration (Benavente et al., 2003a; Rodrigues & Grossi, 2007).

Table 26. Color variation on formed silica gel from SiO_2 nanoparticles colloidal dispersion exposed to 90% RH during 28 days and after exposure to 40% RH during 30 minutes.

Specimen	Measured condition	L^*	a^*	b^*	C^*	ΔE^*	WI	Brightness
Formed silica gel from SiO_2 nanoparticles	Humid RH	7.21	-0.12	-1.82	1.80	-	5.42	3.58
	Dry RH	75.78	1.01	-2.37	2.72	-	59.49	51.88
	Δ	68.58	1.14	-0.54	0.92	68.59	54.07	48.30

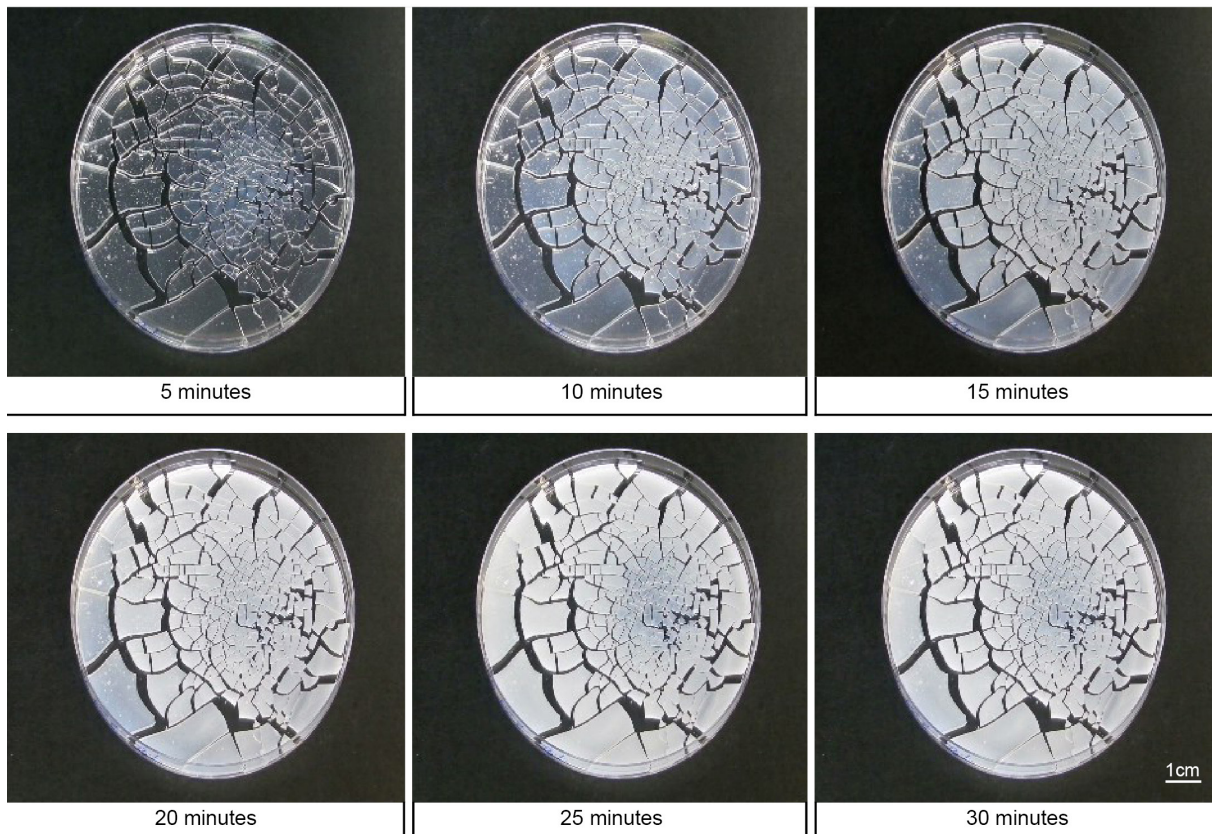


Figure 50. Color variation on formed silica gel from SiO_2 nanoparticles aqueous colloidal dispersion exposed to 90% RH during 30 days and after exposure to 40% RH during 30 minutes.

From the weights obtained for the final product exposed to high and low RH, and the DTA-TG results, commented in a previous section, it can be inferred that the color changes are caused by the dehydration of the product, transparent (in hydration state) and white (dehydrated). There is also an increase in the reflectance value (Fig. 51). This is produced in all the wavelengths of the visible spectrum, perceiving the color change from almost transparent to white color. When the product is exposed again at high RH (95±4%) and then at low RH (40±5%), this loss the white color going over to totally transparent, and then it becomes a white product again. This behavior is similar to that in silica gel used as a dessicator. This gel, which main component is also silicon dioxide, due to its high porosity and large surface area (circa 800 m^2/g) allow it to absorbed water vapor from the atmosphere. The color changes observed in this research are produced in the 4 exposure environments, but are less perceptible with the decrease of RH. It should be notice, that these chromatic variations in this study are highly visible due to the thickness of the obtained product.

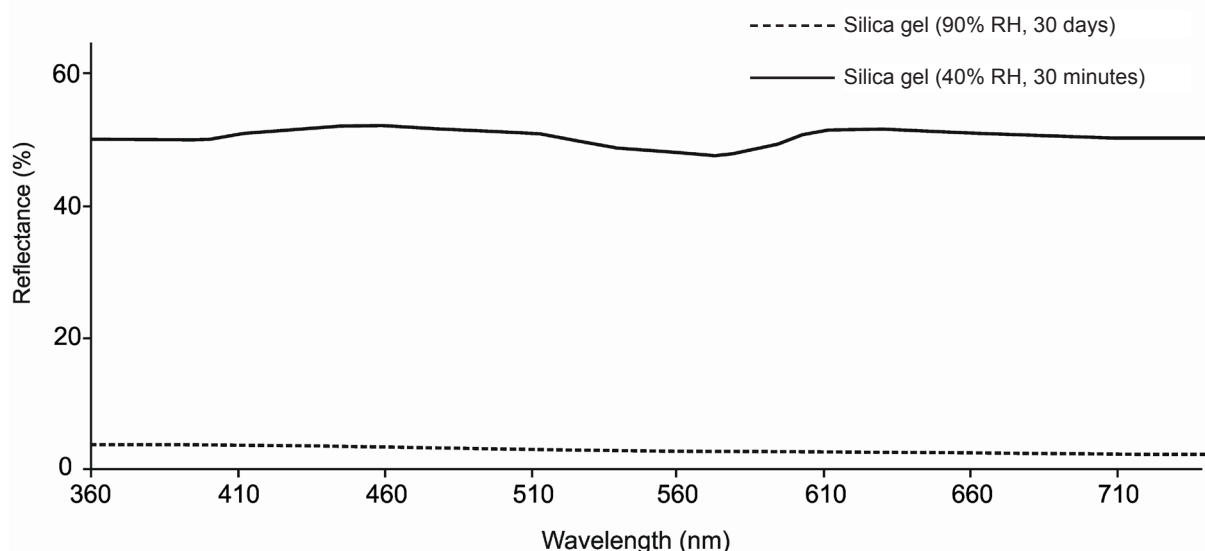


Figure 51. Reflectance of the formed silica gel from SiO_2 nanoparticles aqueous colloidal dispersion exposed to 90% RH during 30 days and after exposure to 40% RH during 30 minutes.

Set of results from product characterization

From all the obtained results TEM, saedp, EDS, ESEM; DTA-TG, spectrophotometry and visuals observations, we can say that the colloidal precursor water solution of silica nanoparticles when exposed to high RH, gives rise to a final solid product of hydrated amorphous silica that behaves in a similar way than a silica gel.

The term 'hydrated silica' is commonly applied to a family of minerals that are comprised almost entirely of $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ with water and/or hydroxyl (OH^-) either structurally bound or adsorbed on surfaces (Flörke et al., 1991). Silanol groups are formed in the surface of the silica particles, first, in the course of silica synthesis that give rise to spherical colloidal particles containing $\equiv\text{Si}-\text{OH}$ groups on the surface. Upon drying, the hydrogel yields xerogel, the final product, which retains some or all of the silanol groups on its surface. Secondly, surface OH groups can form as a result of rehydroxylation of dehydroxylated silica when it is treated with water or aqueous solutions. On the SiO_2 surface there also exist surface siloxane groups or $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$ bridges with oxygen atoms on the surface. At last, there is structurally bound water inside the silica skeleton and very fine ultramicropores, with pore diameters <1 nm, i.e. internal silanol groups (Zhuravlev, 2000). The diameter of ultramicropores is comparable with that of water molecules, and therefore only water molecules can penetrate them. This would explain the final behavior of the precursor colloidal product based on silica nanoparticles (10.07 ± 1.25 nm diameter and inter-particle distance of 1.99 ± 0.40 nm) when is initially exposed to high RH environments, forming amorphous silica of spherical nanoparticles (11.28 ± 1.53 nm diameter) with a inter-particle porosity network (circa 1 nm), observed and analyzed by TEM. These hold a higher amount of adsorbed water and lower amount of silanol groups on the surface, quantified by TG-dTG, compared to samples exposed to lower RH. TEM images obtained from the nanoparticles exposed to a high humidity environment show an agglomeration of the nanoparticles which, together with a higher water content quantified from the DTA-TG analyses results suggest that the homogeneous appearance and the lesser amount of cracks and fissures could be related to this agglomeration of the nanoparticles and the higher amount of water in the samples. This final product behaves in a similar way than a silica gel with color changes, measured by spectrophotometry, when is exposed again to lower and higher RH, as a reversible hydration-dehydration process of adsorbed water, and we can extract some similitudes from the physic-chemical model for describing the surface chemistry of amorphous silica (Zhuravlev, 2000).

This process of hydration-dehydration from the water vapor phase seems to be completely reversible when the precursor solution is exposed to high RH until the total evaporation of the water solution. However, the process is not totally reversible when the nanosilica was initially exposed to lower RH. Thermal heating to temperatures above $400-500^\circ\text{C}$ would remove silanol sites from the surface which cannot be rehydrated by water vapor and thus actually decreases the drying capacity of the silica. Former silanol sites which have been dehydrated by heating to high temperatures cannot be rehydrated

because they cannot physically adsorb water vapor to initiate the rehydration. However, if a silica surface which has been made hydrophobic to water vapor by the removal of silanol groups from the surface is exposed to bulk water, silanol sites are readily reformed (Young, 1958).

- Stone samples characterization

Scanning electron microscopy (SEM)

Figure 52 shows the SEM images obtained at 100x and 1000x magnification in samples of specimens without treatment (Fig. 52a y 52d), and treated specimens (Fig. 52b-c and 52e-f), where it can be observed how the morphological characteristics of silica gel depend on the RH of the exposure environment. In the dry environment the silica gel forms consecutive layers surrounding the mineral grains of the stone (Fig. 52b) with small silica particles (Fig. 52c). In the humid environment, the product cover and mask the grains, giving rise to a dense and smooth layer all over the surface (Fig 52e), where the accumulation of fissured and cracked product is produced in the intergranular contacts and cavities (Fig. 52f). The formation of microfissures provoked by nanosilica agglomerations has also been observed in previous works (Calia et al., 2012). As the same way than fissures observed in the gel (Fig. 48 and Fig. 50), this type of cracking differs of the cracking produced in the layers obtained with organosilicic products which tend to fracture even in smooth areas. These morphological differences could be related with a future bioreceptivity on the generated surface, because a higher amount of organisms are adhered on surfaces where the number of mooring points is higher. Therefore, the number of adhered cells could increase on smooth and hydrated surfaces being more difficult their removal. To generate micro- and nano-structured surfaces might be positive to avoid biodeterioration of the stone, whereas the creation of smooth and homogeneous surfaces could favor this process.

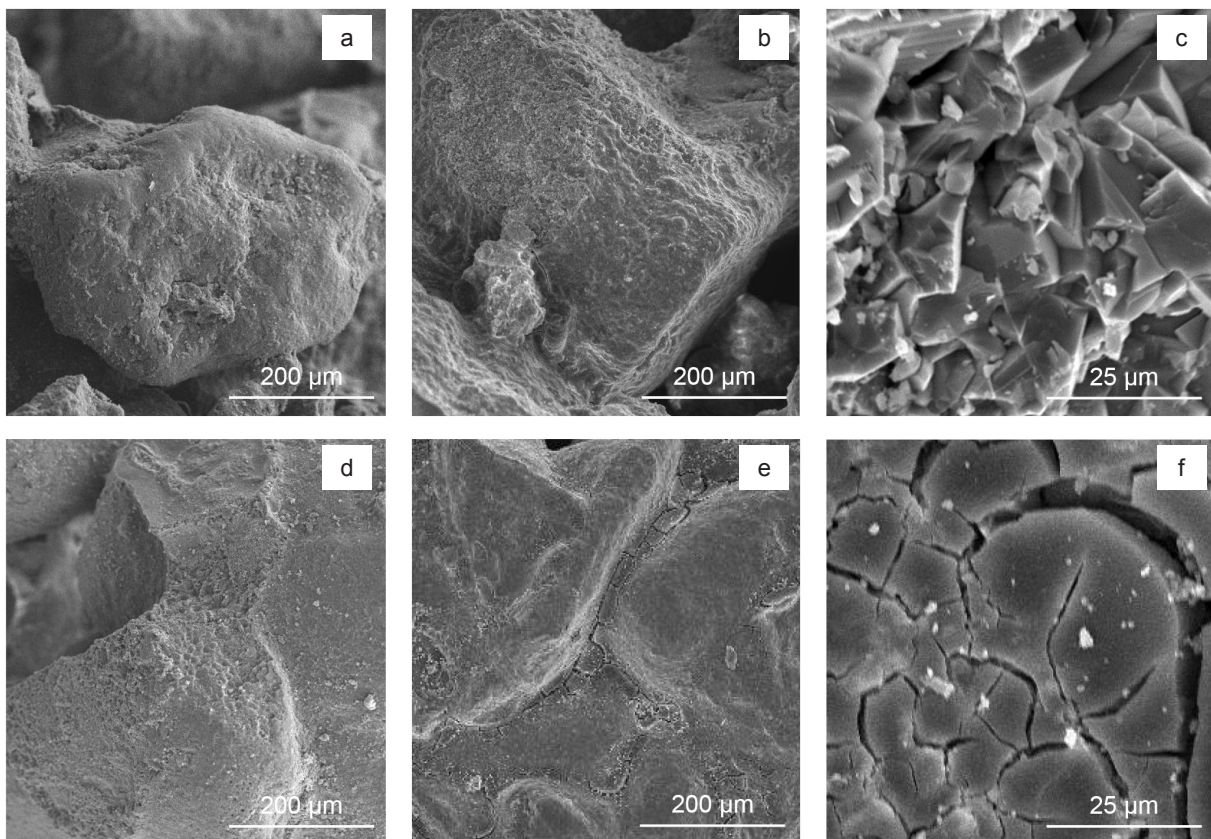


Figure 52. SEM images of stone surfaces with no treatment and after 30 days of nano SiO_2 application at different RH conditions. a) and d) Blank specimens; b) and c) Specimen treated at dry RH conditions ($40\pm 2\%$ RH); e) and f) Specimen treated at very humid conditions ($95\pm 2\%$ RH).

Spectrophotometry

Table 27 shows the color variations on the surface of the treated samples. Samples initially exposed to a dry environment do not show color changes because the chromatic parameters a^* , b^* , and C^* (chroma, saturation) slight change, whereas in those exposed to high RH slight increases in these values are

observed. In both cases, an increase in lightness (L^*) and brightness values are detected, being higher, in samples from high RH. In both exposed environments, the total color difference (ΔE^*) is lower than 3, although is higher at high RH ($2.16 \pm 0.2 \Delta E^*$) compared to low RH ($1.30 \pm 0.35 \Delta E^*$). Therefore, these variations would not be visually detected according to criteria used to assess a conservation treatment, because the difference is lower than 5 (NORMAL 20/85, 1986) or lower than 3 according to other authors (Benavente et al., 2003a; Rodrigues & Grossi, 2007). In previous studies carried out with nanosilica, neither perceptible chromatic changes were observed in ignimbrite rocks (Rovella et al., 2014) or in plastered surfaces (Pittaluga et al., 2012).

Table 27. Average values of chromatic parameters (L^* , lightness; a^* and b^* color coordinates; C^* , chroma; E^* , total color; YI, yellow index; WI, white index) and variations (Δ) promoted on the stone specimens after one month of consolidation with SiO_2 nanoparticles at 40% and 95% relative humidity (RH).

Consolidation environmental condition	Specimen	ΔL^*	Δa^*	Δb^*	ΔC^*	ΔE^*
Dry	B2-8	0.97 ± 0.79	-0.28 ± 0.69	-0.37 ± 0.32	-0.44 ± 0.53	1.30 ± 0.35
40% RH	B2-9					
Very humid	B2-16	1.35 ± 0.25	0.91	1.35 ± 0.6	1.59 ± 0.55	2.16 ± 0.2
95% RH	B2-17					

Consolidation environmental condition	Specimen	ΔYI	ΔWI	$\Delta \text{Brightness}$
Dry	B2-8	-70.8 ± 1	70.21 ± 2	1 ± 0.35
40% RH	B2-9			
Very humid	B2-16	-64 ± 5	63.6 ± 6.4	0.96 ± 0.5
95% RH	B2-17			

The most significant variations are produced in the decrease of yellow index (YI) and in the increase of white index (WI), similar in both environments. The decrease of YI (color of the substrate) could be provoked by a masking effect due to the increase of white, brightness and reflectance values. The variations on reflectance values are different depending on the environment of application as can be observed in Fig. 53. In the humid environment (where a higher dehydration is produced) a higher increase in the quantity of reflected light is detected compared to the dry environment, raising the reflective white color scheme produced by the gel. This polish and bright reflective layer appearance on the surface of the treated stones was also observed by other authors (Calia et al., 2012; Pittaluga et al., 2012).

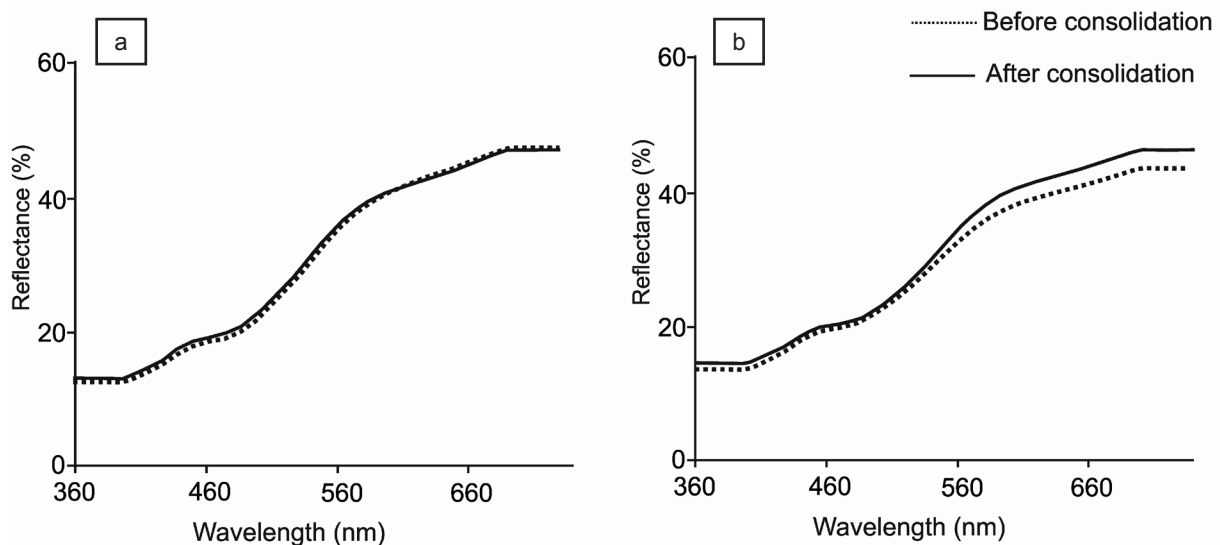


Figure 53. Reflectance of the stone surfaces before and after 30 days of consolidation. a) Specimen consolidated at 40% RH; b) Specimen consolidated at 95% RH.

Water absorption under vacuum

The results of water absorption under vacuum (Table 28) show the high open porosity of the specimens ($45 \pm 2\%$). These results also show how bulk density is very similar in both environments. However,

apparent density (rate of volume and dry weight, including porosity) increases after treatment. This increase is slightly higher in the dry environment (6.4%) compared to the humid environment (5.9%). This is related to a decrease in the total open porosity (4%), an increase in the substrate compaction and a decrease of water saturation inside the specimens (4%). Even though the values are very similar in both environments, the changes are slightly higher in the dry environment.

Table 28. Average values of water absorption under vacuum on the stone specimens after 30 days of consolidation with SiO₂ nanoparticles at 40% and 95% relative humidity (RH).

Consolidation environmental condition	Specimen	Apparent density (kg/m ³)			Real density (kg/m ³)		
		Before	After	Δ %	Before	After	▽ %
Dry	B2-8	1437	1529	6.4	2672	2648	-0.89
40% RH	B2-9	1513	1602	5.88	2700	2677	-0.85
Very humid	B2-16						
95% RH	B2-17						

Consolidation environmental condition	Specimen	Open porosity (%)			Saturation (%)		
		Before	After	▽ %	Before	After	▽ %
Dry	B2-8	46	42	-3.97	32	28	-4.52
40% RH	B2-9	44	40	-3.84	29	25	-4
Very humid	B2-16						
95% RH	B2-17						

Water absorption by capillarity and water desorption

The capillarity imbibition kinetics before and after consolidation of the stone samples is shown in Fig. 54. The first part of each curve defines the capillarity water absorption and the second part defines the water saturation. The slope of the curve during capillary absorption is the water capillarity absorption coefficient ($C \text{ g}/(\text{m}^2\text{s}^{0.5})$), shown in Table 29. This coefficient is closely related to the porous system structure, by the pore size distribution, pore sizes and connected porosity. Due to the decrease in pore sizes, the suction force increases, and the larger the volume of capillary pores the larger the water capillarity absorption coefficient (Benavente, 2006). Before the consolidation treatment, the capillarity absorption takes place in two stages. First, the smallest pores are filled with water followed by the biggest pores. After consolidation, in both environments, an increase in C coefficient is produced (Table 29), being much higher in the specimens exposed to the dry environment ($122\pm 18\%$) compared to samples exposed to the very humid environment ($46\pm 22\%$). This increase means that stone specimens absorb water more rapidly, which might be due to the generation of supermicropores (pore diameters between $<1.99\pm 0.40 \text{ nm}$ in samples exposed to the dry environment, and $1.46\pm 0.31 \text{ nm}$ in samples exposed to the very humid environment, as the inter-particle distances between SiO₂ nanoparticles were measured in the TEM images) in the pore system of the stone due to the application of nanosilica. Furthermore, in these treated specimens, the water absorption is produced in one continuous stage, that might be due to as a result of the generation of these supermicropores ($\leq 2 \text{ nm}$ diameter) in the pores of bigger sizes as well. Although, water absorption is more rapid, the total amount of absorbed water by capillarity until reach saturation is lower than in the untreated specimens (Table 29). This value is 5% lower in the specimens exposed to the dry environment and $9\pm 2\%$ lower in those exposed to the very humid environment. In the case of capillarity desorption (Table 29 and Fig.54b-d), the results show an increase in this value, i.e. velocity of capillarity water evaporation. The samples exposed to very high humid environments display a $17\pm 8\%$ increase of this value, whereas in those exposed to the dry environment there are just slight variations, $-2\pm 2\%$. In both treated and untreated specimens, water desorption is produced in two stages. A first stage, where water is evaporated from the pores with the biggest sizes and located in areas close to the surface, and a second slower stage, where water is

evaporated from pores with the smallest sizes from the inner substrate.

The presence of water in the interior of rocks can cause a decrease in durability, because it can favor salt and ice crystallization, dissolution, adsorption of pollutants and biodeterioration processes. Besides, the presence of a water film over the surface of pores, can diminish the surface free energy of the material, reducing its resistance (Bell, 2000). However, our results show that this consolidation treatment do not favor moisture retention in the inner porous system of the stones, because it does not cause almost changes, as in the dry environment, or it accelerates water evaporation, as in the case of the very humid environment.

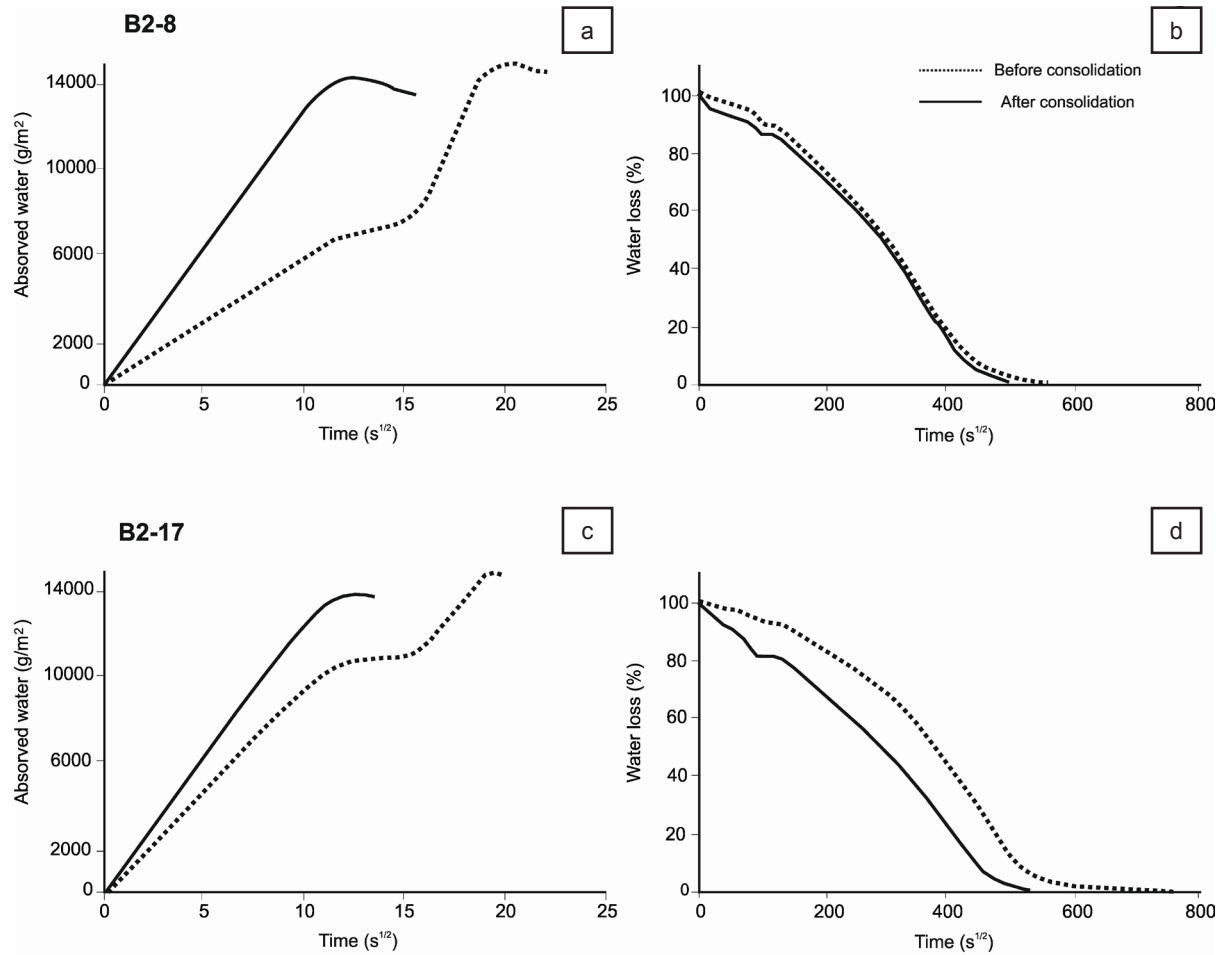


Figure 54. Capillarity curves obtained during water absorption and water desorption (water loss) of stone specimens before and after one month of consolidation with SiO₂ nanoparticles. a) Capillarity coefficient of the absorbed water and b) Water loss of specimen B2-8 consolidated at 40% RH; c) Capillarity coefficient of the absorbed water and d) Absorption and water loss of specimen B2-17 consolidated at 95% RH.

Table 29. Water absorption by capillarity and water desorption of stone specimens before and after one month of consolidation with SiO₂ nanoparticles at 40% and 95% relative humidity (RH).

Consolidation environmental condition	Specimen	Total water absorption by capillarity (g)			Capillarity coefficient (g/(m ² s ^{0.5}))			Capillarity desorption coefficient (g/(m ² s ^{0.5}))		
		Before	After	Average Δ (%)	Before	After	Average Δ (%)	Before	After	Average Δ (%)
Dry 40% RH	B2-8	36	34	-5	588	1231	122±18	29	28	-2±2
	B2-9	39	37		567	1329		27	27	
Very humid 95% RH	B2-16	41	38	-9±2	869	1404	46±22	27	30	17±8
	B2-17	37	33		930	1215		22	27	

These increase in the capillarity water absorption and desorption coefficients, in the treated specimens, are understood by the adsorption and desorption capacity of the silica gel, and the generated super-microporosity and ultra-microporosity explained in previous sections. The generation of microporosity in the pore system, favors capillarity suction with the decrease of pore size and the generation of pores

with diameter ca. 1 nm, decreases the number of aggregated elements from the water until being reduced to isolated molecules able to be diffused more rapidly, even having less space and allowing a fast water flux (Santos & Franzese, 2012; Karan et al., 2012).

Ultrasonic velocity Propagation

The results of ultrasonic velocity propagation of “p” waves (V_p) are shown in Table 30. In both exposure environments, an increase in ultrasonic velocity is produced after treatment. At low RH, there is a 7% increase, from 2,556 m/s up to 2,789 m/s and 2,615m/s up to 2,730 m/s, whereas at high RH, the specimens go from 2,178 m/s up to 2,318 m/s and from 2,512 m/s up to 2,727 m/s. This increase in the ultrasonic velocity values is related to the increase in density values (6.4% in dry environment and 5.9% in humid environment) and a decrease in the total open porosity (4%) due to the filling of pores by the consolidating product, giving rise an increase of the inner cohesion of the stone.

Table 30. Ultrasonic velocity (V_p) values for stone specimens before and after one month of consolidation with SiO_2 nanoparticles at 40% and 95% relative humidity (RH).

Consolidation environmental condition	Specimen	Average V_p for 3 axes (m/s)		Increase (Δ) V_p (%)	Average ΔV_p (%)
		Before	After		
Dry 40% RH	B2-8	2556	2789	9.11	7±3.34
	B2-9	2615	2730	4.39	
Very humid 95% RH	B2-16	2178	2318	6.42	7±1.51
	B2-17	2512	2727	8.55	

Adhesion test

The results from the adhesion test (Table 31) show a significant decrease on released material (decohesionated) after 30 days of product application, displaying a good efficacy on surface consolidation. Although this decrease is similar in both environments, at high RH is even higher (88%) compared to low RH (81%). Besides this decrease on the amount of released material, is meaningful to note how in both environments there is no more released material from the fifth test number, while in the specimen used as a blank, with no treatment, this do not happen until the ninth test number. These results concur with those obtained in previous works on the efficacy of consolidation of stone surfaces treated with nanosilica (Drdácký et al., 2012).

Table 31. Released material (mg) by peeling tests of blank specimens and specimens after one month of consolidation with SiO_2 nanoparticles at 40% and 95% relative humidity (RH).

Test sequence	Blank specimen		Consolidation environment Dry 40% RH		Consolidation environment Very humid 95% RH	
	B2-1	B2-2	B2-8	B2-9	B2-16	B2-17
	1	1.55	4.20	0.70	0.4	0.35
2	3.35	1.20	0.50	0.3	0.05	0.25
3	0.5	0.60	0.20	0.25	0.15	0.15
4	0.4	0.25	0.10	0.15	0	0.1
5	1.15	0.15	0	0	0	0
6	0.3	0.10	0	0	0	0
7	0.15	0.40	0	0	0	0
8	0.05	0.10	0	0	0	0
9	0.05	0	0	0	0	0
10	0	0	0	0	0	0
Released material (mg)	7.5	7	1.5	1.10	0.55	1.15
Average released material (mg)	7.25±0.35		1.3±0.28		0.85±0.42	
Decrease of released material (%)			81		88	

Surface microhardness and microdrilling resistance

These results exhibit a rise in surface microhardness and microdrilling resistance values after consolidation (Tables 32-33). In both cases the increase is higher in the dry environment (34% increase in surface hardness and 133% increase in drilling resistance) compared to the humid environment (23%

and 33%, respectively).

The most significant difference between both environments is noted in the increase of drilling resistance. The unfavorable influence of high humidity on the product efficacy it was studied in previous works (Pittaluga et al., 2012), showing how in dry areas where the product was applied, an increase in drilling resistance value was obtained (although lower than the obtained in our research), whereas in very humid areas there was no increase of cohesion. By other hand, related to the penetration depth of the product, in spite of the obtained results from other workers, where the consolidating product only penetrate one centimeter, giving raise a 7% increase in the mechanical resistance value (Calia et al., 2012), our results show that the high open porosity ($45\pm 2\%$) and the big pore size has sufficient favored the penetration of the product to generate an increase in both, the surface hardness and drilling resistance values down to 3 cm depth through the interior of the stone specimens, avoiding its saturation on the surface and the agglomeration of nanoparticles

Table 32. Surface microhardness (HLD) of stone specimens before and after one month of consolidation with SiO_2 nanoparticles at 40% and 95% relative humidity (RH).

Consolidation environmental condition	Specimen	Average surface microhardness (HLD)		Increase (Δ) (%)	Average Δ (%)
		Before	After consolidation		
Dry 40% RH	B2-8	214 \pm 94	248 \pm 30	16	34 \pm 26
	B2-9	123 \pm 89	187 \pm 18	52	
Very humid 95% RH	B2-16	173 \pm 131	221 \pm 55	28	23 \pm 7
	B2-17	186 \pm 122	219 \pm 4	18	

Table 33. Drilling (3 cm depth) resistance values (Force, N) of blanks specimens and specimens after one month of consolidation with SiO_2 nanoparticles at 40% and 95% relative humidity (RH).

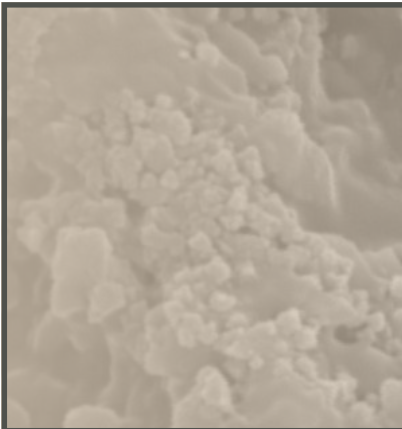
Consolidation environmental condition	Specimen	Average force (N)		Increase Δ (%)
		Blank	After consolidation	
Dry 40% RH	B2-8	3 \pm 1	7	133
Very humid 95% RH	B2-16		4 \pm 1	33

2.4.4. Conclusions

A precursor water colloidal nanosilica (10.07 ± 1.25 nm) solution when is initially exposed to high RH environments, forms agglomerated amorphous silica of spherical nanoparticles (11.28 ± 1.53 nm) that holds a higher amount of adsorbed water and lower amount of silanol groups on the surface, compared to samples exposed to lower RH. This final product behaves in a similar way than a silica gel, when is exposed once again to lower and higher RH, as a reversible hydration-dehydration process of adsorbed water. The efficacy of SiO_2 nanoparticles as a consolidating product of stone shows differences depending on the relative humidity (RH) of the exposure environment. Both, at dry (40% RH) and very humid (95% RH) environments, the applied nanoparticles penetrate through the stone and fill the inner porosity of the substrate, increasing the ultrasonic velocity, microdrilling resistance and capillarity water absorption and desorption coefficients. A decrease in the total open porosity and water saturation values takes place without causing moisture retention in the pore system, being the water absorption and evaporation rates more rapid after treatment of the stone. This is explained by the filling of pores with the silica gel and the super-microporosity generation, observed by an increase in the nanoparticles sizes and a reduction of interparticle distances, when these are exposed at very high RH environments. The surface cohesion of the substrate also increases, consolidating the surface of the stone and decreasing the amount of detached material and raising its surface hardness. The efficacy of the consolidating product and the changes produced after treatment of stone specimens, are generally higher at dry environmental conditions, producing less chromatic changes, caused by the dehydration of the silica gel, and avoiding the formation of a dense cracked layer on the surface. However, this behavior should be tested by means of humidity-dryness accelerated ageing cycles, simulating environmental fluctuations of the environment, to determine the effect and the possible decay caused by repeated cycles of hydration–dehydration of silica gel inside the pores system of the stone. So, the durability of stone specimens treated with nanosilica at dry and humid exposure environments can be assessed.



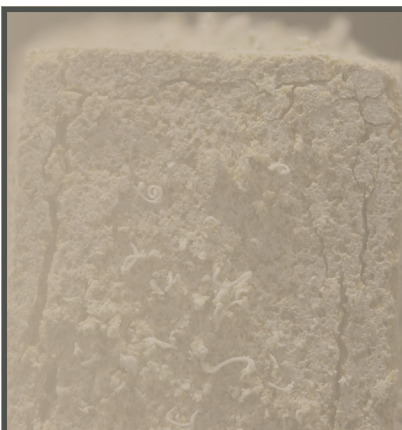
1. Computed tomography to study the internal structure and measure weathering



2. Influence of environmental conditions and application methods in the consolidation of stone with nanoparticles



3. Characterization of consolidation treatments: comparison between nanoparticle or nanostructured products and traditionally used alkoxysilanes and acrylic resins



4. Durability of consolidation treatments

3.1. Traditional and new nanoparticle based consolidating products used for the treatment of archaeological stone tools: tests on chert artifacts from Sierra de Atapuerca sites

Scientific production

- Indexed journal article

Zornoza-Indart, A., López-Arce, P., & López-Polín, L. (2016). Traditional and new nanoparticle based consolidating products used for the treatment of stone tools: essays on chert artifacts from Sierra de Atapuerca sites (Burgos, Spain). *Journal of Cultural Heritage, under review.*

Summary

Chert remains from Galería and Gran Dolina, two of the sites located in the Sierra de Atapuerca complex (Burgos, Spain), are characterized and compared to chert samples collected from the surrounding outcrops of the Atapuerca range. The efficacy of consolidating products traditionally used by restorers (acrylic resin and ethyl silicate) together with new products based on nanoparticles (SiO_2 nanoparticles and a mixture of SiO_2 and Ca(OH)_2 nanoparticles) used to preserve these chert remains is assessed. The changes produced in their physical and aesthetical properties after the application of these consolidating products are evaluated by means of several non-destructive analytical techniques. The fourth tested products applied to the chert samples modify their surface, produce changes in their hydric behavior and increase their surface cohesion. However, in spite of the acrylic resin is the treatment most frequently used by restorers, this produces a consolidation performance less effective and generates greater chromatic changes than ethyl silicates or SiO_2 nanoparticles.

3.1.1. Objectives

The aim of this research is, in first place, the characterization of chert samples in order to determine their composition, texture and condition, as well as the causes of their decay to select the most compatible consolidation treatments. The second objective of the research, is to assess the efficacy of the most used consolidation treatments comparing the changes produced in physical and aesthetical properties on the treated substrates with two novel consolidation products based in SiO_2 and Ca(OH)_2 nanoparticles, which are not still widely used for conservation purposes and unreported for prehistoric stone tools preservation.

3.1.2. Experimental design

- Characterization of chert samples

In the Atapuerca sites chert is divided into two petrologic groups based upon the origin and geological period of formation: Cretaceous and Neogene (García-Antón et al., 2002; Navazo et al., 2008; Ollé et al., 2013). The latter comes from Late Miocene formations and it is found in the form of large blocks outcropped from marls and marly limestone, and formed after silica precipitation in a hypersaline environment rich in gypsum and carbonates (Ollé et al., 2013). In previous studies it was determined that this type of chert was formed by quartz and moganite. It was microscopically characterized as highly heterogeneous, especially porous in the crust zones and containing a certain amount of gypsum and occasionally other impurities, as well as calcite cement filling some pores (Navazo et al., 2008).

Six chert samples with different weathering degrees based on visual inspection were selected to determine their composition, texture and state of conservation. Besides, these were also studied to know the causes of their decay with the purpose of being able of selecting and evaluating the necessary conservation treatments and the most suitable consolidating products to preserve them. Four chert lithic remains samples were from some Middle Pleistocene units of the Archaeological sites of Atapuerca (Burgos, Spain). Two artifacts (samples SX3 and SX9) were from the unit GIII of Galería site, dated around 300 Ky (Falguères et al., 2013; García-Medrano et al., 2015) and other two artifacts (samples SX1 and SX17) were from TD10.2 unit in the upper part of Gran Dolina and dated around 400 Ky (Berger et al., 2008; Ollé et al., 2013). Two other fresh chert samples were collected from the Sierra de

Atapuerca surrounding outcrops (samples SX18 and SX19) with the aim of comparing them with those decayed samples collected in the archaeological site (Fig. 55). The few soil remainders that covered the samples from the dig in the archaeological site were mechanically and carefully removed from their surfaces by brush in order to carry out the compositional and textural analyses of the clean cherts.

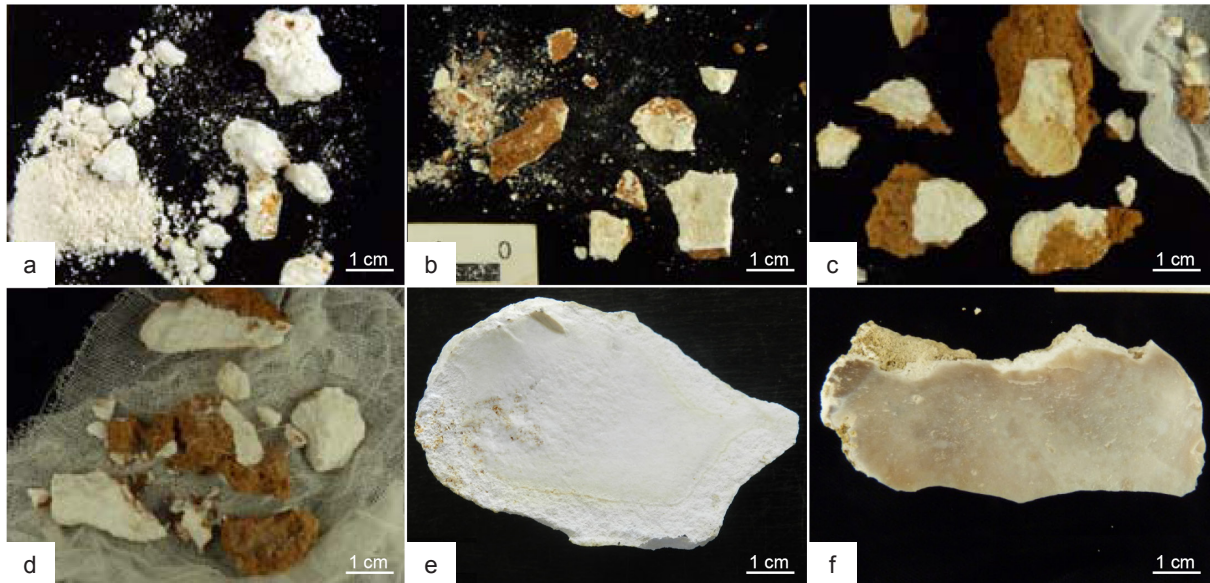


Figure 55. Studied flint samples of the Archaeological Sites of Atapuerca (Burgos, Spain) and from surrounding outcrops. a) Sample SX17; b) Sample SX9; c) Sample SX3; d) Sample SX1; e) Sample SX19; f) Sample SX18.

- Study of consolidation treatments

Sixteen chert samples from Middle Pleistocene units of two different sites were collected to evaluate the different consolidating products. Six samples were selected from TD10.2 unit in the upper part of Gran Dolina and ten samples were from the unit GIII of Galería site. Samples with enough size to be analyzed by different analytical techniques and test methods were selected (Table 34 and Fig. 56). The sixteen selected samples (four control samples and twelve samples to be treated) displayed an initial similar weathering state, i.e. milky white color, loss of density and mass, superficial decohesion, roughness, breakable surface and loss of external areas (apart from samples SX2 and SX8 which preserve some parts of the most superficial area).

As was explained above, the soil covering the samples was removed by brush in order to perform the previous characterization and to prevent applying the consolidating products onto surfaces with this dirt or soil which could be attached to the surface of the samples.

Four types of consolidating products were applied (Table 34): first the most used conventional alkoxysilane consolidant (ethyl silicate: Tegovakon® V100, by Evonik Industries AG) with an active content of about 98.5% and a price of 11-14€/kg. This product was chosen because, due to the siliceous composition of the substrate, a high compatibility between both materials is expected by the possibility of this consolidating product to form chemical bonds with substrates containing hydroxyl groups during the sol-gel process (Wheeler, 2005).

The second product is a colloidal dispersion of silica nanoparticles in water (Nano Estel, C.T.S) with a particle size of 10-20 nm and a price of 11€/kg. Following the recommendation of NanoEstel technical data sheet from the manufacturer, the product was diluted one time in order to obtain a concentration of 150 g/L (15% dry residue) that was applied onto the surface of the samples. This product was chosen because it is a novel silica nanoparticle based consolidating product available in the market to be used by restorers and is also expected to be chemically compatible with a siliceous substrate due to the formation of a silica gel with silanol groups (Zornoza-Indart & Lopez-Arce, 2016). However, due to the lack of investigation in their real application (best application methods, product amount, long-term compatibility, optimal environmental conditions, etc.) and the absence of a proper communication between the scientific and professional communities, these new product is not actually applied on site.

The third product is the most used acrylic resin (Paraloid® B72 by C.T.S), in a concentration of 5% in xylene (it was chosen instead of acetone, the most widely used solvent, because its volatility is lower) and

Table 34. Flint samples, applied consolidating products by drop in humid environmental conditions ($19\pm 1^\circ\text{C}$ and $93\pm 3\%$ RH).

Nomenclature	Nomenclature on site				Applied consolidating product		
	Year	Level	Square	N°	Consolidating product	Commercial product	Amount (g)
MC SX1	2008	TD10	J19	85			
MC SX2	2004	GIII	N03	71			
MC SX3	2004	GIII	N03	71			
MC SX4	2011	TD10	K14	151			
Control samples							
SX1	2008	TD10	M18	341			1.09
SX2	2008	TD10	J19	85	Nano SiO ₂	Nano Estel	2.29
SX3	2004	GIII	N03	71			1.2
SX4	2004	GIII	N03	71			2.23
SX6	2004	GIII	N03	71	Ethyl silicate	Tegovakon® V100	0.59
SX7	2004	GIII	N03	71			1.41
SX8	1998	TD10	N14	34			2.11
SX9	2004	GIII	N03	70	Acrylic resin	Paraloid® B72	1.11
SX13	1998	TD10	N14	34			1.53
SX10	2004	GIII	N03	70			1.54
SX11	2004	GIII	N03	70	Nano SiO ₂ + Ca(OH) ₂	Nano Estel + Nanorestore®	1.33
SX12	2004	GIII	N03	70			1.22

a price of 17€/kg. This type of product was chosen because is the most used by restorers; however, a minor penetration depth than ethyl silicates based products has been reported (Ferreira & Delgado, 2008). Finally, a mixture of two inorganic products based on colloidal dispersions of nanoparticles was used as the fourth product (Nano Estel by C.T.S SiO₂ colloidal dispersion in water, and Nanorestore®, C.T.S; Ca(OH)₂ colloidal dispersion in isopropyl alcohol with a particle size ≤ 100 nm, a concentration of 5g/L and a price of 21€/l) that was applied in 1:1 proportion. This mixture was studied because it seems a suitable consolidating product for substrates with in siliceous and calcareous composition. According to the technical leaflet of an another product based on aqueous solution of silica nanoparticles (IBZ-Salzchemie GmbH & Co.KG, 2015) is possible to mix nano lime with nano silica before treatment using silica with a solid content of more than 30%. As reported by the manufacturer, such applications result in very good strength near the surface and in the generation of a protective layer at the surface of the treated substrate. However, it was decide to use the recommended concentration of 150 g/l by the manufacturer in order to obtain comparable results between this product and the mixture with Ca(OH)₂ nanoparticles. Before inorganic nanoparticle application, ultrasonic dispersion to prevent agglomeration of nanoparticles was performed introducing the products during 5 min in an ultrasonic bath (Selecta model Ultrasounds-H). The amount of product necessary to consolidate each specimen was calculated by means of the total amount of water absorbed at atmospheric pressure (Table 34).

Due to the small size of the samples and the low amount of absorbed water, in order to be precise with the amount of product application and to prevent excess of the product onto the surface of the samples, the application was performed inside a digital analytical balance CPA324S by Sartorius. The products were applied through a capillary tube and deposited drop-by-drop onto the surface of the samples. This method was used because is the most frequently used by restorers to treat decayed samples. It is easy to apply handling the samples as little as possible and preventing performing mechanical movements onto the surface which could sweep along particles due their disintegration state. After the application of the consolidating products, the samples were exposed for one month to specific environmental conditions previously tested ($19\pm 1^\circ\text{C}$ temperature (T) and $93\pm 3\%$ relative humidity (RH)). High RH was selected because one of the major advantages of new silica nanoparticles is that the product can be used in conditions where the ethyl silicate or the acrylic resin is not practical. In presence of high levels of humidity, free water or wet surfaces like excavated objects where compatibility problems can occur between moisture and the applied product. To keep the required RH high and constant a closed plastic container with water in the bottom was used. To prevent the contact of samples with water these were disposed onto a drilled tray several centimeters above the water layer. The container was closed with an



Figure 56. Flint samples treated with different consolidating products.

adhesive transparent tape with four small openings in the corners to avoid water condensation and to ease the evaporation of the solvents. The number of openings was previously tested to know that it was enough to prevent condensation and to greatly avoid the modification of the required RH. Environmental control devices, ibuttons® model DS1923-F5, were introduced in this container and also placed in the laboratory room to register T and RH during the experiment, using the software OneWireViewer version 3.04.

- Analytical techniques and test methods

Characterization of chert samples

The weathering and state of conservation of the samples have been studied following the protocol and terms established by Font et al. (2010) according to a macro-visual inspection with the naked eye.

X-ray diffraction (XRD) was used to determine the main mineralogical phases and crystallinity degree of the samples. A Phillips PW-1710 diffractometer was used with $\text{CuK}\alpha$ radiation to study the total powder fraction of samples. The measurements were conducted by step scanning 2θ from 2° and 68° , scan step size 0.02° , scanning rate $2^\circ/\text{min}$, continuous mode and beam intensity of 40 kV and 40 mA. Three chert samples (SX3, SX17 and SX18) were analyzed with higher precision to distinguish among different silica polymorphs by means of a multi-purpose PANalytical X'Pert MPD with $\text{CuK}\alpha$ radiation. Analyses conditions were 2θ between 2° and 90° , scan step size 0.02° , count time of 3 seconds per step, continuous mode and beam intensity of 45 kV and 40 mA. Sample SX18 was preserved and analyzed without grinding by micro-diffraction analyses to obtain several diffractograms patterns on different spots of interest. The mineralogical phases were identified by comparison between databases Joint Committee on Powder Diffraction (JCPDS) and Bruker AXS DiffracPlus EVA software.

Ion chromatography (IC) analyses were performed to identify soluble salts in all the samples to determine the type and quantifying the amount of some anions (Cl^- , NO_3^- and SO_4^{2-}). Soil samples collected from the same dig areas where the chert samples were buried were also analyzed to know if these also contain salts. The method used for extracting soluble salts was based on an alternative to the method described by Iñigo et al. (2001) with some additional modifications. Approximately 0.1 g samples were dissolved in 10 ml of Milli-Q ultrapure water and placed for 45 min in an ultrasonic bath at room temperature. They were subsequently centrifuged for 5 min at 3500 rpm and a centrifugal force of

3400 rfc. The soluble salts (anions and cations) in the extracted sample were quantified on a Metrohm 761 Compact IC ion chromatograph.

Environmental electron scanning microscopy (ESEM) was performed to study the surface morphology and texture of the specimens using an Inspect FEI microscope coupled with energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS) (model 7509 Oxford Instrument Analytical, UK).

Optical surface roughness (OSR) analyses were only performed on the surface of samples SX18 and SX19 (since the other samples were too small to perform these measurements) to evaluate changes on the surface roughness caused by weathering processes. The equipment used was a contact-free surface profilometer (white light), TRACEiT, Innowep GmbH. The OSR analyses included 3D-topography maps (25 mm²) using Gyddion 2.44 software displaying the average roughness parameters according to the ISO 4287 (1998) standard; Ra (arithmetic mean of the absolute values of profile deviations from the mean line) and Rz (sum of the vertical distances between the five highest peaks and the five deepest valleys within the sampling length). The cutoff (λ_c) used for calculations is 0.80 mm.

Study of consolidation treatments

The specimens were analyzed with different non-destructive techniques and test methods before and after one month of the application of the consolidating products.

Environmental electron scanning microscopy (ESEM) was performed to study the surface morphology and texture of the specimens and the distribution and morphology of consolidating products using a FEI INSPECT microscope coupled with energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS) (model 7509 Oxford Instrument Analytical-INCA, UK).

Peeling test was carried out on the surface of the samples to study the decrease of released material with transparent double-side adhesion tape (Tesa®), 1.5 cm wide × 5 cm long, 1 zone for sample (10 sequences) and 90 seconds per each sequence (Drdácký et al., 2012).

Water vapor adsorption test was performed to determine the porosity changes produced due to porous system modifications caused by the addition of new materials.

Water absorption by capillarity and water desorption (drying or evaporation) were carried out to calculate the capillary and desorption coefficients through the stone according to the standard test UNE-EN 15801 (Aenor, 2010) using $g/(m^2 \cdot s^{1/2})$ instead of $kg/(m^2 \cdot s^{1/2})$.

Spectrophotometry was performed to determine the color parameter with a spectrophotometer MINOLTA CM-700d using the Cielab color space; standard illuminant was D65 and observer angle, 10°. The measured parameters were L*, which accounts for luminosity, a* and b* coordinates (a* being the red-green parameter and b* the blue-yellow), total chrome difference ΔC^* provided as a result of the formula $\Delta C^* = (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2)^{1/2}$, total color difference ΔE^* provided as a result of the formula $\Delta E^* = ((\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2)^{1/2}$, white (WI) and yellow (YI) indexes were measured according to ASTM E313-73 (1993) and brightness measured according to ISO 2470-2 (1999).

3.1.3. Results and discussion

- Characterization of chert samples

Macroscopic analyses

All the weathered samples coming from the archaeological sites display a milky-white color and they have lost the characteristic densely packed feature cohesion of chert. No fissures or fractures are observed with the naked eye in any of the samples. All of them present a rough surface with more or less decohesion degree depending on the sample (Figs. 55a-d). Sample SX17 (Fig. 55a) is the most damage chert. Part of this sample has been broken into a white powder and the rest has very dusty, breakable and disaggregated surface that is being destroyed. Sample SX9 (Fig. 55b) is the next simple that even though it displays a certain degree of compacted structure, slightly higher than the previous sample, also has a dusty, breakable and disaggregated surface that is broken into powder with any movement or touch. In spite of some material lost, samples SX3 and SX1 (Fig. 55c-d) seem to have a better conservation state compared to the other samples. These are more compacted and do not present the disaggregation degree of the previous samples even though they also have a rough, grainy and quite dusty surface. Among the chert samples from the surrounding outcrops of the archaeological sites, sample SX19 (Fig. 55e) displays a muddy-white color aspect with a rough but compacted surface, similar to samples SX1 and SX3. Two different zones can be distinguished on the surface of this sample,

one more crystalline and compacted smoother core zone and another whiter, rougher and dustier external zone, that is apparently more weathered. The other chert SX18 sample also from the surrounding outcrops, displays a greyish-brown color with some faced areas core zone with fine grain texture and crystalline aspect (Fig. 55f). Only in this zone of this sample shows the characteristic morphology of cutting edges left by the distinctive conchoidal fracture of chert. This core zone is surrounded by a 1 mm-thick crust with a greyish-white color and earthy but compacted appearance. This is circled by another white external 5 mm-thick crust that in spite of its compacted structure displays a similar aspect to the most weathered samples previously described (which showed a milky-white color, rough, dusty and disaggregated surface).

X-ray diffraction (XRD)

The XRD results obtained from the total powder samples show quartz (SiO_2) and moganite (SiO_2 polymorph) in all of them, except SX9 and SX17 that only display quartz and calcite (CaCO_3); sample SX17 with a great amount of this latter mineral. These results are in agreement with those obtained by other authors performed in similar materials (Sala, 1993; Navazo et al., 2008). Sample SX19 has higher amount of moganite in the whiter external zone compared to the more crystalline core zone. The amount of moganite is even higher in sample SX3 that also displays some calcite, followed by sample SX18 (Fig. 57a). The four diffractograms patterns obtained in different spots of this no ground latter sample indicate some differences in the mineralogy (Fig. 57b). The external zone (surrounding crust; crust 1) mainly presents quartz and calcite with dolomite in a lower proportion, with no well-defined broad peaks that indicate lower crystallinity. The most external surrounding white crust (crust 2) only shows quartz and very well-defined moganite peaks. Quartz peak at $41^\circ 2\theta$ only appears well-defined in the crystalline core zones of the sample (Chert 1; Fig. 57b). This is also the main difference between the faced and colored areas in the crystalline core zone of this sample, since inside of the same nodule or quartz level the textures and impurities can change (Bustillo et al., 2002).

The chert samples from the archaeological site and the most weathered samples from the surrounding outcrops (which surface is totally disaggregated), i.e. samples SX17, SX9 and the most external crust of sample SX18, display quartz and calcite. The less weathered samples, with rough, grainy but more compacted surfaces, i.e. samples SX1, SX3, SX19 and middle crust of sample SX18, display quartz, moganite and small amounts of calcite. Finally, the crystalline cores of samples SX18 and SX19 only have quartz. A high alkali, sulfates and ferric ions activities play a certain role in the precipitation of moganite (Bustillo, 2002). In the research work of Mogan rocks from Gran Canaria, Spain, carried out by García-Guinea et al. (2009) it was found that their core area and edges (more porous, whiter and with additional ions) sent out a different cathodoluminescence spectrum. This was interpreted as late hydrothermal weathering mechanisms with alkaline ions, metals and volatiles to form moganite. In weathering processes of silica rocks moganite means an intermediate position between opaline phases and quartz (Bustillo, 2002), being this a metastable phase which can be transformed into quartz if there is time enough or if changes in the surrounding environmental conditions take place (Rodgers & Cressey, 2001). The abundance of moganite in arid environments has been partially explained by the lack of water to mediate the dissolution of moganite and the simultaneous precipitation of quartz, concluding that between 10% and 80% of the silica present in different varieties of fine grain quartz is in fact moganite (Heaney & Post, 1992). Regarding to our obtained results, moganite amount seems to be a key point in weathering and decay of chert samples. Whereas the crystalline core zone of sample SX18 from the outcrops, which only has quartz is in good preservation state, the chert samples from the archaeological site or the crust of sample SX18 (with mixtures of quartz-moganite) are weathered with rough, porous and disaggregated surfaces. In quartz-moganite mixtures a fast weathering can be easily produced, since moganite solubility is higher than that of quartz. This leads to those parts of chert with moganite could be more weathered displaying larger amount of porosity that favor fluid penetration and disaggregation processes. In the research conducted by Navazo et al. (2008) Neogene (bad preserved) and Cretaceous (massive, little porous and well preserved) chert samples from outcrops close to Atapuerca range were compared. They also found that moganite played a significant role in chert weathering and preservation state, since its amount was the main difference found between both types of chert. Regarding to calcite, the increase of its amount and the decrease of moganite in the samples according to their larger decay and weathering state, may be due to the areas originally

composed by moganite could have been weathered or dissolved, favoring fluid penetration and pore filling by external compounds (García-Guinea et al., 2009); in this case by calcite since these chert samples were included in limestone rocks.

The absence of moganite in the most weathered chert samples could be in agreement with the data provided by Heaney & Post (1992) and Rodgers & Cressey (2001) that report that moganite does not appear in weathered or eroded cherts, since it must be completely disappeared by dissolution processes.

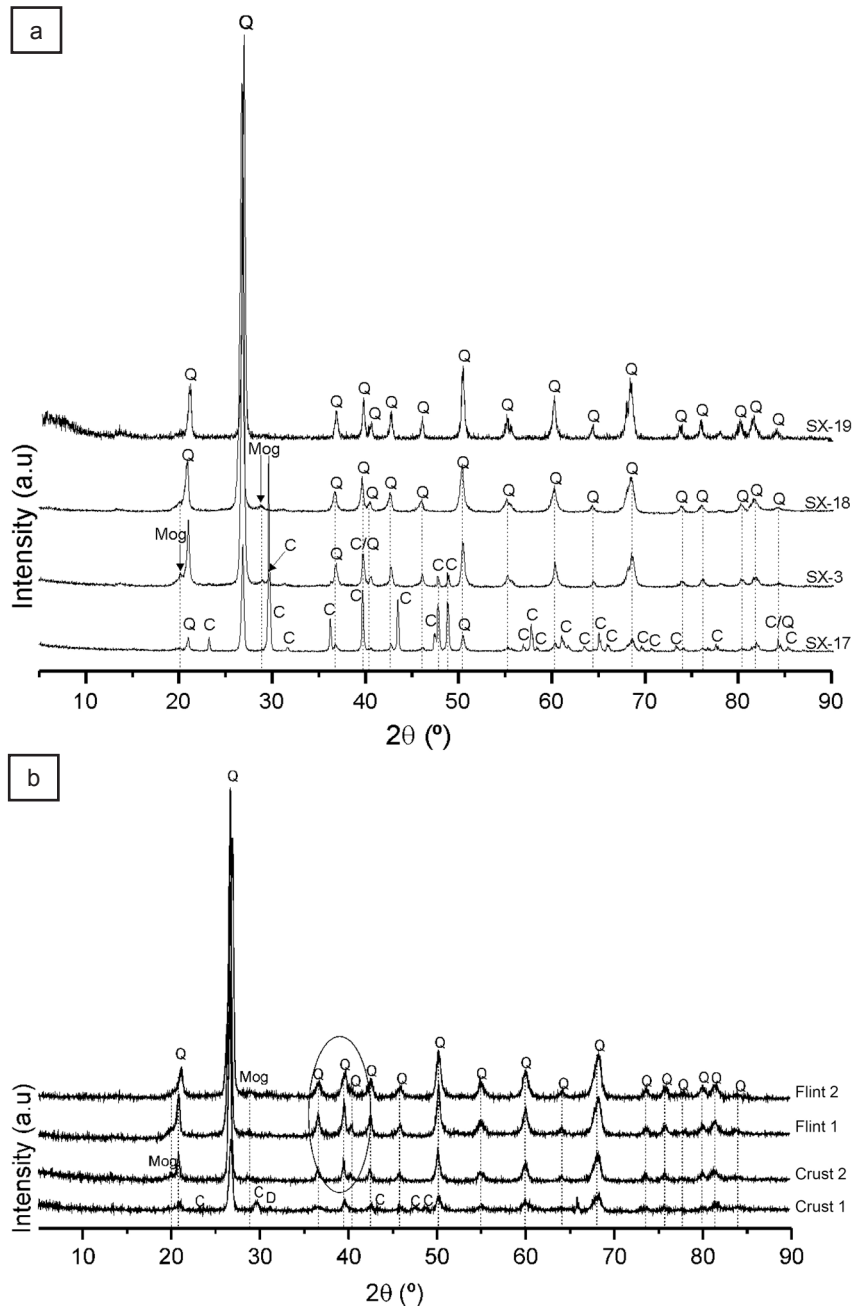


Figure 57. a) XRD results obtained from the powder samples; b) Diffractograms patterns obtained in SX18 sample in the external zones (crust) and in the core zones (flint).

Ion chromatography (IC)

Ion chromatography results indicate negligible amounts of soluble salts (chlorides, nitrates and sulfates), with total weight percentages below 0.08% in all samples. The soil samples collected from the same dig areas where the chert samples were buried also displayed insignificant amount of salts (Table 35). Therefore, salt crystallization processes as a possible cause of chert samples weathering are dismissed.

Table 35. Mean percentage of soluble salts in the flint and soil samples determined by ion chromatography.

Sample	Concentration in bulk material (wt%)			Total ions (wt%)
	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	
SX1	0.0263	0.0226	0.0336	0.0825
SX3	0.0258	0.0000	0.0283	0.0541
SX9	0.0285	0.0225	0.0337	0.0846
SX17	0.0260	0.0260	0.0292	0.0813
Soil	0.0257	0.0251	0.0274	0.0782

Optical surface roughness (OSR)

Surface roughness results are shown in Table 36, surface micro-detailed images are shown in Fig. 58 and 3D maps are shown in Fig. 59. By comparison of results obtained on the smooth, crystalline core zones and less weathered parts (that resemble to the own characteristics of fresh chert) of both samples (SX18 and SX19), Ra roughness values of sample SX19 are 43% higher than sample SX18 ($3.67 \pm 0.29 \mu\text{m}$ vs. $2.57 \pm 0.40 \mu\text{m}$). The same happens with Rz values that are 87% higher in SX19 sample ($17.52 \pm 1.12 \mu\text{m}$ vs. $9.35 \pm 1.37 \mu\text{m}$). These results state that sample SX19 displays a greater roughness degree than sample SX18 caused by surface weathering processes as was already observed in the aforementioned macroscopic study. Surface roughness average values are greater in both the smoothest and better preserved areas and in the whole surface of sample SX19, which can be denoted by the longer distances between the highest and the deepest parts of the measurement areas indicated by Rz parameter. Regarding the results obtained on the rough decayed areas, rough and dusty external zone in SX19 sample and external crust of SX18 sample (crust 1, that according XRD results its mineralogical composition is quartz and calcite), roughness values are similar in both samples, although slightly higher in sample SX19.

Table 36. Optical surface roughness (OSR) parameters (Ra and Rz) of fresh flint samples SX18 and SX19, measured on the external crust, weathered surface and smooth areas.

Sample	Area	Ra (μm)	Rz (μm)
SX18	Smooth	2.57 ± 0.40	9.35 ± 1.37
	Crust	7.43 ± 0.34	40.82 ± 1.84
SX19	Smooth	3.67 ± 0.29	17.52 ± 1.12
	Weathered	10.30 ± 0.42	41.62 ± 1.94

The micro-detailed images obtained with the profilometer (Fig. 58) and the surface roughness 3D height maps (Fig. 59) show the morphology differences and hence the surface roughness optical images between several zones of both samples. The image of an even area of sample SX18 show a smooth, compacted and homogeneous surface (Fig. 58a and Fig. 59a) whereas the image of sample SX19, in addition shows a whiter coloring and dustier surface little compacted, where mineral grains are observed and discontinuous areas with cavities are noticed (Fig. 58c and Fig. 59c-d). In the most decayed areas also some differences are observed (Fig. 59b-59d). The transition from the smooth area towards the external rough zone of sample SX19 can be observed as a progressive loss of homogeneity and compaction of the surface showing up a whiter, porous, disaggregated and grainy zone where loss of material is observed. In sample SX18 it seems that the image shows the previous step of this total decay process observed in sample SX19. The color is still darker than the surface coloring of sample SX19, although white areas not detected in the smooth zone can be observed. The surface endures its continuity and homogeneity but cracks and fissures appear and eventually, if weathering processes keep going, it could lead to the loss of material and disaggregation of the surface, in a similar manner than the observed in sample SX19.

Environmental SEM with EDS

Sample SX3 (Fig. 60a) from the archaeological site exhibits silica with radial-fibrous textures in some areas and nodular textures in others parts of the sample (Fig. 60b - 60c). Even though sample SX17 displays higher homogeneity it presents a more disoriented fibrous texture (Fig. 60d). Sample SX18

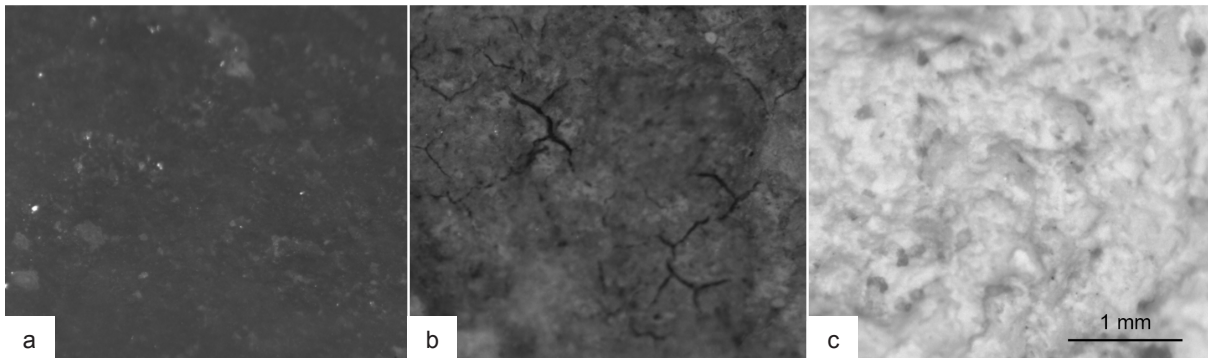


Figure 58. Microdetailed images obtained with the optical surface roughness (OSR). a) Even area of sample SX18; b) External crust of the sample SX18; c) Rough surface of sample SX19.

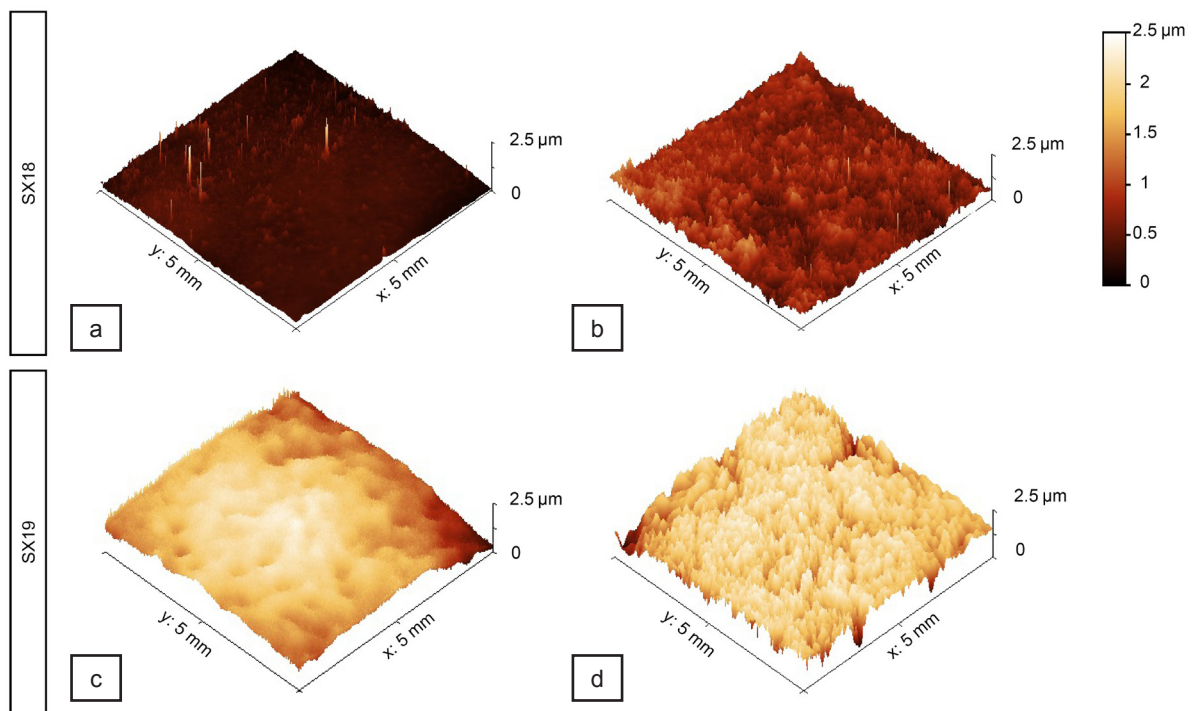


Figure 59. Surface roughness 3D height maps obtained under optical surface roughness (OSR) on the different surface areas of flint SX18 and SX19 samples. a) Even area of sample SX18; b) External crust of the sample SX18; c) Even area of sample SX19; d) Rough surface of sample SX19.

from the outcrop, shows an external zone with signs of dissolution processes, retraction cracks and higher calcium content (Fig. 61a). Besides, another zone (corresponding to the whitish crust) displays a similar texture than the crystalline core zone can be visible. However, in this case this is weathered due to dissolution-recrystallization processes (Fig. 61b). In the crystalline core zone a crypto-crystalline quite fibrous texture is observed (Fig. 61c) together with some pores and fissures with sizes between 50-100 μm , almost completely cemented by micro-crystalline quartz crystals (Fig. 61d) which could correspond to moganite leading to certain degree of micro-porosity. These results are in agreement with those obtained from XRD where differences between both crusts were distinguished (the outer crust with higher alteration degree composed by quartz and calcite and the other crust composed by calcite and moganite). Variability in moganite content has been linked to macroscopic color and texture variations within a sample, indicating that variable moganite content may be linked to changing environmental or depositional conditions (Kingma & Hemley, 1994). The outer zone of sample SX19 presents crystals with radial-fibrous morphologies (which could correspond to moganite) together with nodules of agglomerates of dodecahedral crystals surrounded by inter-crystalline porosity (Fig. 61e). The inner zone of this sample displays less abundant radial-fibrous crystals. However, signs of corrosion pits which give rise to porosity in the crypto-crystalline quartz matrix are also observed (Fig. 61f). This

corrosion signs could be the cause of the higher roughness values obtained in the inner zone of this sample compared to the values measured on the core crystalline zone of sample SX18.

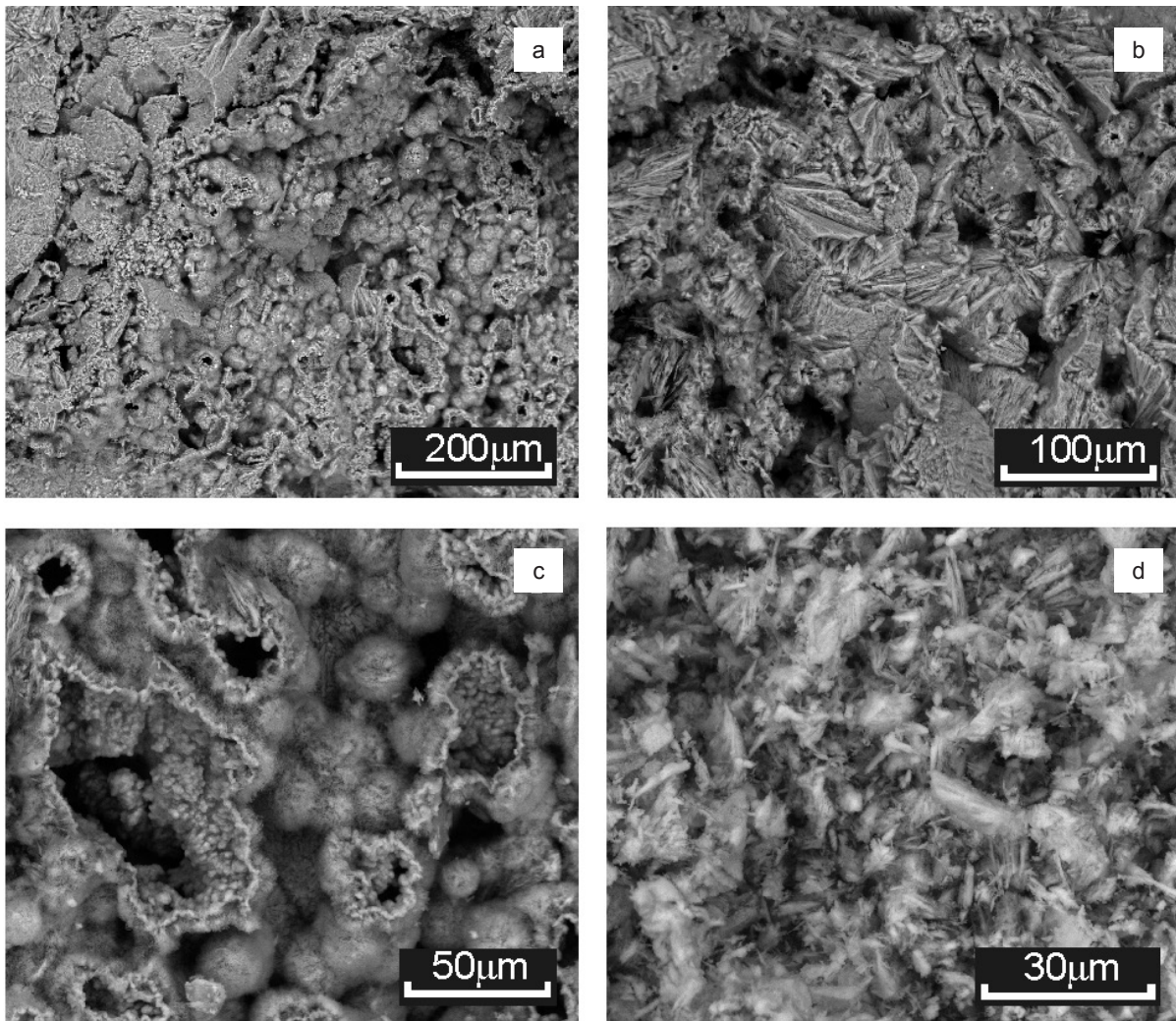


Figure 60. Environmental SEM images from archaeological site flint samples. a) Sample SX3; b) Detail of radial-fibrous texture area in sample SX3; c) Detail of nodular textures in sample SX3; d) Detail of disoriented fibrous texture in sample SX17.

- Study of consolidation treatments

Environmental SEM with EDS

Figure 62 shows some representative ESEM images (800x and 3000x magnifications) of the samples after one month application of the consolidating products. In spite of the previous porosity of the treated samples (which favors the penetration of the products avoiding the formation of surface coatings and agglomerations), surface morphology changes with some differences in all cases due to the application of the products. In the samples treated with SiO₂ nanoparticles (i.e. sample SX3), a heterogeneous distribution of the product is observed (Figs. 62a and 62b) that give rise to agglomerations in the less porous and most crystalline areas of the sample. Besides, a dense gel layer with an apparent smooth texture is observed surrounding and covering the quartz crystals. This morphology is similar to that observed in previous research works where the same product was applied in sandstone samples (Zornoza-Indart & López-Arce, 2016). However in this case, due to the lesser formation of surface agglomerations, cracks are not observed in the consolidating product. In the samples consolidated with ethyl silicate (i.e. sample SX6) the generation of a coating with some fractures covering the whole surface can be noticed (Figs. 62c and 62d). Despite both products produce silica gel, the morphology of this gel is very different. The samples consolidated with acrylic resin (i.e. SX9) show a surface covered by a smooth and dense coating that also covers the small pores (Figs. 62e and 62f). The accumulation of the product can be seen in the inter-granular areas.

By comparison of this coating with the one produced by the SiO₂ nanoparticles, the generated layer in

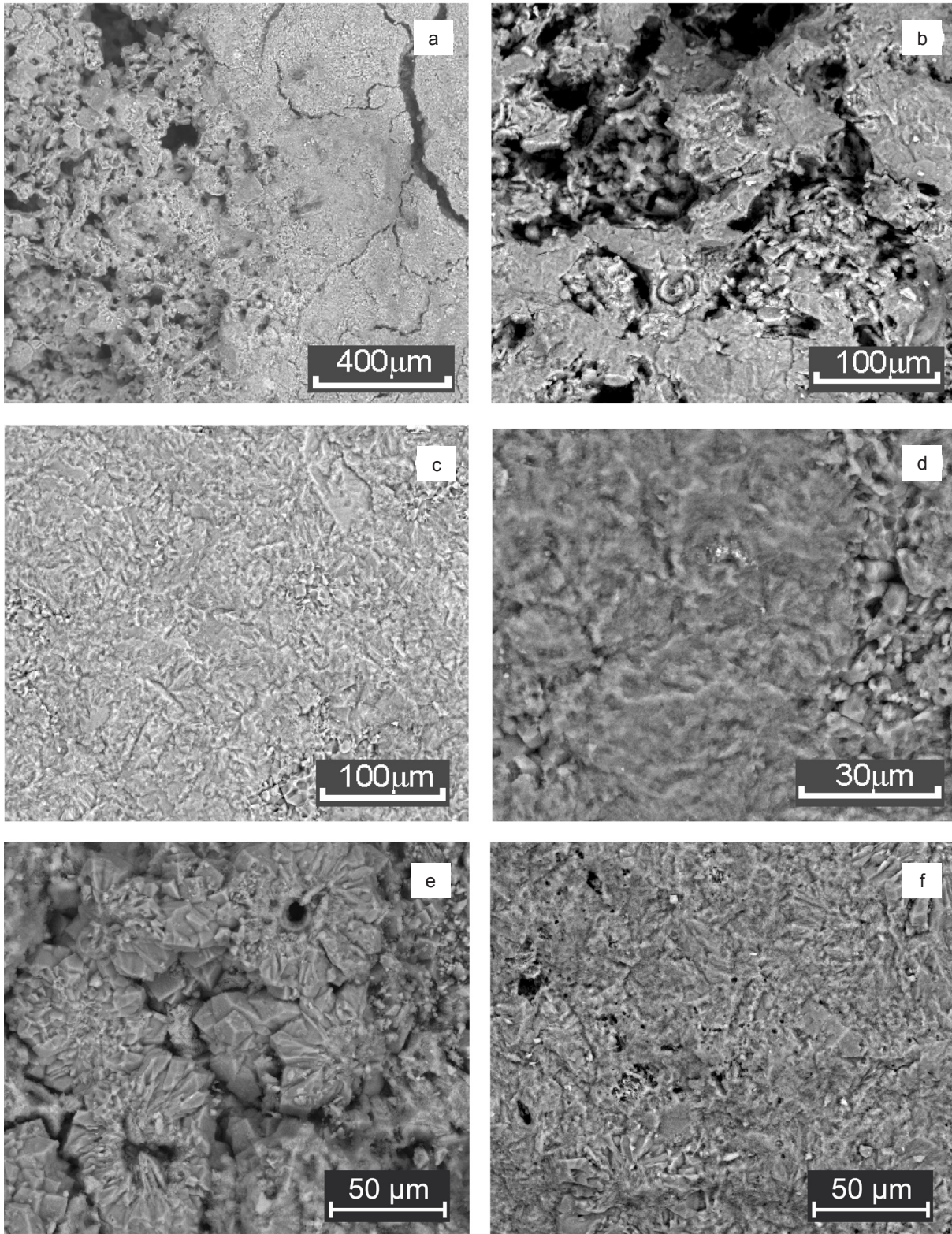


Figure 61. Environmental SEM images from flint outcrop samples. a) External porous zone of sample SX18 with signs of dissolution processes and retraction cracks; b) Crystalline core zone of sample SX18 weathered due to dissolution-recrystallization processes; c) Crystalline core zone of sample SX18 with a crypto-crystalline quite fibrous texture; d) Pores and fissures completely cemented by micro-crystalline quartz crystals in sample SX18; e) Crystals with radial-fibrous morphologies in external zones of sample SX19; f) Inner zone of sample SX19 with less abundant radial-fibrous crystals.

this case is smooth and continuous whereas the nanoparticles generate a micro-roughness.

Figs. 62g and 62h show the surface of simple SX11 after the application of the mixture of SiO_2 and $\text{Ca}(\text{OH})_2$ nanoparticles. A totally fractured dense thick coating has been formed on the surface. In the detailed image (Fig. 62h) this dense coating is formed by $\text{Ca}(\text{OH})_2$ nanoparticles embedded in the silica

gel. The morphology of these nanoparticles is similar to those observed in previous research works (López-Arce & Zornoza-Indart, 2015) but agglomerated inside the formed amorphous silica gel, giving rise to an increase in roughness.

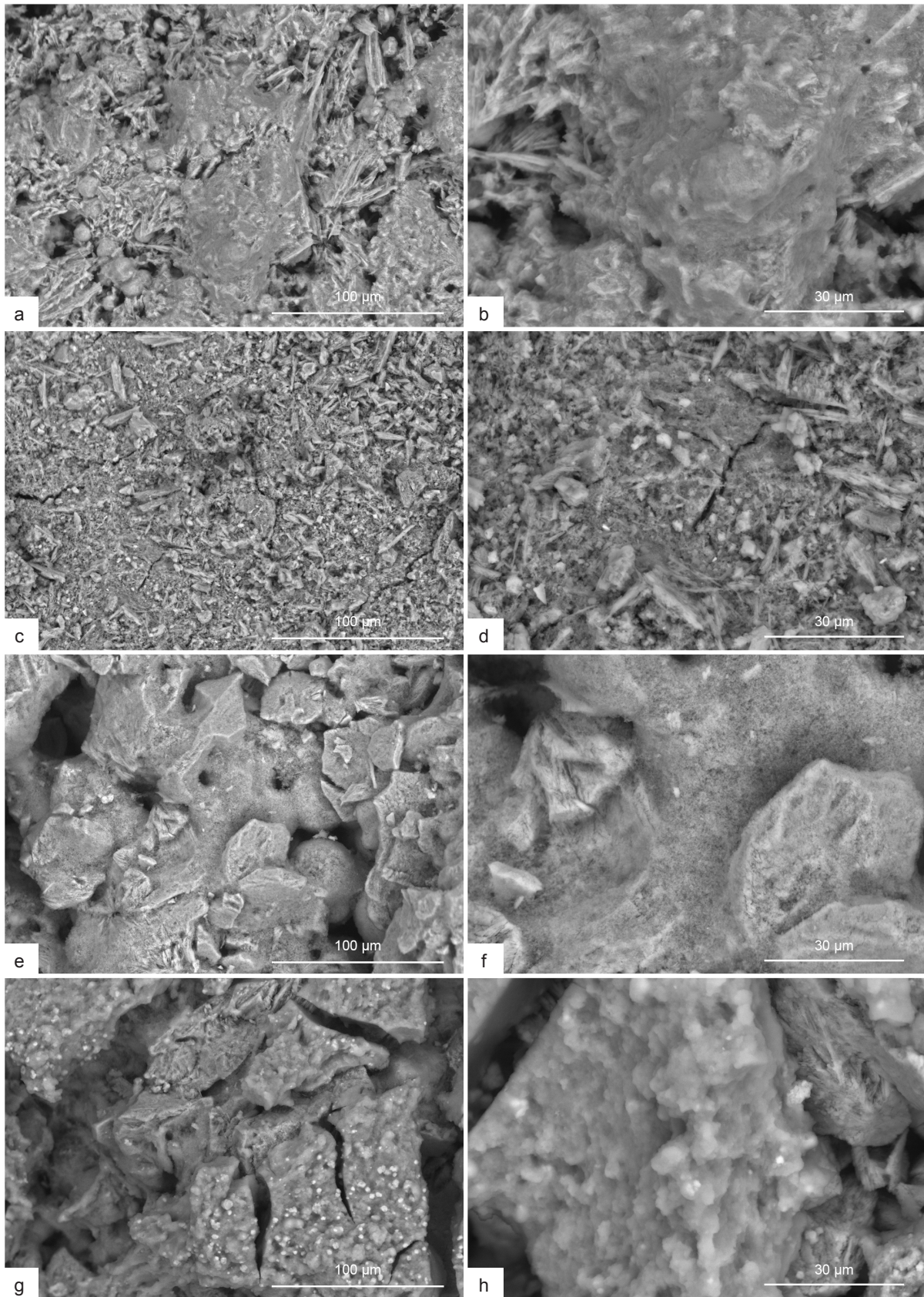


Figure 62. ESEM images with 800x and 3000x magnifications of the samples after one month application of the consolidating products. a and b) Sample SX1 treated with SiO_2 nanoparticles; c and d) Sample SX6 treated with ethyl silicate; e and f) Sample SX9 treated with acrylic resin; g and h) Sample SX11 treated with nanoparticle mixture.

Peeling test

The results of the adhesion test after one month of the application of the products are compiled in Table 37. In all samples a reduction of released material is produced after the application of the products due to its consolidating effect that increases the surface cohesion. The greatest reduction is produced in the samples treated with ethyl silicate, where the released material is 95% reduced (54 mg of released material in the control samples down to 3 mg in the consolidated samples). The nanoparticles SiO_2 product is the following most effective product, since the released material is 89% reduced (releasing 6 mg of material). The acrylic resin product and the mixture of nanoparticles cause a much lower reduction (54% and 41%, respectively). With the mixture of both types of nanoparticles the consolidation effectiveness of the single SiO_2 nanoparticles seems to be limited since its reduction of released material is much higher (89%) than the obtained with the mixture. It should be noted that after the tenth sequence, there is no case where no release of material is produced, so if more sequences had been performed more disaggregation of the surface would have taken place. Although in all cases the release material in the tenth sequence is lower than in the control samples (3.5 mg), i.e. with ethyl silicate (0.2 mg) and SiO_2 nanoparticles (0.13 mg), where a greater reduction is produced by the higher surface cohesion.

Table 37. Average of released material (mg) obtained by peeling test on control and treated flint samples after one month of consolidating product application.

		Released material (mg)				
		Control samples	Nano SiO_2	Ethyl silicate	Acrylic resin	Nano Mixture
Test sequence	1	11.40	0.73	0.50	6.00	5.20
	2	9.10	0.70	0.30	4.13	4.87
	3	6.70	0.23	0.30	3.37	4.77
	4	6.15	1.27	0.40	2.03	3.13
	5	4.85	1.27	0.17	1.70	3.03
	6	4.20	0.27	0.23	1.80	2.30
	7	2.80	0.33	0.23	1.53	2.17
	8	3.60	0.37	0.07	1.17	1.63
	9	2.15	0.90	0.13	1.70	2.07
	10	3.50	0.13	0.20	1.43	2.93
Released material (mg)		54	6	3	25	32
Decrease of released material (%)		/	89	95	54	41

Water vapor adsorption

Results from water vapor adsorption before and after one month of the application of consolidating products are shown in Table 38. Water vapor adsorption by the samples increases in those consolidated with SiO_2 nanoparticles (2.64%) and with ethyl silicate (1.47%) whereas it barely changes in those samples treated with the acrylic resin (-0.41%) and with the nanoparticles mixture (-0.18%). The increase of adsorbed water vapor may be caused by the high hygroscopicity of the formed silica gel in which noticeable transformations in the case of SiO_2 nanoparticles can occur when this is exposed to high and low relative humidity (RH) (Zornoza-Indart & López-Arce, 2016). The water vapor adsorption test was carried out at 100% RH, where the RH of the environment is much higher than the RH_{eq} of the gel (in spite of its great amount of capture water during its formation) so the samples are able to adsorb moisture increasing so the hygroscopic ability due to the deposition and inclusion of the gel on their surfaces and pore systems. Therefore, the slightly higher increase obtained of water vapor adsorption values obtained in the samples treated with the SiO_2 nanoparticles compared to the ethyl silicate could be due to the higher hygroscopic ability of the gel formed from the nanoparticles. This can be related to an increase of surface area due to the addition of nanoparticles that give rise to an increase of the area exposed to sorption processes or even to the creation of micro-porosity that ease the hygroscopicity. This could be a negative feature for the conservation of treated samples since these can be more

sensitive to environmental RH fluctuations that can produce higher mechanical stress and eventually greater decay caused by water vapor and agents linked to it (i.e. dissolution-precipitation, freezing-thaw, microorganisms, pollutants, etc.). Besides, the generation of micro-porosity together with the increase of ability for water vapor adsorption can favor water vapor condensation inside the samples. The scarce variations obtained in the samples treated with the acrylic resin could be explained by the surface coating formed by the resin which blocks the pores preventing so the water adsorption. Bugani et al., 2007 determined that Paraloid® B72 has very high water repellence so in this case it can reduce water vapor adsorption. The small changes produced in the samples treated with the nanoparticles mixture do not seem to be produced in the inner structure of the samples, in spite of the cracking processes observed under SEM. These seem to be caused by the formation of the dense coating over the surface of the samples which blocks and covers their surfaces.

Table 38. Results from water vapor adsorption test before and after one month of the application of consolidating products.

Sample		Dry weight (g)	Humid weight (g)	Gained weight (g)	Gained weight (%)	Δ Gained weight (%)	Average Δ gained weight (%)
Nano SiO ₂	SX1	Before	2.459	2.5035	0.0445	1.8	2.20
		After	2.5285	2.6303	0.1018	4.00	
	SX2	Before	4.3145	4.3519	0.0374	0.86	2.92
		After	4.6658	4.8423	0.1765	3.78	
	SX3	Before	2.1691	2.2022	0.0331	1.5	2.81
		After	3.5434	3.6963	0.1529	4.31	
Ethyl silicate	SX4	Before	5.2886	5.3571	0.0685	1.29	1.05
		After	5.4862	5.6148	0.1286	2.34	
	SX6	Before	1.6284	1.6514	0.023	1.41	1.42
		After	1.7993	1.8503	0.051	2.83	
	SX7	Before	5.1826	5.2209	0.0383	0.73	1.93
		After	5.6629	5.814	0.1511	2.66	
Acrylic resin	SX8	Before	3.1787	3.1998	0.0211	0.66	-0.29
		After	3.0432	3.0545	0.0113	0.37	
	SX9	Before	3.7447	3.7883	0.0436	1.16	0.12
		After	3.7004	3.7481	0.0477	1.28	
	SX13	Before	2.1691	2.2022	0.0331	1.52	-1.05
		After	2.1644	2.1746	0.0102	0.47	
Nano Mixture	SX10	Before	5.9178	5.9766	0.0588	0.99	-0.18
		After	5.864	5.9115	0.0475	0.81	
	SX11	Before	5.5724	5.6405	0.0681	1.22	-0.40
		After	5.5499	5.5958	0.0459	0.82	
	SX12	Before	2.2779	2.2982	0.0203	0.89	0.05
		After	2.171	2.1915	0.0205	0.94	

Water absorption by capillarity and water desorption

Capillarity imbibition kinetics results before and after consolidation of the samples is shown in Figure 63. The first part of the curves indicates the capillary absorption whereas the second part shows the water saturation. The slope of the curve during capillary absorption is the capillary coefficient (C , $g/(m^2s^{0.5})$) which results are compiled in Table 39 This coefficient is closely related to pore system structure. The capillary absorption is produced in just one step until reaching saturation before and after consolidation of all samples (Fig. 63). After consolidation a decrease of C coefficient takes place in all samples, except in two samples treated with the nanoparticles mixture in which C slightly increases. The decrease of C coefficient means that the capillary absorption rate is slower. This can be observed in the capillary

curves of sample SX3 consolidated with SiO_2 , sample SX7 consolidated with ethyl silicate and sample SX8 consolidated with the acrylic resin (Fig. 63). The C decrease is greater in those samples treated with the SiO_2 nanoparticles (-14% in sample SX1, -10% in sample SX2 and -38% in sample SX3) and ethyl silicate (-7% in sample SX4, -24% in sample SX6 and -32% in sample SX7) compared to those treated with the acrylic resin (-25% in sample SX8, -1% in sample SX9 and -5% in sample SX13). This slower absorption rate means that reaching water saturation takes longer time in all samples except in sample SX3. The samples reached saturation more quickly before being treated starting evaporation rapidly as well due to their porosity. In the treated samples to reach saturation takes longer slowing down the beginning of evaporation or their drying process.

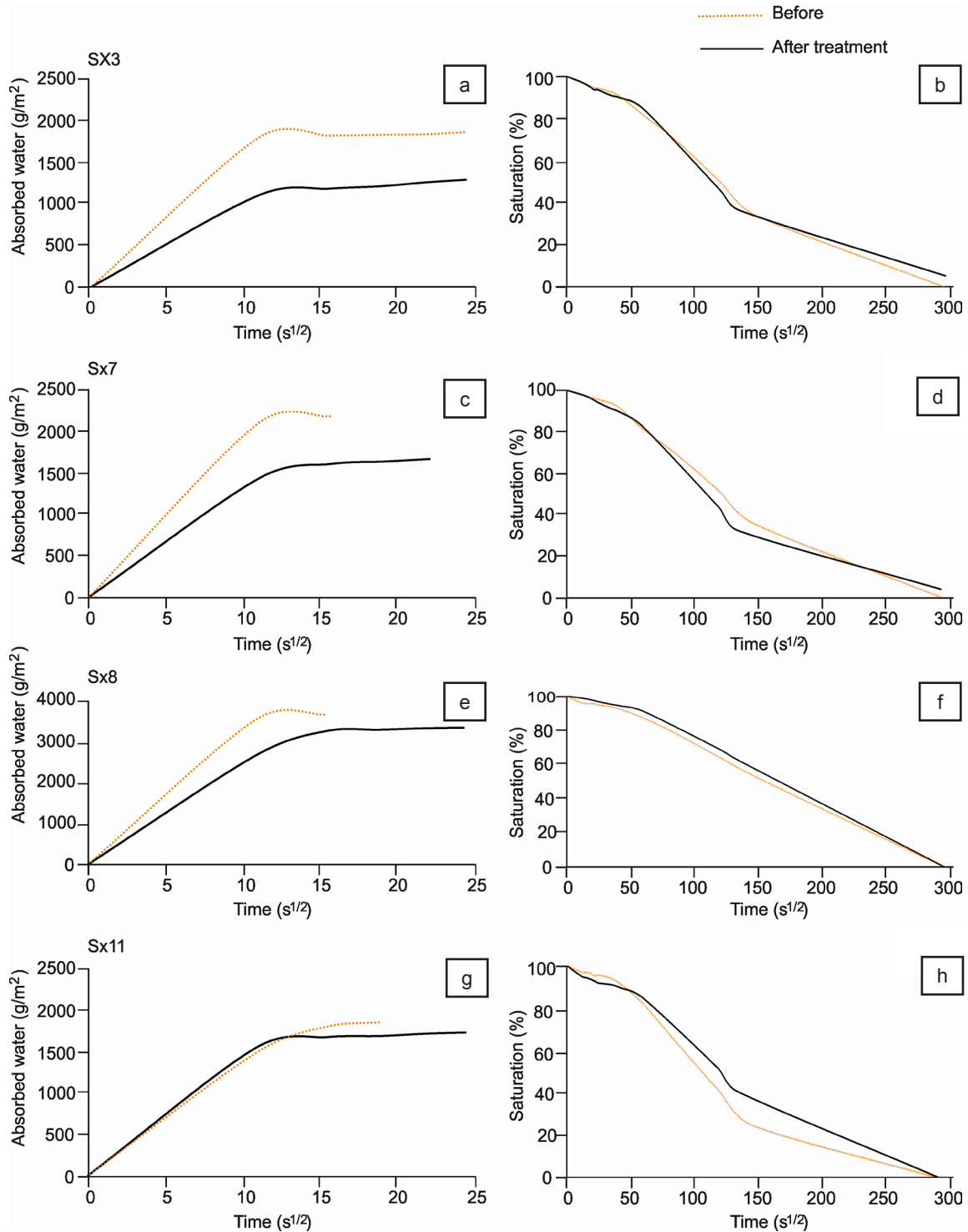


Figure 63. Capillarity curves obtained during water absorption (g/m^2) and saturation (%) of treated flint samples before and after one month of the consolidating product application. a and b) SX3 sample treated with SiO_2 nanoparticles; c and d) SX7 sample treated with ethyl silicate; e and f) SX8 sample treated with acrylic resin; g and h) SX11 sample treated with the nanoparticle mixture.

Table 39. Water absorption by capillarity test and water desorption values and variations (Δ) of flint samples before and after one month of the application of the consolidating products.

Consolidating product	Sample	Total water absorption by capillarity (g)			Capillarity coefficient ($\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{s}^{0.5})$)			Capillarity desorption coefficient ($\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{s}^{0.5})$)		
		Before	After	Δ (%)	Before	After	Δ (%)	Before	After	Δ (%)
Nano SiO ₂	SX1	1.09	0.99	-10	224	193	-14	10	8	-20
	SX2	2.29	2.07	-10	307	275	-10	12	10	-17
	SX3	1.2	0.83	-31	164	101	-38	7	4	-43
Ethyl silicate	SX4	2.23	2.11	-5	180	167	-7	7	7	0
	SX6	0.59	0.42	-28	164	125	-24	8	6	-25
	SX7	1.41	1.08	-23	214	146	-32	9	6	-33
Acrylic resin	SX8	2.11	1.93	-9	324	244	-25	12	11	-8
	SX9	1.11	1.06	-5	141	140	-1	6	5	-17
	SX13	1.53	1.51	-1	221	231	-5	9	9	0
Nano Mixture	SX10	1.54	1.45	-6	161	151	-6	7	7	0
	SX11	1.33	1.26	-5	153	159	4	8	7	-13
	SX12	1.22	1.11	-9	203	206	1	9	8	-11

A decrease in the amount of total absorbed water is also produced in all cases (Table 39). This decrease is again greater in those samples treated with the SiO₂ nanoparticles (-10% in samples SX1 and SX2, and -31% in sample SX3) and ethyl silicate (-5% in sample SX4, -28% in sample SX6 and -23% in sample SX7). This amount is more moderate in the samples treated with the acrylic resin (-9% in sample SX8, -5% in sample SX9 and -1% in sample SX13) and the nanoparticles mixture (-6% in sample SX10, -5% in sample SX11 and -9% in sample SX12). Regarding desorption capillary coefficient or evaporation (Table 39 and Fig. 63), this especially decrease in those samples treated with the SiO₂ nanoparticles, (-20% in sample SX1, -17% in sample SX2 and -43% in sample SX3) and ethyl silicate (-25% in sample SX6 and 33% in sample SX7, whereas is not modified in sample SX4). In the case of acrylic resin, this decrease is -8% in simple SX8 and -17% in sample SX9, while in sample SX13 no variations take place. In samples treated with the mixture of nanoparticles, a decrease in desorption coefficient occurs (-13% in sample SX11 and 11% in sample SX12, while there are no variations in sample SX10). It should be noticed that the samples treated with SiO₂ nanoparticles and ethyl silicate (Figs. 63b and 63d) in addition of losing the absorbed water in a slower way (slower evaporation or drying) these would keep wet longer time. This means that after 24 hours the samples keep having water (i.e. 5% saturation in sample SX3 and 4% in sample SX7) whereas with no consolidation this water would have been lost or evaporated. In the case of SiO₂ nanoparticles, the changes in the hydric behavior could be because the filling of the pores (Malaga-Starzec et al., 2006; Zornoza-Indart & López-Arce, 2016) while in the case of the ethyl silicate these could also happen by the reduction and occlusion of the pores together with the temporally hydrophobic behavior of this product due to the effect of ethoxy groups which remain in the stone until the curing reactions are completed (Scherer & Wheeler, 2009). The time this hydrophobic behavior is maintained varies according to the researches (applied commercial product and substrate type) and authors. This has been observed after three weeks (Lazzarini & Tabasso, 1986), five weeks (Grissom et al., 1999), one month (De Witte et al., 1985), 28 days (Durnan, 2006) and several months (Wheeler, 2005; Scherer & Wheeler, 2009, Naidu et al., 2015). However, in the Tegovakon® V100 data sheet given by the manufacturer is specified that after one month of its use is possible to apply water based treatments assuming therefore that after a month of its application the product must have lost its hydrophobic behavior. This hydric behavior modification in those treated areas can condition the performance of later treatments based on water, such as cleanings or volumetric reintegrations.

Spectrophotometry

The average values obtained from the chromatic changes produced on the surface of the samples after one month of the application of the consolidating products are compiled in Table 40. It is important to notice that before being treated the samples displayed a milky-white color, so the generated changes caused by any treatment applied over a white substrate are much more visible with the naked eye than the applied on another color. These chromatic changes can be divided in two groups: (i) those generated by the nanoparticles (producing similar results although with greater variations in the case of the nanoparticles mixture), and (ii) changes produced by the ethyl silicate and the acrylic resin (being greater in this latter product).

The product that generates the less chromatic changes is that based on SiO₂ nanoparticles. However,

the total color difference (ΔE^*) caused by this product before and after its application is very high (6.15 ± 3.30). This means that the changes produced by this product are visible with the naked eye, since ΔE^* is higher than 5 (NORMAL 20/85, CNR-ICR, 1996) or above 3 according to other authors (Benavente et al., 2003a; Rodrigues & Grossi, 2007). Regarding to the other chromatic parameters, a reduction in the lightness values (-5.74 ± 2.99). The b^* parameter decrease (-2.73 ± 1.12) means that tone changes into a bluish tonality. In previous research works of SiO_2 characterization (Zornoza-Indart & López-Arce, 2016) a certain bluish coloring of the formed silica gel was also observed even though this was transparent. This bluish tonality would be also the cause of the Chroma parameter (C^*) reduction (-2.88 ± 1.19), making the original color (white) looking less pure and more mixed, and the yellow index (YI) reduction (-3.59 ± 1.51) by the tone change towards blue. Besides, there is also a reduction of white index (WI) values (-4.24 ± 1.09) losing the white tonality and decreasing the brightness value (-9.04 ± 4.25).

Table 40. Average variations (Δ) promoted on chromatic parameters (L^* , lightness; a^* position between red and green; b^* position between yellow and blue; C^* , Chroma; E^* , total color; YI, yellow index; WI, white index and brightness) on the flint samples after one month of the consolidating products application.

Consolidating product	ΔL^*	Δa^*	Δb^*	ΔC^*	ΔE^*
Nano SiO_2	-5.74 ± 2.99	-0.74 ± 0.49	-2.73 ± 1.12	-2.88 ± 1.19	6.15 ± 3.30
Ethyl silicate	-6.16 ± 2.16	1.15 ± 0.76	3.67 ± 2	3.86 ± 1.3	7.43 ± 3.73
Acrylic resin	-11.60 ± 1.5	2.61 ± 0.04	5.95 ± 2.99	6.51 ± 2.7	13.75 ± 2.9
Nano Mixture	-14.22 ± 2.1	0.04 ± 0.19	-1.21 ± 0.77	-1.17 ± 0.79	14.28 ± 2.16

Consolidating product	YI (E313-73)	WI (E313-73)	Brightness (ISO)
Nano SiO_2	-3.59 ± 1.51	-4.24 ± 1.09	-9.04 ± 4.25
Ethyl silicate	2.98 ± 0.39	-17.30 ± 10	-13 ± 11
Acrylic resin	11.95 ± 4.6	-16.1 ± 3.45	-17.63 ± 1
Nano Mixture	-1.21 ± 0.14	-14.02 ± 3	-24.20 ± 4.1

The nanoparticles mixture produce similar changes but a little bit rose. ΔE^* is much higher (14.28 ± 2.16) and the decrease of lightness and brightness is also greater (-14.22 ± 2.1 and -24.20 ± 4.1 , respectively) producing the highest changes of all the tested products and leading to an inappropriate result to be applied as a consolidating product. The changes produced by the ethyl silicate and the acrylic resin are different regarding to the tonality acquired by the surface of the samples after their application. In both cases ΔE^* is too high, being this change detectable with the naked eye (7.43 ± 3.73 with the ethyl silicate and 13.75 ± 2.9 with the acrylic resin). The lightness value also decreases in a greater extent than in the case of SiO_2 nanoparticles (-6.16 ± 2.16 in ethyl silicate and -11.60 ± 1.5 in the acrylic resin). In both cases, and contrary to the occurred with the nanoparticles, the Chroma (C^*) values increase due to the coloring change produced on the surface (3.86 ± 1.3 with the ethyl silicate and 6.51 ± 2.7 with the acrylic resin). The b^* parameter also increases, with a surface tone change into yellow (typical of this type of consolidating products), giving rise to values of 9.13 ± 1 in the case of the ethyl silicate and 5.95 ± 2.99 in the case of the acrylic resin. Changes in the YI values are also produced likewise, that in this case the values increase due to the yellow coloring (3.67 ± 2 in the ethyl silicate and 5.95 ± 2.99 in the acrylic resin) and the WI values decrease due to the white tonality loss (own color of the surface) in a greater extent than the SiO_2 nanoparticles (-17.30 ± 3 in the ethyl silicate and -14.02 ± 3 in the acrylic resin). Therefore, is important to notice that although both products (SiO_2 nanoparticles and ethyl silicate) generate a silica gel in the treated sample, their chromatic behavior is totally different. The SiO_2 nanoparticles show a closer behavior to the observed with the $\text{Ca}(\text{OH})_2$ nanoparticles whereas the result obtained with the ethyl silicate is closer to the acrylic resin.

3.1.4. Conclusions

The state of conservation of the chert samples does not firstly depend of the environmental or burial conditions related to salt crystallization, since the natural weathering of fresh chert samples is produced regardless of the archaeological site where chert remains were found. In the site the burial soil does not have soluble salts, and similar weathering is also produced in fresh chert samples from the surrounding outcrops. However,

dampness and water percolations through the archaeological site where the samples were collected could have accelerated weathering causing further decay. The key point of chert weathering seems to be moganite content. Samples that only display quartz do not show significant alterations (needing less conservation treatments); samples with moganite (more soluble and microporous) and quartz are more weathered and powdery (needing consolidation treatments especially on the surface), whereas samples with quartz and calcite are the most decohesioned and worst conserved (needing consolidation treatments both internal and on the surface). The original moganite content of this latter group of samples could have been much higher, giving rise to the increase of substrate porosity and favoring penetration of carbonated waters (from the limestone rocks surrounding all over the sites), allowing calcite precipitation in the porous system. However it should not be disregarded that part of the identified calcite in the archaeological remainders could come from the own host limestone rock where the chert was originally extracted.

The four tested consolidating products applied to the samples provided positive and negative aspects which are reflected in the modifications caused in the physical and aesthetic properties having to choose one product over another depending on the characteristics of the treated sample and the modifications produced in the properties of the sample by the applied product like: (i) composition of the substrate (which like in this case can determinate the conservation state); (ii) chemical or physical compatibility between applied product and substrate; (iii) superficial or internal damage which determines the conservation needs; (iv) environmental conditions; (v) need of later treatments especially thus based on water; (vi) future of the treated object (exposition, storage, conservation on site), etc.

The mixture of SiO_2 and Ca(OH)_2 nanoparticles show positive results regarding to surface cohesion, the positive moderate hydric changes (water vapor absorption slightly modified, faster capillary absorption, less amount of absorbed water and a desorption coefficient slightly slower) and the thicker morphology and denser reached product. However, the significant chromatic changes and the drying shrinkage of the generated layer makes it unsuitable to be used as a consolidating product applied to return cohesion of samples. But it could be a promising product used for volumetric reintegration of loss areas or filling of cracks and fissures in siliceous and calcareous substrates if other mixtures and possibilities are studied to resolve their drawbacks. It is also important to notice that even though the surface consolidation effect is reduced regarding to the effect produced by both products separately, the hydric changes produced by the SiO_2 nanoparticles alone are also reduced, reaching a closer behavior to that observed with the Ca(OH)_2 , i.e. no variations in water vapor absorption, faster water capillarity rate, moderate decrease of amount of absorbed water and slight decrease or even no variation in the evaporation rate.

The acrylic resin (one of the most frequently used consolidating products applied in the field of archaeological conservation) shows a very low consolidating effect and very high chromatic changes compared to the other products. It shows lower hydric changes, although the amount of absorbed water is also reduced and the capillary absorption and desorption rates are slowed down. However, the solvents used in this type product are not usually miscible with water so, its use on site in samples containing water or moisture is not suitable although it is the fastest product. The ethyl silicate product shows a very high consolidating action efficacy, but it produces very high chromatic changes and significantly modifies the hydric behavior of the samples, i.e. increases water vapor absorption, decreases the amount of absorbed capillary water and slows down capillary absorption and desorption rates due to the formation of a superficial film that occludes the pores and remains temporally hydrophobic conditioning the performance of later water based treatments. Furthermore, it displays cracks and fractures of the generated surface coating. Finally, the SiO_2 nanoparticles product shows a very high consolidating action efficacy and chromatic changes (although visually perceptible) are scarce. They can be applied in substrates containing water and allows the subsequent application of water treatments like cleaning or volumetric reintegrations. Also, the generation of the gel, 3-4 days, is faster than in the case of the ethyl silicate. But, they modify the hydric behavior in a similar way than the ethyl silicate although it does not appear to be due the production of a hydrophobic film but to changes in the porous structure.

It should be determined the durability or efficacy of these products in a long term and to know if the hydric modifications produced by the different consolidating products could generate differential hydric behaviors in the treated samples and between areas consolidated and areas where the consolidating product does not penetrate. This is important since it could lead to retentions and accumulations of water or moisture, giving rise to a more susceptibility of the samples to relative humidity changes or environmental fluctuations that could cause stress in the treated samples leading to future decay processes.

3.2. Influence of different environmental conditions in the consolidation of stone with alkoxysilane and inorganic nano Ca(OH)_2 : application on-site and in laboratory

Scientific production

- Indexed journal article

Zornoza-Indart, A., López-Arce, P., Simão, J., Leal, N., & Zoghiami, K. (2014). Accelerated aging experiments with saline fog, involving ventilation in calcarenitic monument rocks. *Comunicações Geológicas*, 101, 1181-1185.

- International conference

Zornoza-Indart, A., López-Arce, P., Zoghiami, K., Álvarez de Buergo, M., & Fort, R. (2013). *Different environmental conditions in the consolidation of stone with organosilicic and inorganic nano Ca(OH)_2 : The case of the Spanish Fort of Bizerte, Tunisia*. Paper presented at the InART'13, Evora, Portugal.

Summary

To study the influence of environmental conditions (medium RH and high RH) in the consolidation treatment of a typical Mediterranean calcarenite stone using different organosilicic and nano inorganic consolidating products, two alkoxysilane products based on ethyl silicate (Tegovakon® V100 and KSE300 applied by brush), and two concentrations of inorganic products based on calcium hydroxide nanoparticles (Ca(OH)_2) (Nanorestore® (5 g/l) and CaLoSil® IP25 (25 g/l) applied by spray and by brush) were tested and assessed. The evaluation of the consolidation was carried out both on-site in the Spanish Fort of Bizerte (Tunisia) and, in the laboratory using stone specimens from decayed ashlar by means of non-destructive analysis techniques, many of them portable. Karsten pipe and spectrophotometry were performed on-site before, after 5 days from products application and after 8 months. In the laboratory, blank and treated samples were studied by scanning electron microscopy, peeling test, ultrasonic velocity propagation, surface micro hardness, mercury intrusion porosimetry, optical surface roughness and water absorption and desorption by capillarity, before and after 30 days from consolidating product application. Results show great differences in the consolidation effect and in the changes produced in the physical properties of the substrate after using alkoxysilane products or products based in nanoparticles. The relative humidity (RH) of the consolidation environment affects the physical properties and therefore the durability of the treated substrates in all cases. In the case of ethyl silicate products, despite their higher consolidation effectiveness, these affected the stone color parameters being visible with the naked eye and causing drastic changes in the hydric behavior. Regarding Ca(OH)_2 nanoparticles, higher carbonation of the nanoparticles takes place under high RH producing greater increases of the internal cohesion and changes in surface characteristics of the treated stones. In spite of the product with concentration of 25 g/l promotes higher changes in the substrate, these changes are not proportional (5 times) comparing the obtained results with the less concentrated product (5 g/l).

3.2.1. Objective

The purpose of the research is to analyze the consolidation effect of the most used alkoxysilane and commercially available nano Ca(OH)_2 consolidating products and to study the influence of environmental conditions (RH) in the consolidation treatments of a typical Mediterranean calcarenite stone, both on-site and in laboratory, using the application methods employed by restorers and their assessment mainly with non-destructive techniques.

3.2.2. Experimental design

- On-site: Spanish Fort of Bizerte (Tunisia)

Stone specimens

The on-site study was performed in the Spanish Fort of Bizerte (Tunisia). The monument was chosen

because, like many other monuments on the coast of Tunisia, it is built with a very common stone type used in historical monuments of the Mediterranean basin. Also it was chosen due to the bad conservation state of the monument and the highly weathered ashlar, showing honeycomb deterioration patterns, decohesion and loss of material, partially caused by marine aerosol action. Besides, the monument itself shows signs of moisture, joint mortars disaggregation and inappropriate restoration interventions. The on-site consolidation was performed on squared areas of 20 cm² in eight ashlar of the same line (Fig. 64) to be at the same height (1.1 m from the ground) and to have the most similar conditions of moisture, insolation, etc. Although the ashlar present dramatic alveolar weathering due to marine aerosol action, the salt content of the calcarenite stones is negligible. In a previous research of the efficiency of salt removal using different poultices and application methods in the same monument (Zornoza-Indart et al., 2012d), regarding to the salt content of the ashlar, made by means of ion chromatography analysis at different depths, it was concluded that the salt content of the ashlar (8 ashlar were studied) was minimum (between 0 and 2 mg/l). Also in a study carried out by Zoghalmi et al., (2016) in the same monument, where the differential erosion patterns on the rock ashlar used in the construction of the main facade of the monument, the salt content of the calcarenite stones was around 2 mg/l (1.4 ppm of sulfates), concluding that is was a negligible content.

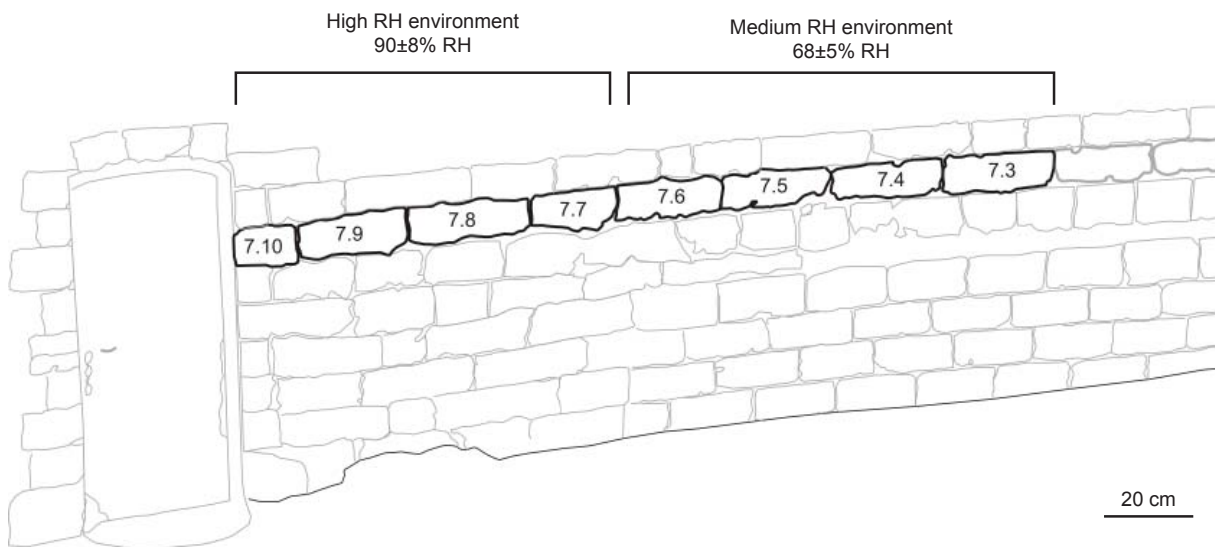


Figure 64. Location of the consolidating products (alkoxysilane and inorganic nano $\text{Ca}(\text{OH})_2$) application on-site (Spanish Fort of Bizerta (Tunisia)). 7.3-7.6 calcarenite stone ashlar were treated in medium RH environment ($68\pm 5\%$ RH) and 7.7-7.10 ashlar were treated in high RH environment ($90\pm 8\%$ RH).

Consolidating products

Three consolidating products have been applied on-site (Table 41): two alkoxysilane consolidating products (ethyl silicates) by brush: i) Tegovakon® V100 (Evonik Industries AG), one of the most used conventional alkoxysilane consolidants in the restoration field with an active content of about 98.5%; ii) KSE300 (Remmers) another used conventional alkoxysilane product with an active content of about 99% and; iii) Nanorestore® (C.T.S), a product based on a colloidal dispersion of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ nanoparticles in isopropyl alcohol at a 5 g/l concentration, applied both by brush and spray. It was applied by these two methods to compare the obtained results from both types of application, due to the lack of research works carried out to know which performs better under a real application since these new products have not often been applied on-site. The amount of necessary product was calculated by means of the quantity of needed water until the saturation of the surface (20 ± 2 ml) applying finally 21 ml of each product.

Experimental conditions

Two environmental conditions were used. First, the average weather conditions of Bizerta in March (from <http://www.weatheronline.co.uk/weather/>), a medium RH environment ($15\pm 3^\circ\text{C}$ temperature, $68\pm 5\%$ RH and 504 ± 27 ppm CO_2), and an artificially created environment generated using plastics covers and water containers to generate a high RH ($90\pm 8\%$ RH). The artificially created environment was kept

Table 41. Treated stone ashlar, applied consolidating products and environmental conditions on-site.

Ashlar	Applied consolidating product		Environmental conditions	Application method	Amount of product
	Consolidant type	Commercial product			
7.3	Ethyl silicate	KSE300	Medium RH 15±3°C 68±5% RH	Brush	21 ml
7.4	Nano Ca(OH) ₂	Nanorestore®		Brush	
7.5	Nano Ca(OH) ₂	Nanorestore®		Spray	
7.6	Ethyl silicate	Tegovakon® V100		Brush	
7.7	Ethyl silicate	KSE300	High RH 15±3°C 90±8% RH	Brush	
7.8	Nano Ca(OH) ₂	Nanorestore®		Brush	
7.9	Nano Ca(OH) ₂	Nanorestore®		Spray	
7.10	Ethyl silicate	Tegovakon® V100		Brush	

during 5 days. The CO₂ concentration was registered by a CO₂ detector (Telaire® 7001, Goleta, CA, USA) connected to a Hobo® Data Logger to register CO₂ (0–10,000 ± 1 ppm on display and 0–2500 ppm on data logger, with accuracy of ±50 ppm or ±5 % of reading up to 5000 ppm), T range 0–50 ± 1° C, and RH range 0–95%. Environmental control devices, ibuttons® model DS1923-F5, were placed in each environment to measure T and RH during the experiment, using the software OneWireViewer version 3.04.

Analytical techniques and experimental procedures

To evaluate the consolidation effect on-site, Karsten pipe and spectrophotometry (both non-destructive portable analysis techniques) were used. The treatments were evaluated 5 days after the application of the consolidating products and after 8 months.

Karsten pipe was used to evaluate changes in the hydric behavior of the substrates after the application of the different products, measuring the time required for the capillary absorption of a determined water volume. The RILEM (1980) standard recommendations were followed with modifications, because due to the high porosity of the substrates water was absorbed so quickly to take measurements after 5 minutes, deciding to record the time required to absorb the amount of 30 ml of water. Due to the heterogeneity of the stone ashlar the evaluation was made exactly in the same places before, after 5 days and after 8 months from the application of the treatments.

Spectrophotometry was performed with a spectrophotometer MINOLTA CM-700d using the CieLab color space; standard illuminant was D65 and observer angle, 10°. The measured parameters were L*, which accounts for luminosity, a* and b* coordinates (a* being the red-green parameter and b* the blue-yellow), total chrome difference ΔC^* provided as a result of the formula $\Delta C^* = (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2)^{1/2}$, total color difference ΔE^* provided as a result of the formula $\Delta E^* = ((\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2)^{1/2}$, white (WI) and yellow (YI) indexes were measured according to ASTM E313-73 (ASTM, 1993) and brightness measured according to ISO 2470-2 (ISO, 1999). 15 measurements were made in each treated ashlar area before, after 5 days and after 8 months.

- Laboratory experiments

Stone specimens

Fourteen cubic specimens (5 x 5 x 5 cm) were used for the laboratory experiments collected from loosen deteriorated stone ashlar of the 16th century Spanish Fort of Bizerta (Tunisia).

Consolidating products

Besides the three products used on-site (Tegovakon® V100, KSE300 and Nanorestore®), another product based on a colloidal dispersion of Ca(OH)₂ nanoparticles in isopropyl alcohol with a 25 g/l concentration (CaLoSil® IP25, IBZ-Salzchemie GmbH & Co.KG) was used. Two specimens were treated with each product by brush. The amount of product necessary to consolidate each specimen was calculated by means of the total amount of water absorbed at atmospheric pressure following the standard UNE-EN 13755 (Aenor, 2002) (50±1 ml) applying finally 50 ml of each product (Table 42).

Experimental conditions

After the application of the consolidating products, the samples were exposed to two specific environmental conditions previously tested: medium RH (19±1°C temperature (T), 52±3% and 50±2% RH, and high RH (19±1°C temperature, 90±2% and 88±2% RH) inside of closed containers used as

climatic chambers for 30 days (Table 42). The closed containers were sealed with a plastic film with small holes to allow the release of alcohol evaporation of the consolidating products. Two samples treated with the ethyl silicate (Tegovakon® V100) were exposed to the medium RH environment ($52\pm 3\%$ RH by means of a closed container with a saturated salt solution of $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ (RHeq 54% at 20°C)). Other two samples, treated with the same product and, with the other ethyl silicate (KSE300), were exposed to a high RH environment ($90\pm 2\%$ RH by means of a container with water in the base). Due to the limitation of samples collected from the loosen ashlar of the Fort, the KSE300 product (less commonly used ethyl silicate) was only applied in the high RH environment because better colorimetric results were obtained in that environment on-site. Regarding the samples treated with nano $\text{Ca}(\text{OH})_2$, four samples (two for each product) were exposed to the medium RH environment ($50\pm 2\%$ RH by means of a closed container with a saturated salt solution of $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$) and the other four samples were exposed to the high RH environment ($88\pm 2\%$ RH by means of a container with a saturated salt solution of $\text{MgSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (RHeq 90% at 20°C)). The nanoparticles carbonation was accelerated by means of a yeast fermentation system that was connected to the chamber to maintain a CO_2 concentration above 2500 ppm (López-Arce & Zornoza-Indart, 2015). The same aforementioned CO_2 detector and environmental control devices used on site were used to register the CO_2 concentration, T and RH during the experiment inside the laboratory room and inside the container connected to the yeast system.

Table 42. Stone specimens, applied consolidating products and environmental conditions in the laboratory.

Specimen	Applied consolidating product		Environmental conditions	Application method	Amount of product
	Consolidant type	Commercial product			
B1-1 B1-2	Ethyl silicate	Tegovakon® V100	Medium RH $19\pm 1^\circ\text{C}$ $52\pm 3\%$ / $50\pm 2\%$ RH	Brush	50 ml
B1-3 B1-4	Nano $\text{Ca}(\text{OH})_2$	Nanorestore® (5 g/l)			
B1-5 B1-6	Nano $\text{Ca}(\text{OH})_2$	CaLoSil® IP25 (25 g/l)			
B1-7 B1-8	Ethyl silicate	Tegovakon® V100			
B1-9 B1-10	Ethyl silicate	KSE300			
B1-11 B1-12	Nano $\text{Ca}(\text{OH})_2$	Nanorestore® (5 g/l)			
B1-13 B1-14	Nano $\text{Ca}(\text{OH})_2$	CaLoSil® IP25 (25 g/l)	High RH $19\pm 1^\circ\text{C}$ $90\pm 2\%$ / $88\pm 2\%$ RH		

Analytical techniques and experimental procedures

The stone specimens exposed to medium and high RH environments were analyzed by means of several techniques before and after 30 days from the consolidating products application.

The scanning electron microscope (SEM) JEOL JSM 6400 was used to observe the surface morphology of the stone samples before and after treatments. The analysis conditions were 0.2–40 kV accelerating voltage, 6×10^{-1} A current, 10^{-5} Torr vacuum, 35 Å resolution, 8 mm and 35 kV working distance, and 20 kV accelerating voltage for image acquisition.

Peeling test was carried out on the surface of the stone samples to study the decrease of released material by means of a transparent double-side adhesion tape (Tesa®), 1.5 cm wide \times 5 cm long, 2 zones per sample (10 sequence in each one) and 90 seconds per each sequence (Drdácký et al., 2012). The ultrasonic velocity (V_p or P-wave velocity) was measured to evaluate the decrease in effective porosity due to the filling of the pores by the consolidating products. P-wave propagation time was measured to a precision of 0.1 μs with a PUNDIT CNS Electronics instrument. Standard recommendations were followed according to the Spanish and European standard UNE-EN 14579 (Aenor, 2005). The frequency of the transducers with diameter of the flat contact area of 50 mm was 54 MHz. Four measurements were taken in direct transmission/reception mode, across opposite parallel sides of the cubic specimens in the three spatial directions.

Surface micro hardness was measured by means of a metal hardness tester Equotip 3 (Proceq), standardized according to the standard test ASTM A956 (ASTM, 2006). An impact device “D” was used to obtain HLD values with a range of measurements between 1-999 HLD, accuracy ± 4 HL (0.5% at 800 HL), with impact energy of $11.5 \text{ N}\cdot\text{mm}^{-2}$ and automatic correction for impact direction. Ten measurements

were performed on each specimen, over the consolidating product absorption face.

Mercury intrusion porosimetry (MIP) was applied to assess sample porous structure, i.e., total porosity (P) and pore size distribution (PSD). Readings were taken in pore diameters of 0.005–400 μm under measuring conditions ranging from atmospheric pressure to 60,000 psia (228 MPa) with a Micromeritics Autopore IV 9500 MIP. Due to the impossibility of performing a destructive analysis that requires the fragmentation of the samples, the treated samples were compared with the blank specimens.

Optical surface roughness (OSR) analyses were performed on the treated face of the stone samples specimens to evaluate the change in surface roughness after the application of the treatments. Three measurements were performed on each specimen, over the consolidating absorption face. The equipment used was a contact-free surface profilometer (white light), TRACEiT, Innowep GmbH. The average roughness parameters according to the DIN EN ISO 4287 standard (ISO, 1998) were used: Ra (arithmetic mean of the absolute values of profile deviations from the mean line) and Rz (sum of the vertical distances between the five highest peaks and the five deepest valleys within the sampling length). The cutoff (λ_c) used for calculations was 0.80 mm.

Water absorption and desorption by capillarity were carried out to study the changes in the hydric behavior due to the application of the treatments according to the standard test UNE-EN 15801 (Aenor, 2010) using $\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{s}^{1/2})$ instead of $\text{kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{s}^{1/2})$.

3.2.3. Results and discussion

- On-site: Spanish Fort of Bizerte (Tunisia)

Karsten pipe

Results of the Karsten pipe before and after treatment application on the ashlars, after 5 days and 8 months from the consolidation are compiled in Table 43.

In the case of the ethyl silicate (Tegovakon® V100 and KSE300) after 5 days from its application, because the temporally hydrophobic behavior of these products, due to the effect of ethoxy groups which remain in the stone until curing reactions are completed (Scherer & Wheeler, 2009), no water is absorbed, so was not possible to quantify the time required for a capillary absorption of 30 ml of water. In the case of nano $\text{Ca}(\text{OH})_2$, both in its application by spray and brush, the time for the water absorption slows down especially in the high RH environment. Between the two application methods, in both environments the time required for the capillary absorption of the same amount of water (30 ml) is higher in the application of the product by spray (28% higher in the case of medium RH and 31% in the case of high RH). This difference can be caused for a less penetration of the product in the pore network of the stone and a higher saturation of the surface in the spray application, causing the accumulation of the product on the surface and promoting major hydric superficial changes.

Table 43. Karsten pipe results obtained on-site. Time (seconds) required for a capillary absorption of 30 ml of water, before, after 5 days from consolidating product application and after 8 months.

Ashlar	Consolidant type	Commercial product	Before (sec)	After 5 days (sec)	Δ (%)	After 8 months (sec)	Δ (%)
7.3	Ethyl silicate	KSE300	59	-	-	135	129
7.4	Nano $\text{Ca}(\text{OH})_2$	Nanorestore®	60	65	8	185	208
7.5	Nano $\text{Ca}(\text{OH})_2$	Nanorestore®	60	77	28	246	310
7.6	Ethyl silicate	Tegovakon® V100	181	-	-	1200	563
7.7	Ethyl silicate	KSE300	41	-	-	420	924
7.8	Nano $\text{Ca}(\text{OH})_2$	Nanorestore®	200	235	17	108	-46
7.9	Nano $\text{Ca}(\text{OH})_2$	Nanorestore®	47	62	31	36	-23
7.10	Ethyl silicate	Tegovakon® V100	60	-	-	111	85

After 8 months from the application of the consolidating products, the ethyl silicates, in addition to the reduction and occlusion of the pores by the consolidating product layers created in the substrate, the reduction of the absorption rate is because the product remains hydrophobic. The time this hydrophobic behavior is maintained varies according to different researches (applied commercial product and substrate type) and authors. This has been observed after three weeks (Lazzarini & Tabasso, 1986), five weeks (Grissom et al., 1999), one month (De Witte et al., 1985), 28 days (Durnan, 2006) and several months (Wheeler, 2005; Scherer & Wheeler, 2009; Naidu et al., 2015). However, the Tegovakon® V100

data sheet provided by the manufacturer specifies that after one month of its use is possible to apply water based treatments, assuming therefore that the product must have lost its hydrophobic behavior after one month from its application. In this case, after 8 months the hydrophobicity is kept, slowing down dramatically the capillary absorption rate and hindering following treatments like for example desalination.

Regarding $\text{Ca}(\text{OH})_2$ nanoparticles, while in the medium RH the absorption rate slows down (the time required for capillary absorption of 30 ml increases 208% in the ashlar treated by brush and 310% in the ashlar treated by spray), in the high RH environment, the absorption rate increases (the time required for capillary absorption of 30 ml decreases 46% in the brush application and 23% in the spray application). These different results, obtained depending on the environmental conditions of treatment exposure, can be caused due to in the medium RH less penetration of the product is achieved due to a faster evaporation of the solvent, causing the accumulation of the nanoparticles on the surface, occluding the surface pores and slowing down water absorption. Whereas in the high RH, the water absorption is faster, allowing a greater penetration of the product, preventing its accumulation on the surface and favoring major changes in the pore system by the creation of micropores that accelerate water absorption. The difference between the results obtained after 5 days and after 8 months may be due to the carbonation of the nanoparticles so, while after 5 days the product occludes the pores and slows down the water absorption, after 8 month the nanoparticles have carbonated, creating micropores and increasing the water absorption rate. Like after 5 days, between the two application methods, the spray application shows worse results than the brush application in both environments (higher slowing down of the water absorption rate in the medium RH and a lower increase in the case of the high RH).

Spectrophotometry

The changes in the colorimetric parameters suffered by the treated ashlars due to the application of the consolidating products after 5 days of its application and after 8 months are compiled in Table 44.

Both ethyl silicate products affected the stone color parameters, being visible with the naked eye, because ΔE^* is over 5 (CNR-ICR, 1996) or greater than 3 according to other authors (Benavente et al., 2003a; Rodrigues & Grossi, 2007) in all the cases. In spite of the chromatic changes on the treated surfaces continue being visually perceptible after 8 months, these are reduced in all cases. For example, the reflectance value of the stone ashlar 7.6 treated with ethyl silicate (Tegovakon® V100) in medium RH (Fig.65a), after 8 months is similar to the untreated ashlars. Comparing the results of both products, Tegovakon® V100 produces less variations in medium RH while KSE300 product produces less variations in high RH environment. In all the ashlars treated with ethyl silicates also a decrease in the luminosity (L^*) and the brightness values is produced due to the surface layer developed by the product on the stone substrate. Also an increase in the yellow index (YI) is produced in both environments due to the yellowish tonality of the product after 5 days. Nevertheless, that yellowish tonality is lost after 8 months.

In the case of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ nanoparticles, scarce chromatic changes are produced on the surface of the substrates, showing a very reduced ΔE^* , being not visually perceptible. In general, contrary to the behavior observed with the ethyl silicates, the chromatic changes are higher after 8 months (even though these continue being visually imperceptibles) (Fig. 65b). This difference may be produced because when the nanoparticles carbonate their size increases, causing more chromatic changes. In both environments, the application of the product by spray generates greater chromatic changes on the surface due to a lower penetration of the product though the pore network of the stone caused by a higher saturation that promotes the accumulation of the product on the surface. In the case of the application by brush, less chromatic changes are observed in the high RH environment application.

- Laboratory experiments

Scanning electron microscopy (SEM)

Figure 66 shows the SEM images of the surface of the stone treated samples obtained with a magnification of x400, x2000x and x3000, where different morphological features can be observed depending on the consolidating product applied and the RH of the consolidation environment.

The samples treated with ethyl silicate, Tegovakon® V100, show the development of a dense layer that covers the whole surface. In the medium RH consolidation environment (Fig. 66a) a homogeneous layer without fissures is observed. However, on the surface of the sample consolidated in a high RH

Table 44. Average variations (Δ) promoted on chromatic parameters (L^* , lightness; a^* position between red and green; b^* position between yellow and blue; C^* , Chroma; E^* , total color; YI , yellow index; WI , white index and brightness) on the treated ashlar after 5 days from the application of the consolidating products exposed to medium and high RH environments and, after 8 months.

Ashlar	Consolidant type	Comparing measures	ΔL^*	Δa^*	Δb^*	ΔC^*	ΔE^*	ΔWI	ΔYI	Δ Brightness
7.3	Ethyl silicate (KSE300)	Before-after 5 days	-9.29	1.68	2.10	2.55	9.68	-0.56	7.84	-7.82
		Before-after 8 months	-5.79	0.16	-1.48	-1.34	5.98	4.25	0.35	-3.94
7.4	Nano $Ca(OH)_2$ 5 g/l Brush	Before-after 5 days	0.83	-0.08	-0.28	-0.30	0.88	-0.01	-0.83	0.72
		Before-after 8 months	0.17	-1.10	-3.01	-3.21	3.21	6.35	-4.71	1.70
7.5	Nano $Ca(OH)_2$ 5 g/l Spray	Before-after 5 days	0.18	-0.56	-1.31	-1.42	1.43	2.45	-2.00	0.82
		Before-after 8 months	-0.73	-1.30	-2.89	-3.17	3.25	5.45	-4.32	0.76
7.6	Ethyl silicate (Tegovakon® V100)	Before-after 5 days	-9.80	1.63	2.10	2.54	10.15	-0.19	8.06	-8.29
		Before-after 8 months	-6.45	-0.49	-3.29	-3.25	7.25	7.60	-2.27	-3.26
7.7	Ethyl silicate (KSE300)	Before-after 5 days	-5.49	1.32	1.90	2.23	5.96	-1.73	5.35	-5.71
		Before-after 8 months	-3.39	0.22	-1.00	-0.86	3.54	2.94	-0.09	-2.62
7.8	Nano $Ca(OH)_2$ 5 g/l Brush	Before-after 5 days	3.47	-0.60	-2.06	-2.14	4.08	3.60	-4.60	4.15
		Before-after 8 months	-0.60	-0.40	-1.81	-1.84	1.94	3.77	-2.53	0.36
7.9	Nano $Ca(OH)_2$ 5 g/l Spray	Before-after 5 days	-2.46	-0.38	-1.16	-1.22	2.75	3.02	-0.67	-1.46
		Before-after 8 months	-3.47	-0.65	-2.07	-2.17	4.09	5.09	-1.70	-2.09
7.10	Ethyl silicate (Tegovakon® V100)	Before-after 5 days	-7.32	1.13	0.41	0.79	7.42	2.00	4.18	-5.63
		Before-after 8 months	-8.63	-0.19	-3.27	-3.12	9.23	8.00	-1.19	-5.05

environment (Fig.66b) the surface layer formed by the consolidating product is almost totally fractured and detached from the stone surface, where the consolidant layer separated from the stone can be clearly observed.

In the sample treated with KSE300 in high RH environment (Fig.66c), a denser layer of consolidating product on the surface compared to the one observed in the case of Tegovakon® V100 is noted. Due to this denser layer it completely covers the morphology of the stone substrate and is totally fractured. The difference on the morphology of this created layer on stone the surface comparing the two ethyl silicate products may be due to the higher active content in the case of KSE300 (even though is only 0.5% higher than Tegovakon® 100).

Figures 66d and 66e show the surface of the samples treated with $Ca(OH)_2$ with a concentration of 5 g/l in medium RH and high RH environments. In both cases the product shows the characteristic morphology developed under a high relative humidity (75-90% RH) already observed in previous research works showing large amount of amorphous calcium carbonate (ACC) covering the stone surface together with aggregated microcrystals of calcium carbonate (Rodríguez-Navarro et al., 2005; López-Arce et al., 2011a), being possible to note the partial filling of the pores due to the treatment (Daniele et al., 2008). Spherulitic particles (below 1 micron in diameter) are surrounded by an amorphous smooth film, that resembles to vaterite crystals and ACC,. However, it can be noticed that in medium RH there are more

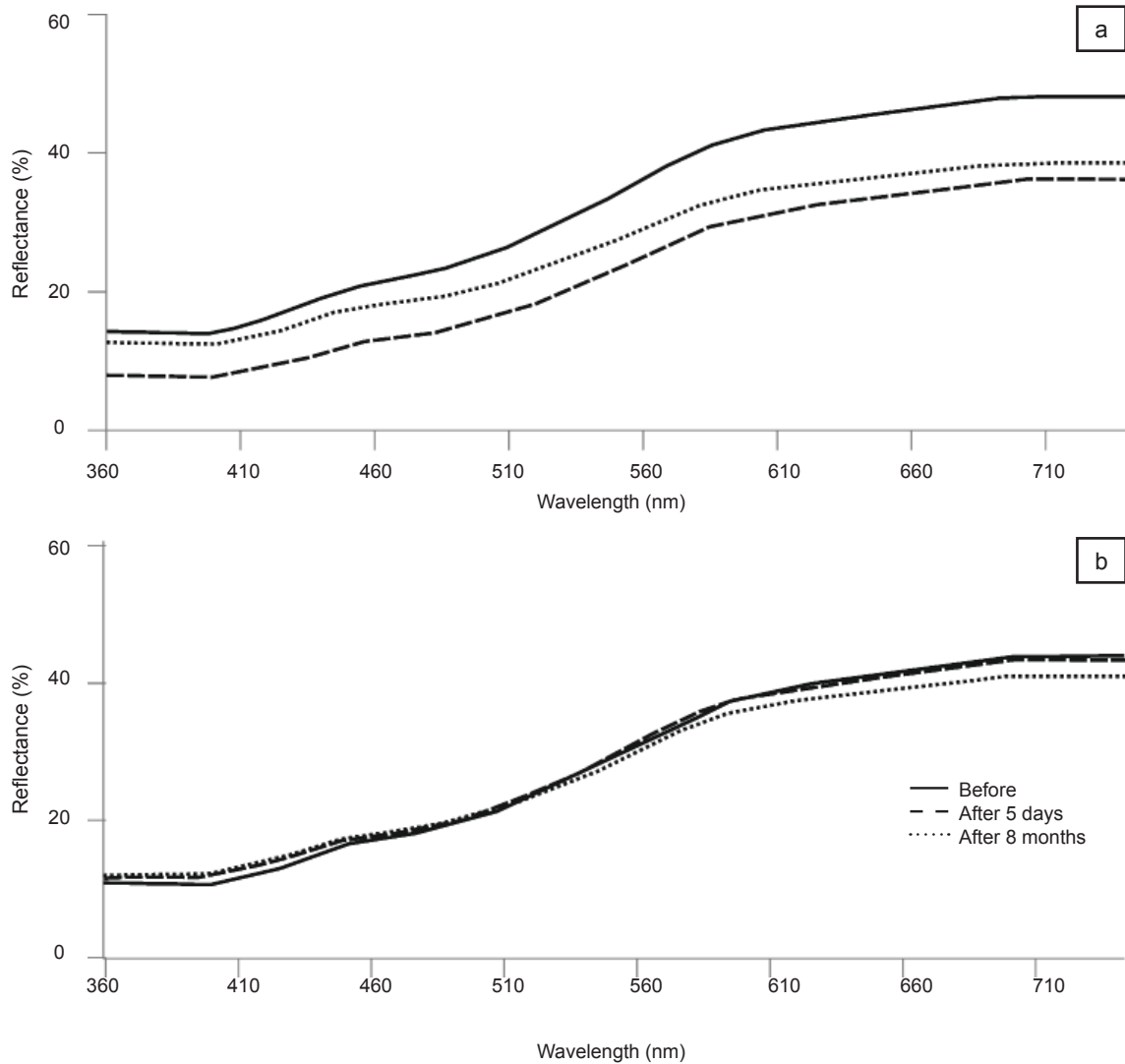


Figure 65. Reflectance values obtained by spectrophotometry on site measurements on calcarenite stone ashlar surfaces (Spanish Fort of Bizerta (Tunisia)), before, after 5 days and after 8 months of consolidation. a) 7.6 ashlar treated with ethyl silicate (Tegovakon® V100) in medium relative humidity ($68\pm 5\%$ RH); b) 7.4 ashlar treated with $\text{Ca}(\text{OH})_2$ nanoparticles in medium RH.

particles and less ACC while in the high RH there are scarce particles and there is mainly ACC. ACC is an hydrated phase which corresponds to the less stable calcium carbonate (CaCO_3) polymorph. Ogino et al. (1987) found that amorphous CaCO_3 is initially formed and transformed to a mixture of several crystalline CaCO_3 polymorphs that gradually transform through the dissolution of the metastable phases (vaterite at low temperature or aragonite at high temperature) and growth of the most stable phase, calcite. So, due to the higher content of ACC in the high RH environment the carbonation of the nano $\text{Ca}(\text{OH})_2$ would be greater.

Figure 66f and 66g show the surface of the samples treated with $\text{Ca}(\text{OH})_2$ with a concentration of 25 g/l in medium RH and high RH environments. In both cases a greater accumulation of product on the surface and a major cover of the stone substrate morphology compared to the less concentrated product is observed. Like in the case of 5 g/l concentration, less quantity of ACC is observed in medium RH where the stone appears covered by an amorphous film where agglomerated flat particles can be distinguished. However, in the stone treated at high RH environment there are almost no particles and there is mainly a dense layer of ACC.

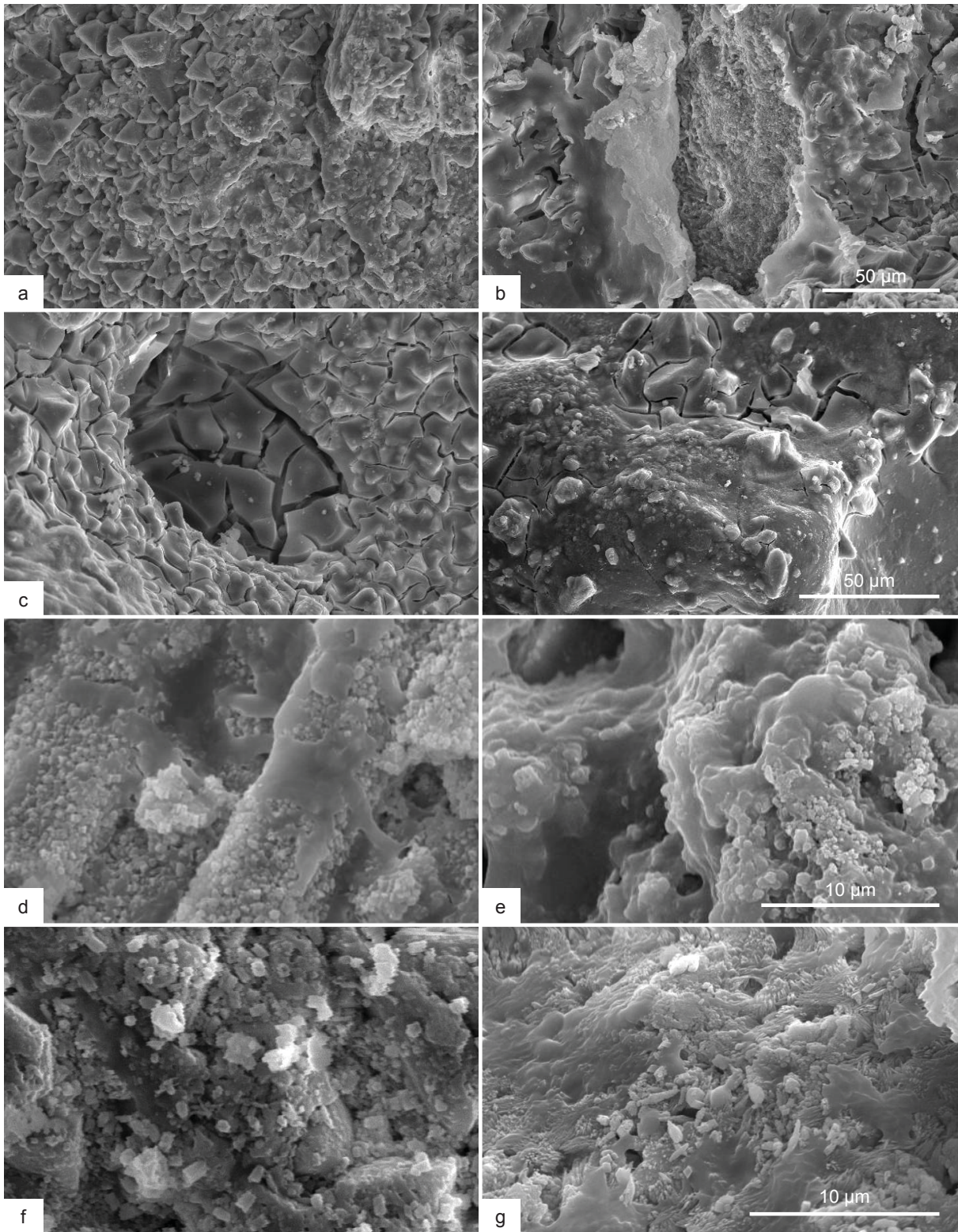


Figure 66. Scanning Electron Microscopy images of calcarenite specimens after one month from the application of consolidating products at different relative humidity (RH) conditions showing the product application face (x400, x2000 and x3000 magnifications). a) Ethyl silicate (Tegovakon® V100) at medium RH conditions ($52\pm 3\%$ RH); b) Ethyl silicate (Tegovakon® V100) at high RH conditions ($90\pm 2\%$ RH); c) Ethyl silicate (KSE300) at high RH conditions ($90\pm 2\%$ RH); d) Nano $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 5g/l (Nanorestore®) at medium RH conditions ($50\pm 2\%$ RH); e) Nano $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 5g/l (Nanorestore®) at high RH conditions ($88\pm 2\%$ RH); f) Nano $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 25g/l (CaLoSil® IP25) at medium RH conditions ($50\pm 2\%$ RH); g) Nano $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 25g/l (CaLoSil® IP25) at high RH conditions ($88\pm 2\%$ RH).

Peeling test

The results of the peeling or adhesion test after one month from the application of consolidating products are compiled in Table 45. In all cases, a reduction of the released material is produced after

the application of the products because their consolidation effect on the surface increases the surface cohesion of the samples.

A higher reduction has been obtained in all the samples with the products exposed to high RH environment increasing so their consolidation efficiency. The highest reductions are observed in the case of the ethyl silicate products, in which the released material is reduced 91% in the case of Tegovakon® V100 in medium RH environment (from 21.13 mg in the blank samples down to 1.90 mg in the samples consolidated) and 93-95% (Tegovakon® V100 and KSE300 respectively) in the high RH environment. The Ca(OH)₂ nanoparticles at 25 g/l concentration increase as well the surface cohesion, although in a minor degree, reducing the released material 83% both in the medium and high RH environments. The product based on Ca(OH)₂ nanoparticles at 5 g/l concentration is the less effective as far as surface adhesion is concerned, reducing 52% the amount of released material after one month from its application in humid RH and a 73% in the case of high RH environment.

Regarding to the differences according to the sequences of the test, in the case of the ethyl silicate products, the release of material is stopped from the fifth sequence while the blank sample still releases material with lack of cohesion from the surface until the ninth sequence. In the case of Ca(OH)₂ nanoparticles lesser consolidating efficacy is also observed because the material is released until the ninth or tenth sequence.

Table 45. Released material (mg) by peeling test of blank specimens and specimens after 1 month from the application of the consolidating products exposed to medium and high RH environments.

		Released material (mg)							
		Medium RH (52±3% / 50±2% RH)				High RH (90±2% / 88±2% RH)			
		Blank specimen	Ethyl silicate (Tegovakon® V100)	Nano Ca(OH) ₂ 5 g/l	Nano Ca(OH) ₂ 25 g/l	Ethyl silicate (Tegovakon® V100)	Ethyl silicate (KSE300)	Nano Ca(OH) ₂ 5 g/l	Nano Ca(OH) ₂ 25 g/l
Test sequence	1	8.40	0.63	4.87	0.70	0.52	0.12	0.85	0.75
	2	3.18	0.32	1.23	0.67	0.7	0.4	0.75	0.7
	3	1.93	0.30	0.73	0.23	0.22	0.2	0.35	0.42
	4	2.40	0.37	0.17	0.17	0	0.15	0.72	0.55
	5	2.38	0.27	1.08	0.75	0	0.15	0.42	0.4
	6	1.08	0.00	0.85	0.52	0	0	0.35	0.05
	7	1.08	0.00	0.43	0.62	0	0	0.45	0.1
	8	0.60	0.00	0.45	0.00	0	0	0.55	0.3
	9	0.10	0.00	0.28	0.00	0	0	0.25	0.2
	10	0.00	0.00	0.00	0.00	0	0	0.02	0.15
Released material (mg)		21.13	1.90	10.08	3.67	1.45	1.02	4.73	3.63
Decrease of released material (%)			91%	52%	83%	93%	95%	73%	83%

Measurement of Ultrasonic Velocity

The results of ultrasonic velocity (Vp or P-wave velocity) test carried out in the specimens are shown in Table 46. In all specimens there is a slightly increase of the internal cohesion. Both ethyl silicate products promote similar changes. Comparing the results obtained in the two RH environments, Tegovakon® V100 shows similar results.

Regarding Ca(OH)₂ nanoparticles, higher increases of the internal cohesion are observed in high RH environment in both concentrations. Although the 25 g/l concentration has five times more product than the 5 g/l one, the results are quite similar.

Table 46. Values and variations (Δ) of the average of ultrasonic velocity results in three spatial directions (X, Y, and Z) and changes before and after 30 days from product application.

Specimen	Consolidant type	Environmental conditions	Average Vp for three axes (m/s) before	Average Vp for three axes (m/s) after	Δ Vp (%)	Average Δ Vp (%)
B1-1	Ethyl silicate (Tegovakon® V100)	Medium RH (52±3% / 50±2% RH)	2119±22	2062±79	-2.70	-2±0.90
B1-2			2026±36	1997±28	-1.43	
B1-3	Nano Ca(OH) ₂ 5 g/l		1955±43	1955±36	0	
B1-4			2020±59	2058±52	1.88	
B1-5	Nano Ca(OH) ₂ 25 g/l		1989±59	2022±59	1.63	
B1-6			1980±44	2039±39	2.89	
B1-7	Ethyl silicate (Tegovakon® V100)	High RH (90±2% / 88±2% RH)	1959±27	1960±31	0.05	1±0.70
B1-8			1993±34	2014±26	1.04	
B1-9	Ethyl silicate (KSE300)		2014±44	2106±30	4.36	
B1-10			2011±46	2093±36	3.91	
B1-11	Nano Ca(OH) ₂ 5 g/l		2073±61	2176±173	4.73	
B1-12			2053±78	2094±51	1.95	
B1-13	Nano Ca(OH) ₂ 25 g/l		1939±66	2024±40	4.19	
B1-14			1958±56	2070±41	5.41	

Surface micro hardness

The results show an increase of surface hardness in all cases (Table 47) in spite the high standard deviations due to the original heterogeneity of the samples that display more and less compacted or damaged areas (from natural cementation of the rock). Because the surface hardness is related to the mineral composition and their degree of cohesion, an increase of hardness imply higher cohesion degree of the substrate. Higher increases in the surface hardness values are observed in the samples consolidated with ethyl silicate than in the samples treated with Ca(OH)₂ nanoparticles. Between the two ethyl silicate products, higher increases and more homogenous values are obtained with the KSE300 product and with the Tegovakon® V100 at medium RH environment.

The Ca(OH)₂ nanoparticles also produce an increase in the surface hardness, especially in the case of high RH environment where better results are obtained. Comparing both concentrations, the 25 g/l product produces higher increases although like in the case of the internal cohesion, this increase is not five times higher than the produced by the less concentrated product.

Table 47. Surface hardness (HLD) values and variation (Δ) of stone specimens before and after 30 days from the application of the consolidating products exposed to medium and high RH environments.

Specimen	Consolidant type	Environmental conditions	Average of Surface hardness before (HLD)	Average of Surface hardness after (HLD)	Δ (%)
B1-1	Ethyl silicate (Tegovakon® V100)	Medium RH (52±3% / 50±2% RH)	109±13	191±1	76
B1-2			90±7	130±31	44
B1-3	Nano Ca(OH) ₂ 5 g/l		99±6	107±40	8
B1-4			112±10	108±15	-4
B1-5	Nano Ca(OH) ₂ 25 g/l		70±6	99±3	41
B1-6			95±10	66±12	-30
B1-7	Ethyl silicate (Tegovakon® V100)	High RH (90±2% / 88±2% RH)	77±13	142±15	84
B1-8			112±10	129±21	14
B1-9	Ethyl silicate (KSE300)		93±30	175±50	87
B1-10			100±8	179±14	79
B1-11	Nano Ca(OH) ₂ 5 g/l		104±26	124±4	20
B1-12			100	99±2	-1
B1-13	Nano Ca(OH) ₂ 25 g/l		76±2	101±6	34
B1-14			77±2	124±13	60

Mercury intrusion porosimetry (MIP)

Results after 30 days from the product application have been compared to a blank specimen to analyze the effect of consolidating products in the pore network (Fig. 67) and are also displayed in Table 48. The pore size distribution (PSD) curves are polymodal in all the specimens and have high open-porosity values (between 37 and 47%). The PSD of the blank specimen displays a majority of large pores (53% above 100 μm radius), 29% of pores with radius in the range between 10 and 100 μm , 8% between 1 and 10 μm and other 8% between 0.1 and 1 μm . The slight increase of the internal cohesion observed after the application of the products may be due to this PSD (a majority of large pores which can be hardly filled by the consolidating products). While in the case of the ethyl silicate products the total connected porosity clearly decrease, in the case of the $\text{Ca}(\text{OH})_2$ nanoparticles it barely changes. There is a higher decrease in the case of Tegovakon® V100 (21% and 22% decrease in open porosity values) than in the case of KSE300 (15% decrease). This could be because this latter product has higher active content, decreasing its penetration depth causing more changes on the surface (a denser layer observed with SEM and a higher decrease of released material and surface roughness values) than in the internal pore structure. Considering the mobility of water through the porous system (Fort, 1996b), these results show a decrease of the amount of micropores (0.1-1 μm) and macropores (10-100 μm) and an increase of the megapore (≥ 100 μm) in the specimens treated with ethyl silicate. In the case of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ nanoparticles, the total connected porosity barely decreases in both concentrations and environments but, regarding the PSD, the behavior is the opposite to the ethyl silicate products because there is an increase of the micropores (0.1-1 μm).

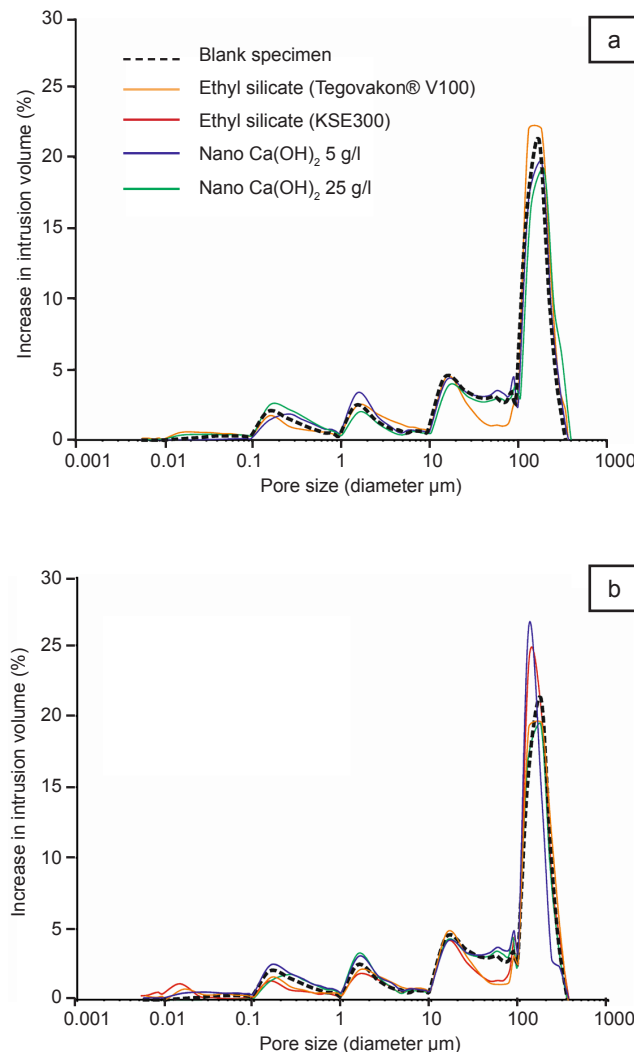


Figure 67. Pore size distribution curves obtained by mercury intrusion porosimetry. a) Medium RH (52±3% / 50±2% RH); b) High RH (90±2% / 88±2% RH).

Table 48. Total connected porosity (%) and pore size distribution (%), obtained by mercury intrusion porosimetry, of calcarenite blank specimen and treated samples after 30 days from product application.

Specimen	Blank specimen	B1-2	B1-4	B1-6	B1-8	B1-10	B1-12	B1-14	
Environmental conditions		Medium RH (52±3% / 50±2% RH)			High RH (90±2% / 88±2% RH)				
Consolidant type		Ethyl silicate (Tegovakon® V100)	Nano Ca(OH) ₂ 5 g/l	Nano Ca(OH) ₂ 25 g/l	Ethyl silicate (Tegovakon® V100)	Ethyl silicate (KSE300)	Nano Ca(OH) ₂ 5 g/l	Nano Ca(OH) ₂ 25 g/l	
Total connected porosity (%)		46.87	37.11 -21%	44.70 -5%	44.89 -4%	36.64 -22%	39.97 -15%	46.48 -1%	44.25 -6%
Pore size distribution (%)	≤0.01 μm	0.00	0.13	0.00	0.00	0.60	0.00	0	0.00
	0.01-0.1 μm	2.21	3.63	0.39	2.92	3.68	2.40	2.97	0.48
	0.1-1 μm	7.92	6.32	9.21	10.32	6.19	5.33	9.51	8.59
	1-10 μm	8.38	10.63	9.40	6.33	9.98	8.44	8.97	8.46
	10-100 μm	28.67	17.89	30.39	27.59	20.40	23.85	32.04	26.28
	≥100 μm	52.82	61.39	50.61	52.86	59.14	60.22	46.61	56.20

Optical surface roughness (OSR)

The results from OSR measurements are shown in Table 49. In all specimens values of Ra and Rz decrease after 30 days from product application, generating more homogenous surfaces and shallower cavities, meaning less surface area, exposed material, retention and adhesion of organic particles, water and pollution. Again the ethyl silicate products generate greater differences after their application. As was observed in the SEM images, KSE300 generates a denser layer than Tegovakon® V100, producing higher decreases of the stone surface roughness values due to this layer that covers the stone morphology. Tegovakon® V100 shows better results at medium RH environment as also occur with the results obtained from the increase of the surface hardness values.

In the case of Ca(OH)₂ nanoparticles (especially in the high RH environment), Rz parameter decreases, and this may be because the nanoparticles have penetrated through the pore network of the stone. The filling of the pores causes the reduction of their sizes and this gives rise to a shorter distance between the highest and lowest peaks of the roughness profiles. The decrease in Rz value could also be explained by changes and transformations of the vaterite polymorph, increasing the density of the consolidating product during its transformation into calcite.

Table 49. Optical surface roughness (OSR) parameters (Ra and Rz) variation average promoted on calcarenite specimens before and after 30 days from the treatments application.

Consolidant type	Environmental conditions	Δ % Ra (μm)	Δ % Rz (μm)
Ethyl silicate (Tegovakon® V100)	Medium RH (52±3% / 50±2% RH)	-12.51±3.21	-12.33±0.68
Nano Ca(OH) ₂ 5 g/l		-5.41±4.06	-6.93±3.59
Nano Ca(OH) ₂ 25 g/l		-1.5±2	-1.87±3.5
Ethyl silicate (Tegovakon® V100)	High RH (90±2% / 88±2% RH)	-4.77±1.44	-8.25±1.70
Ethyl silicate (KSE300)		-11.1±3.14	-31.6±22.62
Nano Ca(OH) ₂ 5 g/l		-5.6±0.78	-6.79±0.13
Nano Ca(OH) ₂ 25 g/l		-5.32±4.53	-6.05±6

Water absorption by capillarity and water desorption

The water capillarity imbibition kinetics is shown before and after the consolidation of samples in a medium and high RH environment (Fig. 68 and Table 50). Before consolidation the capillarity absorption takes place in two stages. In the first place, the filling with water of the smallest pores is produced followed by a second stage of water filling of the largest pores. In the case of the ethyl silicate, in both products a similar drastic reduction of capillary coefficient takes place (decrease of 97±1% and 92±1% in the case of Tegovakon® V100 and 86±4% in the case of KSE300) slowing down the water absorption rate (Table 50 and Figs. 68a). This situation slows down the absorption rate dragging out the saturation process of the samples. With regard to the amount of absorbed water (Table 50), in both cases this is drastically reduced, with 87±5% drop in the case of KSE300 and 93% and 89±3% in the case of Tegovakon® V100. The evaporation rate (water desorption) is also reduced in the samples treated with

both products (Table 50) giving rise to greater drops in the samples treated with Tegovakon® V100. In addition to the reduction and occlusion of the pores by the consolidating product layers created on the substrate, the reduction in the absorbed water quantity and the reduction in its absorption and desorption rate is due to the temporally hydrophobic behavior of the products due to the effect of ethoxy groups which remain in the stone until curing reactions are completed (Scherer & Wheeler, 2009). Besides, the changes observed in the pore size distribution (decrease of micropores, 0.1-1 μm , and macropore, 10-100 μm) and increase of megapore ($\geq 100 \mu\text{m}$) may have also helped to modify the hydric behavior and slowing down water absorption rate because the small pores, which have been filled by the products, allow faster capillary rise and pores between 0.1-10 μm (capillarity pores) allow water transport through the pore network. Since this greater hydrophobic behavior of the substrate, due to the changes produced in its hydric behavior, as long as this surface area is the one that interacts with the treated surface (e.g. by rainwater or marine aerosol) causing the drop of amount of absorbed water, these changes can also imply future decays of the treated substrate. This can occur because there is a lesser amount of absorbed water but a slower evaporation rate entailing higher water retention and a stretching on the soaking of the treated samples. This can bring deterioration of the consolidated substrate because the water retention time inside the pore system is extended favoring so physico-chemical, mechanical and biological weathering. In the case of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ nanoparticles, an increase in the capillary water absorption coefficient (C) is produced after both consolidation environments, similar for the two products. This means that the water absorption of the samples is faster. This raise of capillary suction forces can be caused by the increase of capillary pores between 0.1 and 10 μm as it has been noticed by MIP analysis. The amount of absorbed water is also reduced but in a much smaller way than the ethyl silicate products (a reduction of 3% in the case of 5 g/l concentration and a retention of -12% and 6% in the case of 25 g/l). This reduction in the amount of water means that part of the pores have been filled by the nanoparticles. Finally, in the case of changes in the evaporation rate, heterogeneous results are obtained because in the case of medium RH environment the evaporation rate increases while in the case of the high RH environment it decreases.

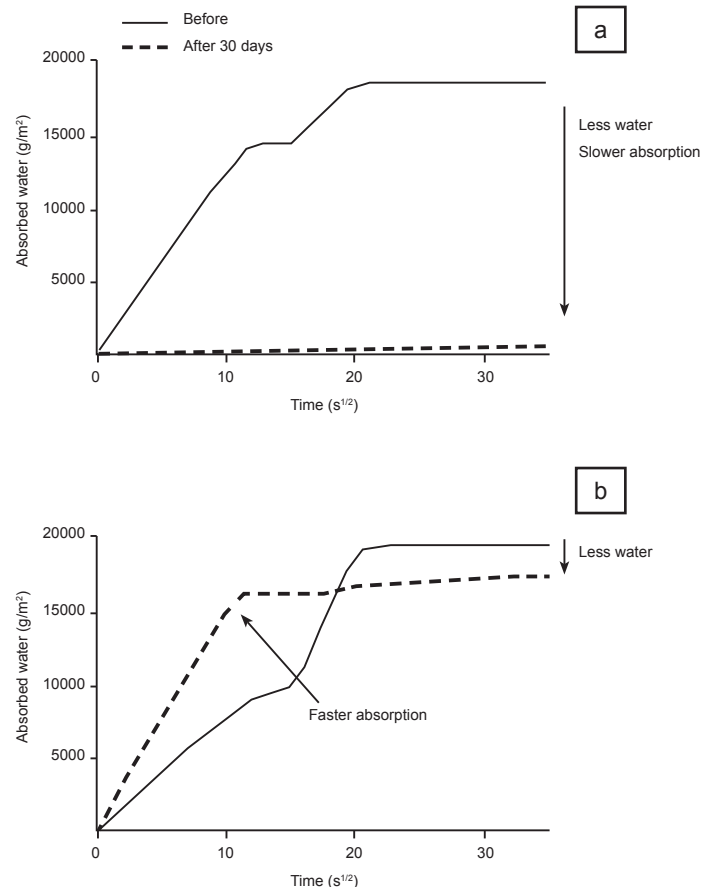


Figure 68. Capillarity curves obtained during water absorption of stone specimens before and after 30 days from consolidating products application at medium relative humidity conditions ($52\pm 3\%$ / $50\pm 2\%$ RH). a) B1-1 specimen treated with ethyl silicate (Tegovakon® V100); b) B1-5 specimen treated with Nano $\text{Ca}(\text{OH})_2$ in a concentration of 25 g/l.

Table 50. Water absorption by capillarity and water desorption values and variations (Δ) of stone specimens before and after 30 days from the application of the consolidating products exposed to medium and high RH environments.

Consolidant type	Specimen	Total water absorption by capillarity (g)				Capillarity coefficient ($\text{g}/(\text{m}^2\text{s}^{0.5})$)						
		Before	After	Δ (%)	Average (%)	Before	After	Δ (%)	Average (%)			
Medium RH ($52\pm 3\%$ / $50\pm 2\%$ RH)	Ethyl silicate (Tegovakon® V100)	B1-1	28	2	-93	-93	1179	28	-98	-97 \pm 1		
		B1-2	31	2	-93		999	32	-97			
	Nano $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 5 g/l	B1-3	32	31	-3	-3	853	1536	80	69 \pm 16		
		B1-4	31	30	-3							
		Nano $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 25 g/l	B1-5	32	28		-12	-12	768		1454	89
			B1-6	33	29		-12		984		1452	48
High RH ($90\pm 2\%$ / $88\pm 2\%$ RH)	Ethyl silicate (Tegovakon® V100)	B1-7	33	3	-91	-89 \pm 3	1128	77	-93	-92 \pm 1		
		B1-8	31	4	-87		827	71	-92			
	Ethyl silicate (KSE300)	B1-9	31	5	-84	-87 \pm 5	942	160	-83	-86 \pm 4		
		B1-10	31	3	-90		594	71	-88			
	Nano $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 5 g/l	B1-11	30	29	-3	-3	892	1589	78	53 \pm 35		
		B1-12	31	29	-3		1272	1635	29			
	Nano $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 25 g/l	B1-13	32	30	-6	-6	1117	1525	37	64 \pm 38		
		B1-14	31	29	-6		797	1520	91			

Consolidant type	Specimen	Capillarity desorption coefficient ($\text{g}/(\text{m}^2\text{s}^{0.5})$)				
		Before	After	Δ (%)	Average (%)	
Medium RH ($52\pm 3\%$ / $50\pm 2\%$ RH)	Ethyl silicate (Tegovakon® V100)	B1-1	18	14	-19	-7 \pm 17
		B1-2	14	14	5	
	Nano $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 5 g/l	B1-3	14	19	38	34 \pm 7
		B1-4	15	19	29	
	Nano $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 25 g/l	B1-5	17	24	42	22 \pm 29
		B1-6	23	23	1	
High RH ($90\pm 2\%$ / $88\pm 2\%$ RH)	Ethyl silicate (Tegovakon® V100)	B1-7	21	13	-35	-29 \pm 10
		B1-8	17	14	-22	
	Ethyl silicate (KSE300)	B1-9	19	17	-9	-19 \pm 14
		B1-10	20	14	-29	
	Nano $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 5 g/l	B1-11	23	20	-12	-22 \pm 13
		B1-12	28	19	-31	
	Nano $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 25 g/l	B1-13	24	20	-15	-5 \pm 15
		B1-14	24	26	6	

3.2.4. Conclusions

From the on-site consolidating product application can be concluded that the ethyl silicate products reduce and occlude the substrate surface pores, remaining hydrophobic after 8 months and causing dramatic changes in the hydric behavior. Also both products affected the stone color parameters, being visible with the naked eye. Regarding the $\text{Ca}(\text{OH})_2$ nanoparticles, better results are obtained in a high relative humidity (RH) environment, preventing the product accumulation on the surface and favoring major changes in the pore network by the generation of micropores that accelerate water absorption rates. Between the two employed application methods, the application by brush shows better results, allowing a greater penetration of the product and less accumulation on the stone surface, and hence causing less chromatic changes. The easily artificial creation on-site of high RH environment ($90\pm 8\%$ RH) demonstrates that is feasible to create certain RH building environmental conditions (through plastics covers, tarpaulins, water containers or introducing humidifiers or driers in the scaffold shelves). This is important in order to use the best environmental RH conditions for obtaining better consolidation results depending on the characteristics of the selected product.

In the case of laboratory work, the results show great differences in the consolidation effect and in the changes produced in the physical properties of the substrate after using alkoxysilane products (ethyl silicates) or products based in nanoparticles although the RH of the consolidation environment ($52\pm 3\%$ / $50\pm 2\%$ RH in the case of medium RH environment and $90\pm 2\%$ / $88\pm 2\%$ RH in the case of high RH environment) affects the final physical properties and therefore the durability of the treated substrates in all cases.

Between the two ethyl silicate products, KSE300 (with a higher active content) generate more changes on the surface morphology (a denser layer observed with SEM and a higher decrease of released material and surface roughness values) than in the internal pore structure (less changes in porosity

and hence in the hydric behavior) may be due to a less penetration through the stone pore network and a higher accumulation of the product on the surface of the stone. In the case of Tegovakon® V100 applied in the two environmental RH conditions, major differences are observed on the surface, where better results are obtained (more homogenous and less fractured layer of consolidating product, higher increase of surface hardness and higher decrease of surface roughness values) in medium RH.

Regarding $\text{Ca}(\text{OH})_2$ nanoparticles, higher carbonation of the nanoparticles, greater increases of the internal cohesion and surface characteristics are observed in high RH environment, in both concentrations. In spite of the product concentrated at 25 g/l promotes higher changes in the substrate, these changes are not proportional (5 times) comparing the obtained results with the less concentrated product (5 g/l).

Ethyl silicate products have higher consolidation effectiveness, although the largest differences are observed in the changes promoted in the hydric behavior due to their hydrophobicity character. This causes changes in the total connected porosity and the capillarity pores that give rise to a drastic reduction of absorbed water amount, slowing down water absorption and evaporation rates. Whereas, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ nanoparticles, reduce less the amount of absorbed water and promote a faster water absorption due to the creation of micropores.

3.3. Consolidation of Mediterranean Calcarene stone: from conventional ethyl silicate products to nanostructured and nanoparticle based consolidants

Scientific production

- Indexed journal article

Zornoza-Indart, A., Lopez-Arce, P., Leal, N., Simão, J., & Zoghalmi, K. (2016). Consolidation of a Tunisian bioclastic calcarenite: From conventional ethyl silicate products to nanostructured and nanoparticle based consolidants. *Construction and Building Materials*, 116, 188-202.

Summary

Mediterranean calcarenite stones are exposed to several weathering processes related to the climate and environment, producing alteration features conducting to loss of cohesion in their structures. Samples of these building materials were collected from the Spanish Fort of Bizerte (Tunisia) to carry out laboratory tests in order to assess the consolidation effect of the nowadays most frequently used products and most innovative consolidation materials based in nanoparticles. Stone specimens were consolidated with the most employed alkoxy silane product (ethyl silicate), with a surfactant-templated novel sol-gel product (that avoids the tendency to crack) and with inorganic products based on calcium hydroxide nanoparticles ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) and silica nanoparticles (SiO_2) under very humid and dry environmental conditions. Samples were characterized by scanning electron microscopy, peeling test, superficial hardness, drilling resistance, water absorption by capillarity and under vacuum, water desorption and spectrophotometry, before and after one month of the application of the products to evaluate their consolidation effect under different environmental conditions. The results show great differences in the consolidation effect and in the changes produced in the physical properties of the substrate after using alkoxy silane products (even nanostructured) or products based in nanoparticles. In the case of alkoxy silane and nanostructured products, especially exposed to high RH conditions, the mechanical properties of the substrate, internal and surface, increase. In both cases a layer on the substrate which occludes the pores is generated maintaining a hydrophobic behavior after one month causing drastic changes in the hydric behavior with visually detectable aesthetic changes. In the case of inorganic nanoparticles, changes in the porosity of the substrate caused by the creation of micropores occur in both cases. In the case of SiO_2 nanoparticles, moderate physical changes occur in dry conditions resulting in less shrinkage and color changes. Finally, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ nanoparticles are the products with the lowest surface and internal consolidation effectiveness which barely change the physical properties of the stone.

3.3.1. Objectives

The goal of this research is to assess the consolidation effect of a very common Mediterranean calcarenite stone with the nowadays most frequently used conventional ethyl silicate products and the most innovative consolidating materials based on nanostructured and nanoparticles. The relative humidity of the consolidation environment (very humid and dry) was attended to know its influence on the physical properties achieved by the stone after consolidation and hence in the efficacy of the consolidation process.

3.3.2. Experimental design

- Materials and sample preparation

Stone specimens

Cubic specimens (5 x 5 x 5 cm) were used for the laboratory experiments, extracted from loosen deteriorated stone ashlar of the 16th century Spanish Fort of Bizerta (Tunisia). The samples have high open-porosity values (about 47%), and the pore size distribution displays a majority of large pores (53% above 100 μm radius), 29% of pores with radius in the range between 10 and 100 μm , 8% between 1 and 10 μm and other 8% between 0.1 and 1 μm (Zornoza-Indart et al., 2013). The stone is severely weathered, showing honeycomb deterioration patterns, decohesion and loss of material partially caused by marine aerosol action.

Consolidating products

Four types of consolidating products have been applied by brush (Table 51): first, one of the most used conventional alcoxysilane consolidants in the restoration field (ethyl silicate: Tegovakon® V100, by Evonik Industries AG) with an active content of about 98.5%; second, a nanostructured consolidant composed by a polymeric precursor (silica oligomer: Wacker® Tes 40 WN, by Wacker Chemie AG) with the addition of a surfactant (n-octilamine, by Sigma-Aldrich), to prevent cracking of the formed gel synthesized by the Chemical Physics Department of the University of Cádiz (Spain), "UCA2o" as original reference (Illescas, 2012). This type of product was chosen to compare the results of consolidation effect between the achievement of a coarser and a more uniform pore size of the nanogel network and the gel formed by the most used commercial ethyl silicate product. Finally, the two inorganic products based on colloidal nanoparticles dispersions were chosen because they are products available in the market to be used by restorers. However, due to the lack of investigation in their real application (best application methods, product amount, long-term compatibility, optimal environmental conditions, etc) and then absence of a proper communication between the scientific and professional communities, these new products are not actually applied on site. One of them is made up of calcium hydroxide (Ca(OH)₂) nanoparticles in isopropyl alcohol (Nanorestore®, C.T.S) at a 5 g/l concentration; the other one consists in a colloidal dispersion of silica nanoparticles in water (Nano Estel, C.T.S). Following the technical data sheet from the manufacturer, the SiO₂ nanoparticles were diluted one time in order to obtain a concentration of 150 g/l (15% dry residue). Before using the products, ultrasonic dispersion was performed introducing both products during 5 min in an ultrasonic bath (Selecta model Ultrasounds-H). The amount of product necessary to consolidate each specimen was calculated by means of the total amount of water absorbed at atmospheric pressure (37±2 ml) applying finally 40 ml of each product by brush.

Table 51. Stone specimens, applied consolidating products and environmental conditions.

Specimen	Applied consolidating product		Environmental conditions
	Consolidant type	Commercial product	
B2-1 B2-2		Blank specimen	
B2-4 B2-5	Ethyl silicate	Tegovakon® V100	
B2-6 B2-7	Nanostructured	Wacker® Tes 40 WN plus n-octilamine	Dry environment 23±4°C 40±2% RH
B2-8 B2-9	Nano SiO ₂	Nano Estel	
B2-10 B2-11	Ethyl silicate	Tegovakon® V100	
B2-12 B2-13	Nanostructured	Wacker® Tes 40 WN plus n-octilamine	Very humid environment 23±4°C 95±2% RH
B2-16 B2-17	Nano SiO ₂	Nano Estel	
B2-14 B2-15	Nano Ca(OH) ₂	Nanorestore®	Very humid environment 23±4°C 84±2% RH ≥2500 ppm

- Experimental conditions

Two exposure environments, dry (RH = 40±2%) and very humid (RH = 84±2% and 95±2%) were selected to consolidate the stone samples during 30 days, and to determine the influence of these environmental conditions in the efficacy of the consolidation process (Table 51). The closed containers were sealed with a plastic film with small holes to allow the release of alcohol evaporation. This caused an increase and decrease of the targeted RH since RH and temperature of the laboratory environment was approximately 20±5 °C and 50±10% RH. Six samples treated with the ethyl silicate, the nanostructured product, and the silica nanoparticles, two for each consolidating product, were submitted to the dry environment (RH = 40±2% by means of a closed container with a saturated salt solution of MgCl₂). Other six samples, treated with the same three products, two samples for each consolidating product, were submitted to a very humid environment (RH = 95±2% by means of a closed container with water). Finally, two samples treated with Ca(OH)₂ nanoparticles were only exposed to a very humid environment (RH = 84±2%). Only humid environmental conditions were chosen for the

application of the $\text{Ca}(\text{OH})_2$ nanoparticle product because of the limited number of specimens extracted from the loosen deteriorated stone ashlar of the monument and, because better results were obtained in its application in humid environments (Daniele et al., 2008; López-Arce et al., 2010; 2011a; 2013b; Gómez-Villalba et al., 2011b). The equilibrium relative humidity (RH_{eq}) of supersaturated $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ salt solution, placed at the bottom underneath the samples, was used to keep the humidity constant and, to accelerate the nanoparticle carbonation by means of a yeast fermentation system that was connected to the chamber to maintain a CO_2 concentration above 2500 ppm (López-Arce & Zornoza-Indart, 2015). The CO_2 concentration inside the room and inside the container connected to the yeast system was registered by a CO_2 detector (Telaire® 7001, Goleta, CA, USA) connected to a Hobo® Data Logger to register CO_2 (0–10,000±1 ppm on display and 0–2500 ppm on data logger, with accuracy of ±50 ppm or ±5 % of reading up to 5000 ppm), T range 0–50 ± 1°C, and relative humidity (RH) range 0–95%. Environmental control devices, ibuttons® model DS1923-F5, were introduced in each chamber and placed in the laboratory room to measure T and RH during the experiment, using the software OneWireViewer version 3.04.

- Analytical techniques and experimental procedure

Thin-sections were prepared from stone fragments of the collected ashlar and observed under polarizing light optical microscopy (PLOM) to study the petrography. The samples were impregnated with epoxy resin and the porosity was filled with it. Then, 30 µm thin-sections of the samples were prepared and dyed with alizarin red to distinguish calcite from dolomite. These thin sections were studied with an Olympus BX51 polarized light microscope fitted with an Olympus DP 12 (6V/2,5Å) digital camera.

XRD was used to determine the main mineralogical phases of the substrate (stone sample) by means of a Phillips PW-1710 diffractometer with $\text{CuK}\alpha$ radiation to study the total powder fraction. The measurements were conducted by step scanning 2θ from 2° and 68°, scan step size 0.02°, scanning rate 2°/min, continuous mode and beam intensity of 40 kV and 40 mA. Diffrac plus Evaluation software by Bruker was used for the mineralogical identification and to perform the semi-quantitative analyses.

The stone specimens exposed to dry and very humid environment were analyzed with several techniques before and after 30 days of the consolidating products application.

Scanning electron microscopy (SEM) JEOL JSM 6400 was used to observe the surface morphology of the stone samples before and after treatments. The analysis conditions were 0.2–40 kV accelerating voltage, 6×10^{-1} A current, 10^{-5} Torr vacuum, 35 Å resolution, 8 mm and 35 kV working distance, and 20 kV accelerating voltage for image acquisition.

Peeling test was carried out on the surface of the stone samples to study the decrease of released material with transparent double-side adhesion tape (Tesa®), 1.5 cm wide × 5 cm long, 2 zones per sample (10 sequence in each one) and 90 seconds per each sequence (Drdácký et al., 2012).

Surface micro hardness was measured by means of a metal hardness tester Equotip 3 (Proceq), standardized according to the standard test ASTM A956 (ASTM, 2006). An impact device “D” was used to obtain HLD values with a range of measurements between 1-999 HLD, accuracy ± 4 HL (0.5% at 800 HL), with impact energy of 11.5 N.mm² and automatic correction for impact direction. Ten measures were performed on each specimen, over the consolidants absorption face. Drilling resistance analyses were carried out with a Drilling Resistance Measurement System (DRMS) Cordless by Sint Technology (Italy). The drilling conditions were 15 mm/min penetration speed and 200 rpm rotation speed up to 25 mm penetration depth. Three measurements were performed in the stone surface where the consolidating product was applied.

Water absorption under vacuum was performed to determine changes on apparent density (kg/m³), bulk density (kg/m³), open porosity (%) and to quantify the amount of water absorbed by the specimens once they reach saturation (%) as described in standard test UNE-EN 1936 (Aenor, 2007).

Water absorption by capillarity and water desorption were carried out to calculate the capillary coefficients through the stone according to the standard test UNE-EN 15801 (Aenor, 2010) using $\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{s}^{1/2})$ instead of $\text{kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{s}^{1/2})$.

Spectrophotometry was performed with a spectrophotometer MINOLTA CM-700d using the CieLab color space; Standard illuminant was D65 and observer angle, 10°. The measured parameters were L*, which accounts for luminosity, a* and b* coordinates (a* being the red-green parameter and b* the blue-yellow), total chrome difference ΔC^* provided as a result of the formula $\Delta C^* = (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2)^{1/2}$,

total color difference ΔE^* provided as a result of the formula $\Delta E^* = ((\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2)^{1/2}$, white (WI) and yellow (YI) indexes were measured according to ASTM E313-73 (ASTM, 1993) and brightness measured according to ISO 2470-2 (ISO, 1999).

3.3.3. Results and discussion

- Characterization of stone substrate

Thin-sections show that the stone is mainly composed by calcareous bioclats, represented essentially by red algae, gastropods and Echinoid's spikes fragments. Detrital fraction is essentially represented by quartz. No clay minerals were observed. The stone is partially cemented by calcite and porosity is characterized by large pores very well connected (Figs. 69a-69b).

XRD results show the main mineralogical phases of a stone substrate sample, mainly composed by calcite (magnesian calcite, $Mg_{.064}Ca_{.936}(CO_3)$) and quartz (SiO_2) (Fig. 69c). There are some small peaks that could be attributed to hydromagnesite ($Mg_5(CO_3)_4(OH)_2 \cdot 4H_2O$) as a weathering product, since the stone has been collected from a historic building. The semi-quantitative analyses provide a 61% of calcite, 29% of quartz and 10% of hydromagnesite.

Figure 69d show a SEM image (magnification 100x) of the surface of the calcarenite specimens where the weathering patterns, involving dissolution and loss of material, can be seen. Also, the size and shape of pores, as well as their dimension variety can be observed.

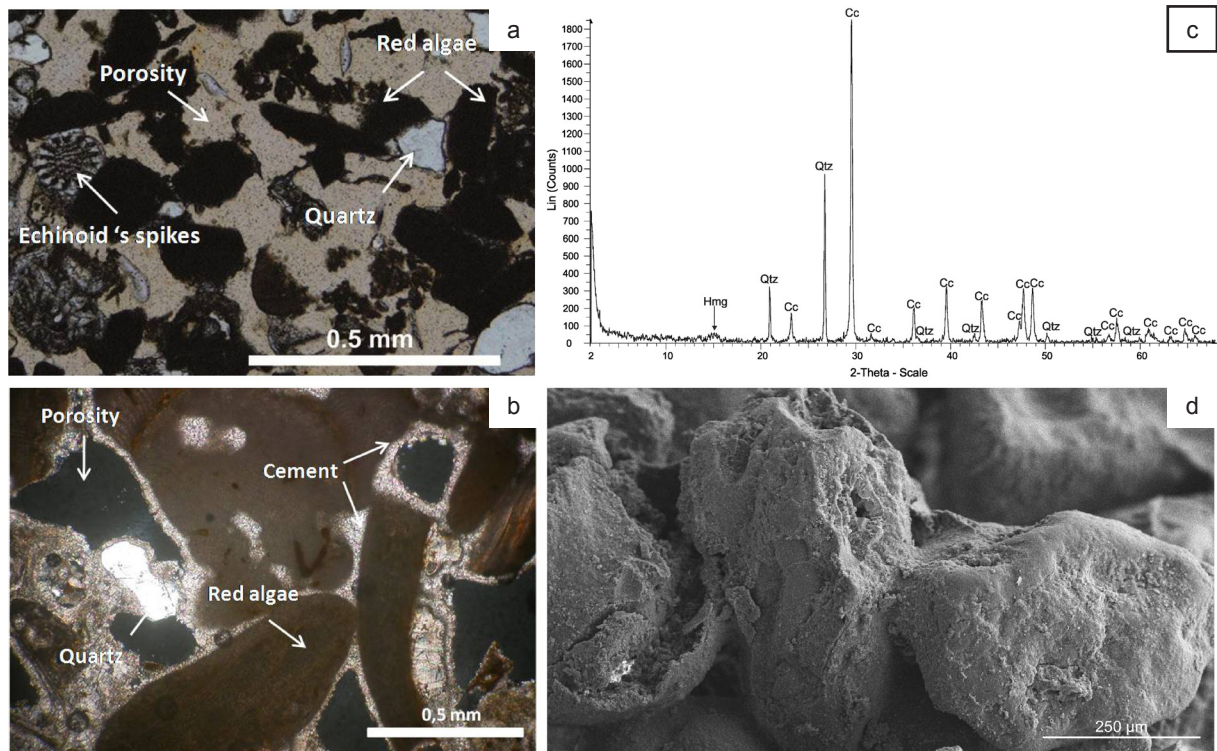


Figure 69. Petrographic, mineralogical and morphological characterization of the stone substrate. a) Image of stone thin-section under polarizing light optical microscopy (parallel nicols); b) Image of stone thin-section under polarizing light optical microscopy (crossed nicols); c) XRD pattern showing quartz (Qtz), magnesian calcite (Cc) and hydromagnesite (Hmg); d) Scanning electron microscopy image of the stone calcarenite sample.

- Scanning electron microscopy (SEM)

Figure 70 shows the SEM images of the surface of treated samples obtained with a magnification of x45, x500, x1000 and x6000 where different morphological features can be observed depending on the consolidating product applied and the relative humidity (RH) of the consolidation environment. The samples treated with ethyl silicate shows the development of a dense layer that covers the whole surface. In the dry consolidation environment (Fig. 70a) a thick and homogeneous layer with small fissures in smooth areas can be observed together with little fractures located in inter-granular zones where a higher amount of product is accumulated. However, in the surface of the sample consolidated in a very humid environment (Fig.70b) the surface layer formed by the consolidated product is almost totally fractured.

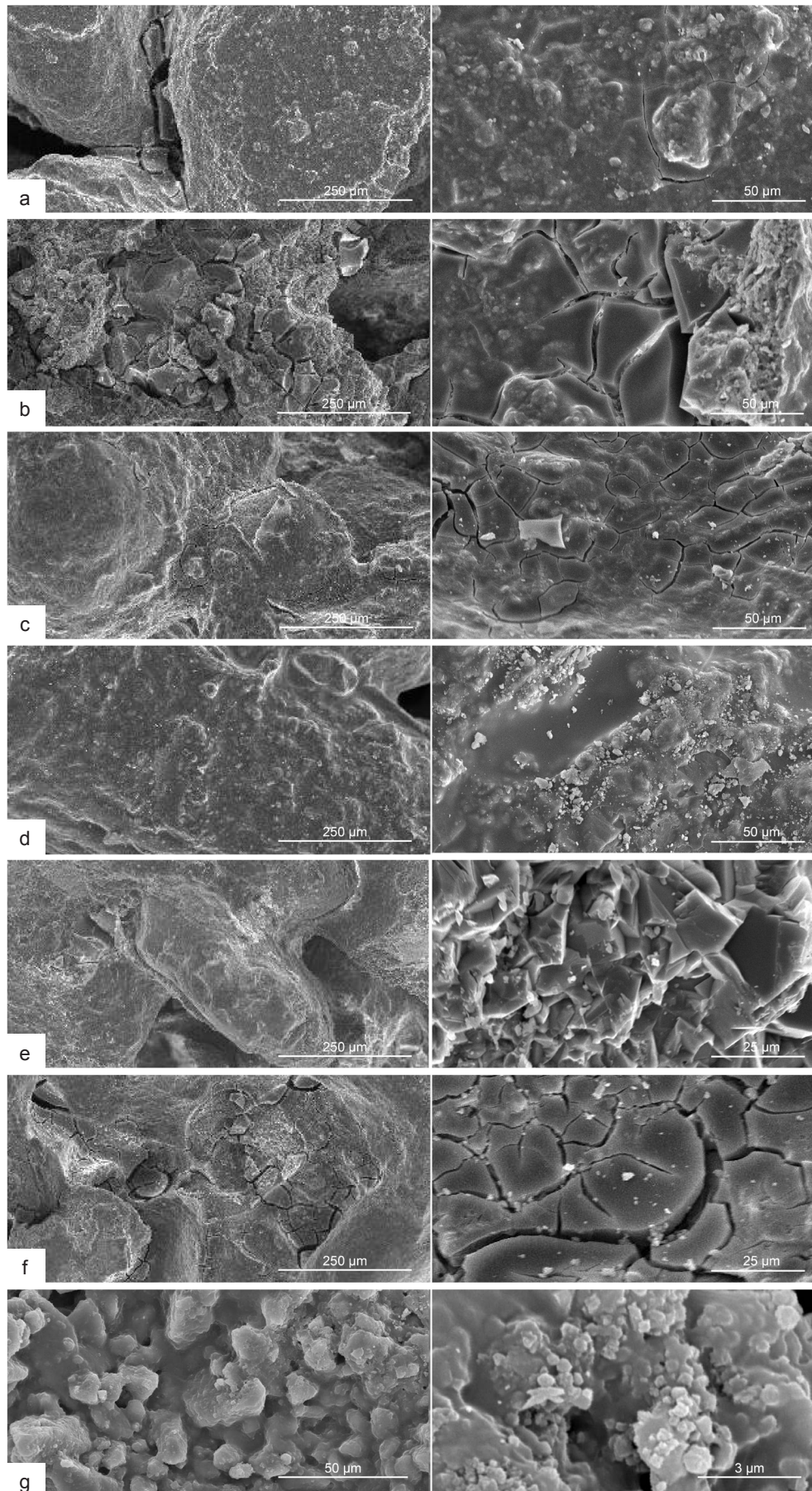


Figure 70. Scanning Electron Microscopy images of calcarenite specimens after one month of the application of consolidating products and relative humidity (RH) conditions showing the product application face (x45, x500 x1000 and x6000 magnifications). a) Ethyl silicate at dry conditions ($40\pm 2\%$ RH); b) Ethyl silicate at very humid conditions ($95\pm 2\%$ RH); c) Nanostructured product at dry conditions; d) Nanostructured product at very humid conditions; e) Nano SiO_2 at dry conditions; f) Nano SiO_2 at very humid conditions; g) Nano Ca(OH)_2 at very humid conditions.

The samples consolidated with the nanostructured product display clear differences depending on the RH of the consolidation environment. In the case of dry RH (Fig. 70c) the consolidating product has been cracked giving rise to a heterogeneous surface due to the loss of the product in some areas. Whereas in the samples exposed to the very humid environment (Fig. 70d) a compact and homogeneous layer with no fissures or fractures can be observed. Regarding to the morphology of the developed surface layer, this seems smoother, finer and more plastic than that produced by the ethyl silicate product which seems more compact and thicker. The differences in the appearance of cracks as a function of the environmental RH maybe caused by the evaporation rate of solvent. In the dry environment this rate is faster reducing so the interaction time between the silicone oligomer and the octylamine. In the research work related to the synthesis of this consolidating product no fractures of the final gel were observed under environmental conditions of 60% RH and 20°C temperature (Illescas, 2012). Regarding to the samples treated with SiO₂ nanoparticles under dry environmental conditions (Fig. 70e) the silica gel produced successive layers that cover the mineral grains of the stone substrate formed by small silica particles. In the more humid environment (Fig. 70f) this product covers and masks to a greater extent the grain minerals of the rock, creating a more compact layer with fissures and fractures produced in some areas where the product is accumulated. The generation of micro-fissures caused by the agglomeration of nanosilica in the pores and cavities of the substrate surface has also been observed by other authors (Calia et al., 2012; Borsoi et al., 2013; Licchelli et al., 2014). Although in the technical data sheets of the product is specified that the formed silica gel is similar to that obtained from the ethyl silicate products, these results show that in spite of this gel exposed to very humid environments is morphologically similar (compact gel, that covers the mineral grains and creates accumulations of the product in cavities giving rise to its cracking) an homogeneous surface layer is produced in both cases leading to a micro and nano roughness of the surface. This morphology has also been observed in the research work carried out by Borsoi et al. (2013). Finally, Figure 70g show the surface of the samples treated with Ca(OH)₂. The product shows the characteristic morphology developed under a high relative humidity (75-90% RH) already observed in previous research works showing large amount of ACC covering the stone surface together with aggregated microcrystals of calcium carbonate (Rodriguez-Navarro et al., 2005; López-Arce et al., 2011a; López-Arce & Zornoza-Indart, 2015) been possible to note the partial filling of the pores due to the treatment (Daniele et al., 2008). Spherulitic particles (below 1 micron in diameter) are surrounded by an amorphous smooth film that resemble to vaterite crystals and amorphous calcium carbonate (ACC) respectively. ACC is an hydrated phase which corresponds to the less stable calcium carbonate (CaCO₃) polymorph. Ogino et al. (1987) found that amorphous CaCO₃ is initially formed and transformed to a mixture of several crystalline CaCO₃ polymorphs that gradually transform through the dissolution of the metastable phases (vaterite at low temperature or aragonite at high temperature) and growth of the most stable phase, calcite.

- Peeling test

The results of the peeling or adhesion test after one month of application of consolidating products are compiled in Table 52. In all cases a reduction of the released material is produced after the application of the products because the consolidation effect in the surface increases the surface cohesion of the samples.

A higher reduction has been obtained in all the products applied in a very humid environment increasing so the efficiency of the consolidating product. The highest reductions are observed in the case of the ethyl silicate product, in which the released material is reduced 83% in the dry environment (from 7.25 mg of the control samples down to 1.20 mg the samples consolidated) and 94% in the very humid environment (down to 0.43 mg). The nanostructured product is the following more effective product, being very similar to the ethyl silicate product, reducing 78% the amount of released material in the dry environment (1.58 mg) and 95% (0.35 mg) in the very humid environment. Therefore, regarding to the consolidating efficacy, the addition of a surfactant does not modify the efficacy of the product in this sense. The silica nanoparticles increase as well the surface cohesion although in a minor degree, reducing the released material 81% in the dry environment (1.3 mg) and 88% (0.85mg) in the humid environment. The product based on Ca(OH)₂ nanoparticles is the less effective as far as surface adhesion is concerned reducing only 23% the amount of released material after one month of its application. Regarding to the differences according to the sequences of the test, in the case of the ethyl

silicate, nanostructured product and SiO₂ nanoparticles, the material stops the release from the fourth sequence while the control sample still releases material with lack of cohesion from the surface until the tenth sequence. In the case of Ca(OH)₂ nanoparticles lesser consolidating efficacy is also observed because the material is released until the ninth sequence.

Table 52. Released material (mg) by peeling tests of blank specimens and specimens after 1 month from the application of the consolidating products exposed to dry and very humid environments.

		Released material (mg)							
		Blank specimen	Dry 40% RH			Very humid 84-95% RH			
Test sequence	Ethyl silicate		Nanostructured	Nano SiO ₂	Ethyl silicate	Nanostructured	Nano Ca(OH) ₂	Nano SiO ₂	
	1	2.88	0.83	0.38	0.55	0.23	0.10	2.40	0.50
2	2.28	0.38	0.45	0.40	0.07	0.23	0.98	0.15	
3	0.55	0.00	0.33	0.23	0.13	0.02	0.60	0.15	
4	0.33	0.00	0.42	0.13	0.00	0.00	0.70	0.05	
5	0.65	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.30	0.00	
6	0.20	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.15	0.00	
7	0.28	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.32	0.00	
8	0.08	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.08	0.00	
9	0.03	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.05	0.00	
10	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
Released material (mg)		7.25	1.20	1.58	1.30	0.43	0.35	5.58	0.85
Decrease of released material (%)		-83	-78	-81	-94	-95	-23	-88	

- Surface microhardness and microdrilling resistance

The results show an increase of surface hardness in all cases (Table 53) in spite the high standard deviations due to the original heterogeneity of the samples that display more and less compacted or damaged areas (from natural cementation of the rock). Because the surface hardness is related to the mineral composition and their degree of cohesion, an increase of hardness imply higher cohesion degree of the substrate. The highest increase in the surface hardness values is observed in the samples consolidated with the ethyl silicate and nanostructured products. In the former case, a higher increase is produced in the case of samples treated in the dry environment. The opposite occurs in the samples treated with the nanostructured product having a higher increase in the humid environment. However, this increase is much lower in the case of the dry environment. In the case of the silica nanoparticles product, the increase of surface micro-hardness values is greater in the dry than in the humid environment. In the research work of Borsoi et al. (2013) an increase of surface hardness was also observed in samples treated with silica nanoparticles, although lower values were obtained. This lower increase could be due to the lower concentration of the product used by these authors (concentration 1:8) together with the nature of their substrates (damaged mortars with lower initial cohesion). The Ca(OH)₂ nanoparticles also produce a similar increase to the SiO₂ nanoparticles, with lower values compared to the obtained with the ethyl silicate and nanostructured products.

The results of micro-drilling resistance are also compiled in Table 53. The same as surface hardness, an increase in the drilling resistance is produced in all the treated samples. This means that the consolidating product has penetrated into the pore system of the substrates, giving rise to an increase in the mechanical properties not only in the surface, also in depth.

In the case of the ethyl silicate and nanostructured products, a higher increase is produced when these are applied in very humid environments, 233 and 133% respectively, facing the increase of 67 and 33% produced in the dry environment. Mosquera et al. (2008a) treated stone samples with Tegovakon® V100 and a nanostructured product similar to the one applied in the present research under laboratory environmental conditions (60%RH y 25°C). The compression strength of the samples treated with Tegovakon® V100 slightly changed compared to the samples treated with the second product which

showed 33% mechanical strength increase. Similar results were later obtained by other authors (Illescas, 2012) that also obtained an increase of surface hardness and drilling resistance in samples treated with their nanostructured product facing a commercial ethyl silicate.

In the case of the product based on SiO₂ nanoparticles, a higher increase is produced when this is applied in the dry environment (133%) compared to the humid environment (33%). In the research conducted by Borsoi et al. (2013) a 70% increase of compression strength was obtained in lime mortar samples treated with SiO₂ nanoparticles. Finally, the product based on Ca(OH)₂ nanoparticles produces a 67% increase in the drilling resistance. The increase in the surface hardness and drilling resistance values imply an increase in the mechanical properties, superficially and profoundly, that could involve a durability increase of the substrate against extrinsic environmental decay agents such as wind, rain, salt crystallization, biodeterioration or anthropogenic activities.

Table 53. Surface hardness (HLD) and drilling resistance (Force, N) values and variation (Δ) of stone specimens before and after 1 month from the application of the consolidating products exposed to dry and very humid environments.

Consolidating product	Specimen	Surface hardness (HLD)		Δ (%)	Force (N)		Δ (%)		
		Before	After		Before	After			
Dry 40% RH	Ethyl silicate	B2-4	155±126	212±42	37	3±1	5±1	67	
		B2-5	153±81	270±32	76		4±1	33	
	Nanostructured	B2-6	155±66	156±34	1		7±0	133	
		B2-7	158±109	215±11	36		10±2	233	
	Nano SiO ₂	B2-8	214±94	248±30	16		7±2	133	
		B2-9	123±89	187±18	52		5±1	67	
Very humid 84-95% RH	Ethyl silicate	B2-10	214±94	213±45	46	3±1	10±2	233	
		B2-11	162±74	176±45	9		7±2	133	
	Nanostructured	B2-12	93±74	258±60	177		5±1	67	
		B2-13	83±56	159±14	92		4±1	33	
	Nano Ca(OH) ₂	B2-14	68±41	93±15	37		173±131	221±55	28
		B2-15	193±132	219±4	17		186±122	219±4	18
	Nano SiO ₂	B2-16	173±131	221±55	28				
B2-17		186±122	219±4	18					

- Water absorption under vacuum

The results from the water absorption test under vacuum are shown in Table 54. These show the high porosity of the substrate (45±2%) which has favored the penetration of the consolidating products avoiding their agglomeration and saturation on the surface. In all cases the modifications are very similar in both consolidation environments. In the samples treated with Ca(OH)₂ nanoparticles there are no modifications in the porosity, saturation, bulk or apparent density values. However, in samples treated with SiO₂ nanoparticles a slight decrease (4%) is produced in the porosity and saturation values, due to the filling of the pores reducing the porosity of the substrate and the amount of absorbed water. The substitution of porosity filled with air by the silica product that has a lower density (i.e. density of quartz is 2.65 g/cm³) than the main component of our rock samples (calcite, 2.7 g/cm³) implies a decrease of bulk density, and 6 % increase of apparent density (relation between volume and dried mass including porosity). In the case of the samples treated with ethyl silicate and the nanostructured product higher modifications are produced specially in the latter product. In both cases the porosity decreases (6 and 7 % in the dry and humid environment respectively in the former product, and 13 and 11% respectively in the latter product). A higher decrease in the bulk density values (4 and 3% in the former case and 9 and 11% in the latter) and a higher increase of apparent density (9 and 8% in the former and 10% in the latter) is also produced. Therefore, this suggests a higher filling of pores and a greater compaction of the whole sample in the case than samples treated with nanoparticles, together with a more efficacy filling in the case of the nanostructured compared to the ethyl silicate product.

- Water absorption by capillarity and water desorption

The water capillarity imbibition kinetics is shown before and after the consolidation of samples in a dry environment (Fig.71) and in a very humid environment (Fig.72). Before consolidation the capillarity absorption takes place in two stages. In the first place, the filling with water of the smallest pores is produced followed by a second stage of water filling of the largest pores. Similar modifications in the

Table 54. Values of water absorption under vacuum before and after 1 month from the application of the consolidating products exposed to dry and very humid environments.

Consolidating product		Specimen	Open porosity (%)			Saturation (%)		
			Before	After	Δ (%)	Before	After	Δ (%)
Dry 40% HR	Ethyl silicate	B2-5	45	38	-7	31	23	-8
	Nanostructured	B2-7	45	32	-13	31	20	-11
	Nano SiO ₂	B2-9	46	42	-4	32	28	-4
Very humid 84-95% HR	Ethyl silicate	B2-11	41	35	-6	26	21	-5
	Nanostructured	B2-13	43	32	-11	28	19	-9
	Nano Ca(OH) ₂	B2-15	42	41	-1	26	26	0
	Nano SiO ₂	B2-17	44	40	-4	29	25	-4

Consolidating product		Specimen	Real density (Kg/m ³)			Apparent density (kg/m ³)		
			Before	After	Δ (%)	Before	After	Δ (%)
Dry 40% HR	Ethyl silicate	B2-5	2702	2598	-4	1480	1618	9
	Nanostructured	B2-7	2689	2398	-11	1473	1623	10
	Nano SiO ₂	B2-9	2672	2648	-1	1437	1529	6
Very humid 84-95% HR	Ethyl silicate	B2-11	2705	2636	-3	1582	1704	8
	Nanostructured	B2-13	2699	2464	-9	1527	1685	10
	Nano Ca(OH) ₂	B2-15	2709	2708	0	1583	1599	1
	Nano SiO ₂	B2-17	2700	2677	-1	1513	1602	6

hydric behavior are observed in the samples treated with ethyl silicate and the nanostructured product in both consolidation environments. As in the case of water absorption under vacuum, the greatest modifications are produced in the nanostructured product. In both cases a drastic reduction of capillary coefficient takes place slowing down the water absorption rate (Table 55, Figs. 71a and 71c and Figs. 72a and 72c). This reduction is higher in the samples treated with the nanostructured product, $-62\pm 36\%$ in the dry environment and $-75\pm 2\%$ in the very humid environment, in the face of the $-67\pm 1\%$ and $-45\pm 11\%$ respectively drop in the case of the ethyl silicate product. This situation slows down the absorption rate dragging out the saturation process of the samples. Previous to the application of treatments, the samples reached water saturation in 8 minutes and due to the large size of the pores, in the moment that saturation began the water evaporation process started. However, the application of consolidating products slows down the water saturation process, since after 24 hours the treated samples carry on absorbing water and stretching on the soaking of samples. With regard to the amount of absorbed water (Table 55), in both cases this is drastically reduced with $75\pm 1\%$ drop in the case of the ethyl silicate product in the dry environment and $71\pm 8\%$ in the humid environment. In the nanostructured product this is reduced $88\pm 2\%$ in both environments. This decrease of amount of absorbed water was also observed in the research work of Pinho & Mosquera (2011), where the water capillary absorption values after 48 hours the application of a similar product was dropped 96%, proving the ability of preventing the water penetration through the pore system and the hydrophobic behavior of the surface treated. In the research works carried out by Illescas (2012) it was also concluded that the amount of absorbed water and the capillarity water absorption coefficient were reduced in a greater extent in the nanostructured product than in the commercial ethyl silicate product.

The evaporation rate (water desorption) is also reduced in the samples treated with both products (Table 55, Figs. 71b and 4d and Figs. 72b and 72d) giving rise to greater drops in the samples treated with the nanostructured product ($-79\pm 2\%$ in the dry and $-83\pm 11\%$ in the humid environment facing the drop of $-70\pm 13\%$ and $-75\pm 11\%$ respectively in the samples treated with the ethyl silicate). This deceleration in the evaporation rate means a stretching on the soaking of samples. The greatest hydric changes produced in the nanostructured product (especially in the humid environment) maybe due to the lack of fractures and fissures in its surface consolidating layer preventing so in a large extent the water penetration through the pore system of the substrate. In addition to the reduction and occlusion of the pores by the

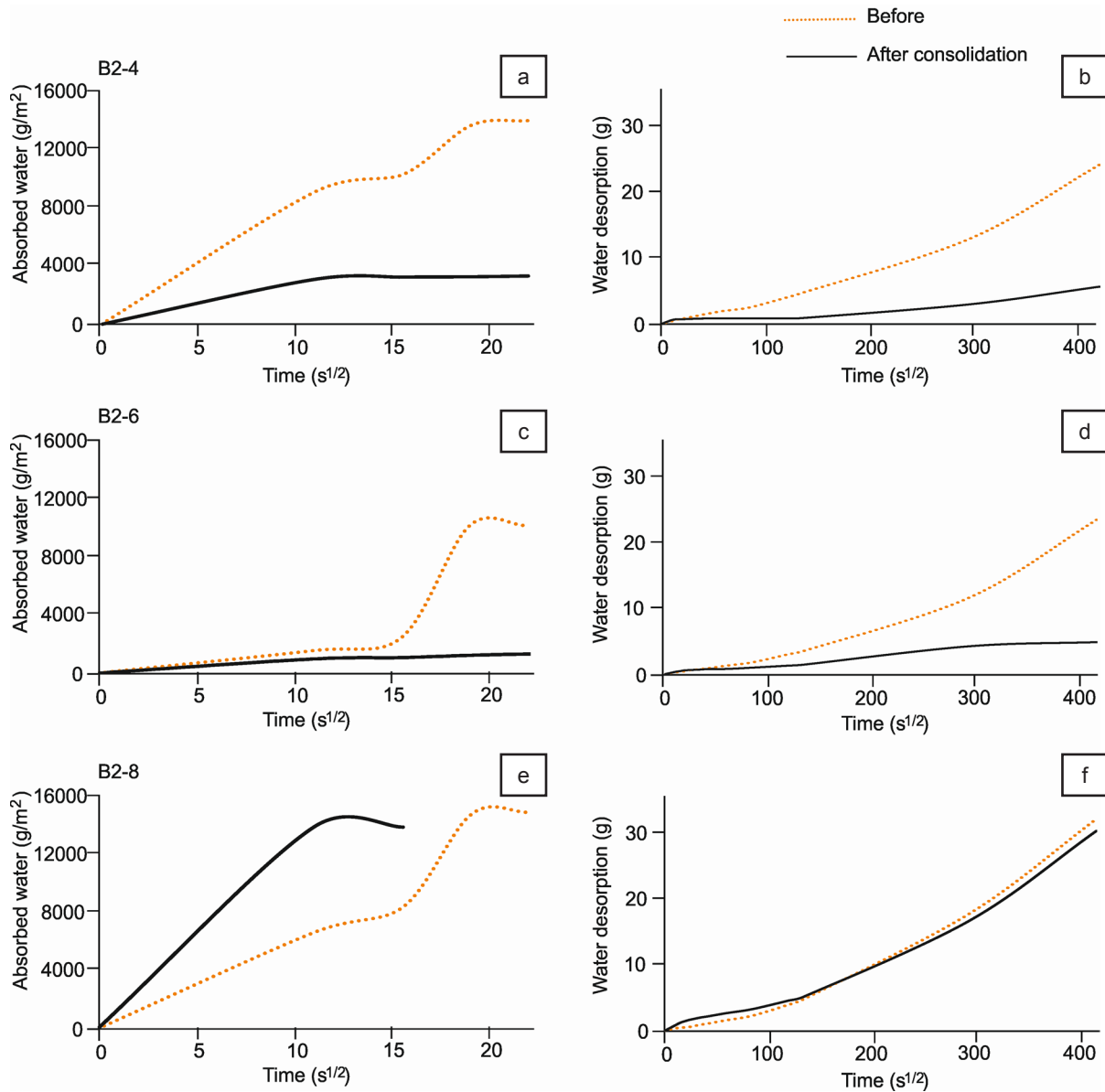


Figure 71. Capillarity curves obtained during water absorption and water desorption (water loss or evaporation) of stone specimens before and after 1 month of applied consolidating products at dry conditions ($40\pm 2\%$ RH). a) and b) B2-4 specimen, ethyl silicate; c and d) B2-6 specimen, nanostructured product; e and f) B2-8 specimen, nano SiO_2 .

consolidating product layers created in the substrate the reduction in the absorbed water quantity and the reduction in its absorption and desorption rate is due to the temporally hydrophobic behavior of the products due to the effect of ethoxy groups which remain in the stone until curing reactions are completed (Scherer & Wheeler, 2009). The time this hydrophobic behavior is maintained varies according to the researches (applied commercial product and substrate type) and authors. This has been observed after three weeks (Lazzarini & Tabasso, 1986), five weeks (Grissom et al., 1999), one month (De Witte et al., 1985), 28 days (Durnan, 2006) and several months (Wheeler, 2005; Scherer & Wheeler, 2009; Naidu et al., 2015). However, the Tegovakon® V100 data sheet given by the manufacturer is specified that after one month of its use is possible to apply water based treatments assuming therefore that after a month of its application the product must have lost its hydrophobic behavior. In spite of the greater hydrophobic behavior of the substrate due to the changes produced in its hydric behavior as long as this area is the one that interacts with the treated surface (e.g. by rainwater or marine aerosol) causing the drop of amount of absorbed water, these changes can also imply future decays of the treated substrate. This can occur because there is a lesser amount of absorbed water but a slower evaporation rate entailing higher water retention and a stretching on the soaking of the treated samples.

First of all, this can bring deterioration of the consolidated substrate because the water retention time inside the pore system is extended favoring so physic-chemical, mechanical and biological weathering.

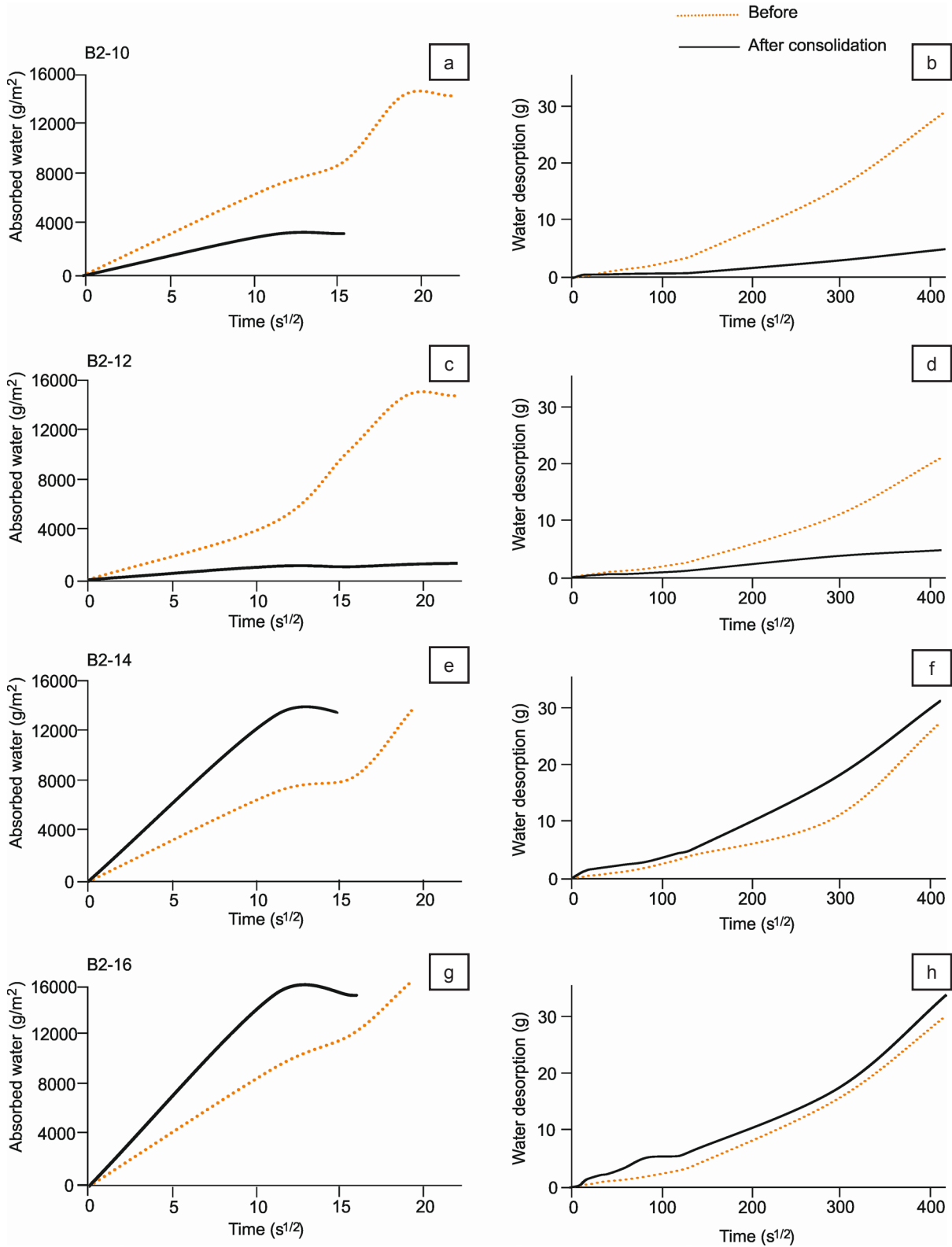


Figure 72. Capillarity curves obtained during water absorption and water desorption (water loss) of stone specimens before and after 1 month of applied consolidating products at very humid conditions (84/95±2% RH). a and b) B2-10 specimen, ethyl silicate; c and d) B2-12 specimen, nanostructured product; e and f) B2-14 specimen, nano Ca(OH)₂; g and h) B2-16 specimen, nano SiO₂.

Besides, this water retention favors the appearance of microorganisms, some cyanobacteria and algae developed under the stone crusts where the water is retained and the evaporation is slower (Gómez, 1996a). In second place, in those substrates where total consolidation was not possible to be reached (e.g. stone ashlar or sculptures with considerable thickness) a differential hydric behavior between consolidated areas (where water absorption will be slower and in a lower amount) and areas without consolidation will take place. When rising damp (i.e. rising of capillary water) occurs the unconsolidated

areas are soaked in a faster way with higher amount of absorbed water. This situation can generate water retentions at the interface of both areas because the water will penetrate in a slower extent and in lesser degree in the consolidated areas. The water will be retained there and eventually it can causes decay of the substrate.

In third place, this hydric behavior modification in those treated areas can condition the performance of later treatments, such as consecutive layers of consolidating product which penetration will be slower and hard going or, desalination treatments, either by the application of the product as a pre-consolidating treatment for further desalination or by the subsequent appearance of soluble salts which required to be removed. In the case of later desalination treatments where the water penetration is necessary to dissolve the salt ions, this cannot be supplied because it will not penetrate into the substrate. In fact, Bläuer and Häfner (1996) already observed that some pre-consolidating treatments (i.e. silicic acid esters) reduce the efficacy of following desalination treatments.

Some studies have been conducted to accelerate curing to try to limit this drawback. Naidu et al. (2015) studied the application of a mixture of ethanol and water to the subsequent application of the ethyl silicate product (Conservare® OH) to accelerate the hydrolysis of the gel accelerating the curing and improving the hydrophilic properties of the stone for field application.

In the case of the consolidating product based on SiO₂ nanoparticles applied in this work, an increase in the capillary water absorption coefficient (C) is produced after both consolidation environments. This increment is much higher in those samples treated in the dry environment (122±18%) compared to those treated in very humid air (46±22%). This means that the water absorption of the samples is faster which may be due to the development of microporosity (pores with diameters in the range between 1.99±0.40 nm in the dry environment and 1.46±0.31 nm in the humid environment) in the pore system of the substrate modified by the SiO₂ nanoparticles (Zornoza-Indart & López-Arce, 2016). Furthermore, in the case of treated samples, the water absorption is produced in just one continuous stage which can be due to the creation of micropores (diameter ≤2 nm, according to IUPAC, The International Union of Pure and Applied Chemistry) inside pores with larger sizes.

Even though this product creates micropores with similar size to those formed in the ethyl silicate product (Mosquera et al., 2008a) the observed behavior is totally opposite to this one. Whereas the ethyl silicate reduces the water absorption rate the SiO₂ nanoparticles increase it. This difference may be produced by the formation of a surface consolidating film (as it was observed under SEM), that in spite of being microporous it does not generate a microporosity inside the pores of the substrate but it fills, block the pores and remains temporally hydrophobic hampering the water penetration. Even if the absorption is faster, the total amount of water absorbed by capillary until reach the saturation of the stone specimens is smaller (Table 55). This is 5% lower in samples consolidated in the dry environment and even smaller in samples from the humid environment. The capillary desorption results (Table 55 and Figs. 71f and 72h) show an increase of the desorption rate (i.e. evaporation velocity or rate of speed of capillary water evaporation). In the case of the consolidating product applied in very humid environment 17±8% increase of this parameter is produced, whereas in the dry environment there are very scarce variations. A very similar hydric behavior is obtained in the samples treated with Ca(OH)₂ nanoparticles where the amount of absorbed water is also reduced (3%) and the water absorption rate is increased (117±44%). This reduction in the amount of water means that part of the pores have been filled by the nanoparticles, whereas the increase in its absorption rate may be caused by the modification and decrease of pore sizes of the substrate. In a previous research work (López-Arce & Zornoza-Indart, 2015) obtained an increase of capillary pores between 0.1 and 10 μm produced by these type of nanoparticles, leading to the raise of capillary suction forces. In the research of Daniele et al. (2008) the changes in water absorption after the treatment of stones with Ca(OH)₂ nanoparticles is conclude to be due the partial filling of the macropores of the substrate and their transformation into smaller pores. The same as aforementioned product, an increase in the evaporation rate is also produced with the Ca(OH)₂ nanoparticles.

These slight changes in the amount of absorbed water and the increase of absorption and evaporation rates do not seem to be enough to produce drastic differences in the hydric behavior of the substrate which could result in water accumulations at the interface between consolidated and no consolidates areas. This therefore prevents future decay of the stone caused by differential hydric behaviors.

Table 55. Water absorption by capillarity and water desorption values and variations (Δ) of stone specimens before and after 1 month from the application of the consolidating products exposed to dry and very humid environments.

Consolidating product	Specimen	Total water absorption by capillarity (g)				Capillarity coefficient ($\text{g}/(\text{m}^2\text{s}^{0.5})$)				
		Before	After	Δ (%)	Average (%)	Before	After	Δ (%)	Average (%)	
Dry 40% RH	Ethyl silicate	B2-4	35	8	-77	-75±3	830	282	-66	-67±1
		B2-5	36	10	-72		786	252	-68	
	Nanostructured	B2-6	37	5	-86	-88±2	137	87	-37	-62±36
		B2-7	38	4	-89		568	68	-88	
	Nano SiO ₂	B2-8	36	34	-6	-5	588	1231	110	122±18
		B2-9	39	37	-5		567	1329	134	
Very humid 84-95% RH	Ethyl silicate	B2-10	35	8	-77	-71±8	625	291	-53	-45±11
		B2-11	35	12	-66		552	346	-37	
	Nanostructured	B2-12	36	5	-86	-88±2	393	94	-76	-75±2
		B2-13	37	4	-89		504	133	-74	
	Nano Ca(OH) ₂	B2-14	35	34	-3	-3	663	1230	85	117±44
		B2-15	35	34	-3		496	1230	148	
	Nano SiO ₂	B2-16	41	38	-7	-9±2	869	1404	62	46±22
		B2-17	37	33	-11		930	1215	31	

Consolidating product	Specimen	Capillarity desorption coefficient ($\text{g}/(\text{m}^2\text{s}^{0.5})$)				
		Before	After	Δ (%)	Average (%)	
Dry 40% RH	Ethyl silicate	B2-4	22	5	-79	-70±13
		B2-5	20	8	-61	
	Nanostructured	B2-6	20	5	-78	-79±2
		B2-7	18	4	-81	
	Nano SiO ₂	B2-8	29	28	-3	-2±2
		B2-9	27	27	0	
Very humid 84-95% RH	Ethyl silicate	B2-10	26	4	-83	-75±11
		B2-11	24	8	-68	
	Nanostructured	B2-12	18	5	-75	-83±11
		B2-13	30	3	-90	
	Nano Ca(OH) ₂	B2-14	23	28	20	14±10
		B2-15	26	28	7	
Nano SiO ₂	B2-16	27	30	11	17±8	
	B2-17	22	27	22		

- Spectrophotometry

The changes in the colorimetric parameters suffered by the samples by the application of the consolidating products on the surface of the substrate are compiled in Table 56. Similar changes are produced in the ethyl silicate and the nanostructured products together with other similar changes in the case of the products based on inorganic nanoparticles, although these are lower to those produced in the aforementioned products.

In the samples treated with ethyl silicate greater changes are detected with a worst chromatic behavior in the case of the application in very humid environments. In both environments the luminosity (L^*) is reduced (-5.79 ± 3.23 in samples treated in the dry environment and -7.85 ± 1.67 in the humid environment). In both cases there is an increase in a^* parameter, which means that surface color slightly shifts to red tonalities, and an increase in b^* and C^* parameters which means that surface color turns to yellowish. Both increments are much greater in the very humid environment. These variations involve a total color difference (ΔE^*) of 7.42 ± 3.14 in the dry environment and 9.03 ± 2.62 in the humid environment, so these are visible with the naked eye, because ΔE^* is over 5 (CNR-ICR, 1996) or greater than 3 according to other authors (Benavente et al., 2003a; Rodrigues & Grossi, 2007). This means an incompatibility according to the suitability criteria of a product used as a restoration treatment in architectonic heritage. An increase in the yellow index (YI) is also produced in both environments due to the yellowish tonality of the product and, a decrease in the white index (WI) and brightness, due to the surface layer developed by the product on the stone substrate. Once again, the greatest changes are produced in the samples treated in the very humid environment. Similar results are obtained in the surfaces treated with the nanostructured product, although in this case the greatest variations are produced when the application was done in the dry environment. In both environments luminosity parameter decreases, especially in the dry environment (-11.5 ± 0.48) due to the development of a surface layer of consolidating product. The color turns to magenta and yellow tonalities since a^* , b^* , C^* and YI parameters increase. The

shift to a yellowish tonality, greater than the observed in samples treated with ethyl silicate, has been linked to the yellow color of octylamine (Pinho & Mosquera, 2011) and the formation of Si-N chemical bonds (Si coming from the product and from the silica and silicates present in the substrate and N from the n-octylamine). All parameters undergo greater modifications in the dry environment, so ΔE^* is also superior in this environment (13.54 ± 1.5) compared to the difference produced in the very humid environment (6.60 ± 4.49). However, in both cases this difference is visible with the naked eye according to the commented criteria. These results are similar to those obtained by Illescas (2012) where the chromatic changes observed after the application of the product in two stone substrates (calcarenite from Santa Pudia and San Cristobal, Spain) produce greater visible chromatic changes on the surface compared to those obtained with the commercial ethyl silicate. WI and brightness parameters decrease in the manner of ethyl silicate.

Table 56. Average variations (Δ) promoted on chromatic parameters (L^* , lightness; a^* position between red and green; b^* position between yellow and blue; C^* , Chroma; E^* , total color; YI, yellow index; WI, white index and brightness) on the stone specimens after one month of the application of the consolidating products exposed to dry and very humid environments.

Consolidating product		ΔL^*	Δa^*	Δb^*	ΔC^*	ΔE^*
Dry 40% HR	Ethyl silicate	-5.79 \pm 3.23	2.84 \pm 1.05	3.55 \pm 0.47	4.35 \pm 0.81	7.42 \pm 3.14
	Nanostructured	-11.5 \pm 0.48	3.52 \pm 1.39	6.12 \pm 1.62	7.00 \pm 2.04	13.54 \pm 1.5
	Nano SiO ₂	0.97 \pm 0.79	-0.28 \pm 0.69	-0.37 \pm 0.32	-0.44 \pm 0.53	1.30 \pm 0.35
Very humid 84-95% HR	Ethyl silicate	-7.85 \pm 1.67	2.30 \pm 0.82	3.67 \pm 2.35	4.25 \pm 2.5	9.03 \pm 2.62
	Nanostructured	-5.26 \pm 5.33	1.58 \pm 0.51	3.02 \pm 0.27	3.39 \pm 0.44	6.60 \pm 4.49
	Nano Ca(OH) ₂	-1.04 \pm 1.46	-0.44 \pm 0.16	-0.92 \pm 0.98	-1.02 \pm 0.87	1.90 \pm 0.36
	Nano SiO ₂	1.35 \pm 0.25	0.91 \pm 0.03	1.35 \pm 0.6	1.59 \pm 0.55	2.16 \pm 0.2
Consolidating product		ΔYI	ΔWI	Δ Brightness		
Dry 40% HR	Ethyl silicate	8.43 \pm 2.25	-4.13 \pm 0.52	-5.87 \pm 3.08		
	Nanostructured	15.29 \pm 2.5	-4.75 \pm 2.13	-10.36 \pm 1.13		
	Nano SiO ₂	-70.80 \pm 1	70.21 \pm 2.11	1.01 \pm 0.35		
Very humid 84-95% HR	Ethyl silicate	9.69 \pm 4.19	-3.52 \pm 4.44	-7.24 \pm 2.84		
	Nanostructured	7.26 \pm 2.99	-4.34 \pm 1.46	-5.57 \pm 4.08		
	Nano Ca(OH) ₂	-0.99 \pm 2.08	2.21 \pm 1.11	-0.36 \pm 1.61		
	Nano SiO ₂	-64.07 \pm 5	63.60 \pm 6.41	0.96 \pm 0.5		

From these results can also be drawn that samples treated with nano SiO₂ and initially exposed to the dry environment, do not experience chromatic variations, because a^* , b^* and C parameters barely change, whereas slight increases are observed in the very humid environment. In both cases, there is an increase in the Luminosity (L^*) value, being this greater in the very humid environment just as the other parameters. There is also an increase in the brightness value due to the deposition of new components on the stone surface. In both environments ΔE^* is below 3, although slightly higher in the humid environment (2.16 ± 0.2) compared to the difference produced in the dry setting (1.30 ± 0.35). Therefore, due to the suitability criteria used to assess conservation treatments, the variations here produced would not be visually detected and these would not significantly affect the colorimetric parameters of the substrate. In previous research works carried out by other authors that also used nanosilica products, no perceptible chromatic changes were observed at first sight, neither in the case of its application in Carrara marble (Cericol) nor in the case of ignimbrite rocks (Rovella et al., 2014), plastered surfaces (Pittaluga et al., 2012) or lime mortars (Borsoi et al., 2013). The most significant and similar variations produced in both environments happen with the decrease of YI (own color of the substrate) and the increase of WI (that may be caused by the chromatic changes generated in the gel itself) (Zornoza-Indart & López-Arce, 2016). The decrease in YI value is not caused by a change in the chromatic coordinates of the substrate (since a^* and b^* parameters undergo barely variations) but this could be triggered by a masking produced due to the whitish color and the increase in brightness and reflectance parameters of the silica gel formed on the substrate surface. In the case of the samples treated with Ca(OH)₂, scarce chromatic changes are produced on the surface of the substrate, showing a

very reduced ΔE^* value (1.90 ± 0.36) which is imperceptible at first sight, as has been observed in previous research works (López-Arce et al., 2010; López-Arce et al., 2013b; López-Arce & Zornoza-Indart, 2015).

3.3.4. Conclusions

Several conclusions, summarized in Table 57, can be drawn from the obtained results in superficial morphology and physic and aesthetic properties in the treated stones after one month of the application of the consolidating products

Table 57. Summary of the changes produced in the superficial morphology, physic and aesthetic properties of the treated stones after one month of the application of the consolidating products.

Dry environment (40% H.R.)				
Technique or method	Ethyl silicate	Nanostructured	Nano SiO ₂	
SEM	- Dense coat - Accumulation between grains - Small fissures	- Heterogeneous - Coat loss - Fractures	- Homogeneous - No fissures - Micro, nano roughness	
Peeling test	Decrease of released material (-83%)	Decrease of released material (-78%)	Decrease of released material (-81%)	
Superficial hardness	Increase 57±28%	Increase 18±25%	Increase 34±26%	
DRMS	Increase 67%	Increase 33%	Increase 133%	
Water absorption under vacuum*	Decrease P and S, d bulk dl / increase d ap.	Greatest variations: decrease P and S, d bulk / increase d ap.	Slightly change	
Water absorption by capillarity	Dramatically slow down speed and amount	Dramatically slow down speed and amount	- Increase speed - Amount slightly decrease	
Water desorption	Slows down	Slows down dramatically	Accelerates	
Spectrophotometry*	- $\Delta E^* = 7.42 \pm 3.14$ - Yellowish tonality	- $\Delta E^* = 13.54 \pm 1.5$ - Yellowish tonality	- $\Delta E^* = 1.30 \pm 0.35$ - Whitish tonality	
Very humid environment (84-95% H.R.)				
Technique or method	Ethyl silicate	Nanostructured	Nano SiO ₂	Nano Ca(OH) ₂
SEM	- Dense coat - Fractured	- Dense and homogeneous coat - No fissures	Dense coat with accumulations and fractures	/
Peeling test	Decrease of released material (-94%)	Decrease of released material (-95%)	Decrease of released material (-88%)	Decrease of released material (-23%)
Superficial hardness	Increase 27±26%	Increase 134±61%	Increase 23±7%	Increase 27±14%
DRMS	Increase 233%	Increase 133%	Increase 67%	Increase 33%
Water absorption under vacuum *	Decrease P and S, d bulk / increase d ap.	Greatest variations: decrease P and S, d real / increase d ap.	Slightly change	No change
Water absorption by capillarity	Dramatically slow down speed and amount	Dramatically slow down speed and amount	- Increase speed - Amount slightly decrease	- Increase speed - Amount slightly decrease
Water desorption	Slows down	Slows down dramatically	Accelerates	Accelerates
Spectrophotometry*	- $\Delta E^* = 9.03 \pm 2.62$ - Yellowish tonality	- $\Delta E^* = 6.60 \pm 4.49$ - Yellowish tonality	- $\Delta E^* = 2.16 \pm 0.2$ - Whitish tonality	- $\Delta E^* = 1.90 \pm 0.36$ - No tonality change

(*) P: porosity; S: saturation; d: density; d ap.: apparent density; ΔE^* : total color difference; DRMS: drilling resistance measurements.

- Ethyl silicate

The greatest difference regarding to the application of the consolidating product in dry or humid environmental conditions lies in the morphology and texture of the covering generated on the surface of the stone substrate. The cover or layer is thicker and displays lesser number of fractures in the dry environment compared to the humid setting. However, the greatest internal and superficial consolidating efficacy is produced when the product is applied in the very humid environment, giving rise to higher micro-drilling resistance that may be caused by a deeper penetration of the product due to a slower evaporation rate of the solvent. In both cases the consolidating layer not only fills the pores but it blocks them, preventing the water absorption and dropping so the amount of absorbed water after its application. Also, after one month the hydrophobic behavior of the product is maintained. This slows down the water absorption and desorption rates, increasing the water retention and stretching on the

soaking of the treated substrate (although with a much lower amount of water). The chromatic changes produced in both environments are visible at first sight and the surface color turns to yellow.

- Nanostructured product

The consolidating effect of this product shows differences depending on the relative humidity (RH) of the consolidation environment. This shows a better improvement of internal and superficial mechanical properties, a larger filling of pores, as well as lesser aesthetical changes (although visually perceptible) with the generation of a homogeneous covering without fractures in the very humid consolidation environment. This can be due to an extended interaction between the oligomer and the octylamine, which gives rise to the development of a mesoporous gel and a deeper penetration of the product caused by the slower evaporation rate of the solvent. In spite of the good consolidating efficacy, its application shows negative results in the chromatic change obtained in the substrate. A visually noticeable change by the shift to yellow color in a greater extent than the produced in the aforementioned product, probably caused by the addition of octylamine and the generation of a covering over the substrate that blocks the pores. This product keeps hydrophobic characteristic after one month modifying the hydric behavior, drastically dropping the amount of absorbed water and the absorption and desorption rates, increasing the water retention a longer period of time.

- SiO₂ nanoparticles

The efficacy of SiO₂ nanoparticles as a consolidating product also shows differences depending on the RH of the exposure environment. In both dry and humid conditions, the applied nanoparticles penetrate into the stone, fill the pores and create micropores inside the pore system of the substrate. This makes the micro-drilling resistance and the water absorption and desorption rates to increase, whereas the total amount of capillary water absorbed decreases, without producing retention of moisture in the pore system because the water absorption and evaporation rate through the stone is faster. The surface cohesion of the substrate is also increased, consolidating the surface, dropping the amount of released material and increasing the surface hardness without producing a covering of the surface because the pores of the substrate are filled without being blocked. The consolidating efficacy and physical variations are generally greater in the dry environmental condition, giving rise to lesser chromatic changes, in no case visually perceptible and, preventing the appearance of fissures in areas where the product is accumulated. This may be due to the adsorption and desorption capacity of the formed gel, producing lesser contractions and chromatic changes in the dry environment. In this case the RH (40%) is similar to the average environmental RH of dry continental climates as the region of Madrid (Spain) or to typical laboratory conditions, in the face of the very humid environment (95%) where the turning to a lower RH can produce modifications in the silica gel caused by its dehydration.

- Ca(OH)₂ nanoparticles

The Ca(OH)₂ nanoparticles constitute the product that presents a lesser consolidating efficacy, both superficial and internal, since smaller changes in the physical properties of the substrate are produced compared to the other products. Even though a slight increase in the micro-drilling resistance and the amount of absorbed water is produced. The water absorption and desorption rates increase due to the generation of micropores, in the manner of SiO₂ nanoparticles. These slight changes mean small variations in the internal structure of the substrate and a lower inner consolidating efficacy. Regarding to the surface consolidating efficacy, an increase in the surface cohesion is produced, decreasing the amount of released material just like a slight increase in surface hardness, without the formation of a covering layer over the substrate that could blocking the pores, masking the surface or modifying the chromatic parameters of the substrate.

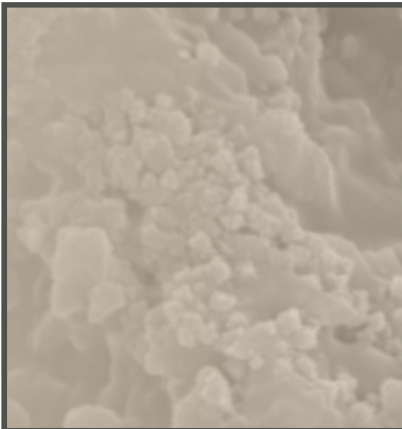
By comparison of all results obtained from the application of the four consolidating products, a very different performance can be obtained in the physical (hydric behavior, pore system and surface texture) and aesthetical properties of the substrate depending on the type of applied product (ethyl silicate and nanostructured products and products based on colloidal inorganic nanoparticles).

Therefore, further research should be done to figure out if the changes produced by the two former products (increase of mechanical properties, changes in the hydric behavior and blocking of porosity, as well as the development of the covering layer over the stone surface) could modify the type and degree

of damage that could be produced in the substrate or if these could cause a differential decay between consolidated and no consolidated areas. In the case of the products based on colloidal nanoparticles, further studies should also be carry out to know if the moderate or slight changes produced in the physical properties would be strong enough to slow down decay and to increase so the durability of the treated substrate. The modification of porosity due to the creation of micropores that could cause additional weathering by salt crystallization processes should be investigated as well.



1. Computed tomography to study the internal structure and measure weathering



2. Influence of environmental conditions and application methods in the consolidation of stone with nanoparticles



3. Characterization of consolidation treatments: comparison between nanoparticle or nanostructured products and traditionally used alkoxysilanes and acrylic resins



4. Durability of consolidation treatments

4.1. Durability of traditional and new nanoparticle based consolidating products for the treatment of archaeological stone tools: chert artifacts from Atapuerca sites

Scientific production

- Indexed journal article

Zornoza-Indart, A., López-Arce, P., & López-Polín, L. (2016). Durability of traditional and new nanoparticle based consolidating products for the treatment of archaeological stone tools: chert artifacts from Atapuerca sites (Burgos, Spain). *Journal of Cultural Heritage*, under review.

Summary

The increase of durability to slowdown damage of chert artefacts is assessed after their treatment with traditional consolidating products (acrylic resin and ethyl silicate) and new products based on SiO_2 and Ca(OH)_2 nanoparticles. The stability of the treatments is analyzed submitting the samples to wetting-drying cycles and UV light exposure accelerated aging tests. Non-destructive techniques are used to compare the superficial consolidating efficacy, the chromatic changes and the modifications in the hydric behavior after one month from the application of the products and after the aging tests.

Regarding to slowing down damage of the artifacts and the stability of the products facing aging, the mixture of nanoparticles is a non-suitable product, especially in the case of relative humidity variations which cause the loss of the consolidating product surface layer. Color changes are also produced as a result of light exposure. Although it could be a possible product to be used in volumetric re-integrations if its drawbacks are solved. The three other products slow down damage by enhancing the superficial cohesion of the samples. However, some differences in their efficacy and undesirable results are observed. In spite of the acrylic resin is the most frequently used, is the less stable product with the lowest consolidating efficiency and inappropriate chromatic changes after wetting-drying cycles. The ethyl silicate, even though the consolidation efficacy is kept after aging, being more stable than the resin, also suffers chromatic modifications and significant changes in the hydric behavior. SiO_2 nanoparticles are the most stable product remaining effective after the accelerated aging tests, producing low color changes despite the modifications in the hydric behavior of the treated samples.

Results show that lightning gives rise to surface damage, producing superficial decohesion that can trigger higher color changes and a rise in water vapor absorption rates due to surface disgregation. Whereas wetting-drying cycles lead on to more internal damage which results in the porous system and hydric behavior modifications of all the treated samples.

4.1.1. Objectives

The aim of this research is to assess the aging of several consolidating products for, on the one hand, evaluating if the applied products slow down damage of the treated samples increasing their durability and, on the other hand, analyzing the physical stability of these products and the evolution of the consolidating action under moisture and lighting environments.

4.1.2. Experimental design

- Materials

Ten chert samples from Middle Pleistocene units of two different archaeological sites were collected to evaluate the durability of the different consolidating products. Three samples, MC-SX1, SX2 and SX8, were selected from TD10.2 unit in the upper part of Gran Dolina site and seven samples, MC-SX3, SX3, SX4, SX6, SX9, SX10 and SX11, were collected from the unit GIII of Galería site.

The samples had enough size to be analyzed by different analytical techniques and test methods (Table 58 and Fig.73).

These samples (two control samples (MC-SX1 and MC-SX3) and eight treated samples) displayed an initial similar weathering state, i.e. milky white color, loss of density and mass, superficial decohesion, coarse and breakable surface and loss of external areas (apart from samples SX2 and SX8 which preserved some parts of the most superficial area). All samples are composed by quartz (SiO_2) and moganite (SiO_2 polymorph) and some of them also have some calcite (CaCO_3). The bad state of conservation of these chert samples is not related to salt crystallization processes. Natural weathering of fresh chert samples is produced regardless of the archaeological site where chert remains were found and this was especially related to moganite content. Samples that only display quartz do not show significant decay (needing less conservation treatments); samples with moganite (more soluble and microporous) and quartz are more weathered and powdery (needing consolidation treatments, especially on the surface), whereas samples with quartz and calcite are the most decohesioned and worst conserved (needing consolidation treatments both internal and superficial), as was studied in a previous research work (Zornoza-Indart et al., 2016c).

After removing the soil that covers the samples by brush (to prevent applying the consolidating products onto surfaces with dirt or soil particles which could be attached to the surface), four types of consolidating products were applied to the samples (Table 58).

Table 58. Chert artefacts and consolidating products applied by dripping in humid environmental conditions ($19 \pm 1^\circ\text{C}$ and $93 \pm 3\%$ RH) and conducted aging tests.

Nomenclature	Consolidating products			Amount (g)	Aging test
	Consolidating product	Commercial product	Price		
MC SX1	Control samples				Wetting-drying cycles
MC SX3					Light stability
SX2	Nano SiO_2	Nano Estel	11€/kg	2.29	Light stability
SX3			1.2	Wetting-drying cycles	
SX4	Ethyl silicate	Tegovakon® V100	11-14€/kg	2.23	Wetting-drying cycles
SX6			0.59	Light stability	
SX8	Acrylic resin	Paraolid® B72	17€/kg + 3.3€/l	2.11	Wetting-drying cycles
SX9			xylene	1.11	Light stability
SX10	Nano SiO_2 + $\text{Ca}(\text{OH})_2$	Nano Estel + Nanorestore®	11€/kg + 21€/l	1.54	Wetting-drying cycles
SX11			1.33	Light stability	

First, the most conventional alkoxy silane product (ethyl silicate: Tegovakon® V100, by Evonik Industries AG), with an active content of about 98.5% and a price of 11-14€/kg. This product was chosen because a high compatibility between both materials is expected due to the siliceous composition of the substrate and the chemical bonds development in substrates containing hydroxyl groups during the sol-gel process (Wheeler, 2005).

The second product is a colloidal dispersion of silica nanoparticles in water (Nano Estel, C.T.S) with a particle size of 10-20 nm and a price of 11€/kg. Following the recommendation of Nano Estel technical data sheet from the manufacturer, the product was diluted one time in order to obtain a concentration of 150 g/l (15% dry residue) that was applied onto the surface of the samples. This product was chosen because it is a novel silica nanoparticle based consolidating product available in the market to be used by restorers and is also expected to be chemically compatible with a siliceous substrate due to the formation of a silica gel with silanol groups (Zornoza-Indart & López-Arce, 2016).

The third product is the most often used acrylic resin (Paraolid® B72 by C.T.S) in a concentration of 5% in xylene (C.T.S). Xylene was chosen instead of acetone, the most widely used solvent, because its volatility is lower. The price of the product and the xylene is 17€/kg and 3.3€/l respectively, being 4€/l the approximate price of the mixture. This type of product was chosen because is widely used by conservators; however, a minor penetration depth than ethyl silicates based products has been reported (Pinto & Rodrigues, 2008).

Finally, a mixture of two inorganic products based on colloidal dispersions of nanoparticles was used as the fourth product (Nano Estel by C.T.S; SiO_2 colloidal dispersion (nano silica) in water, and Nanorestore®, C.T.S; $\text{Ca}(\text{OH})_2$ colloidal dispersion (nano lime) in isopropyl alcohol with a particle size

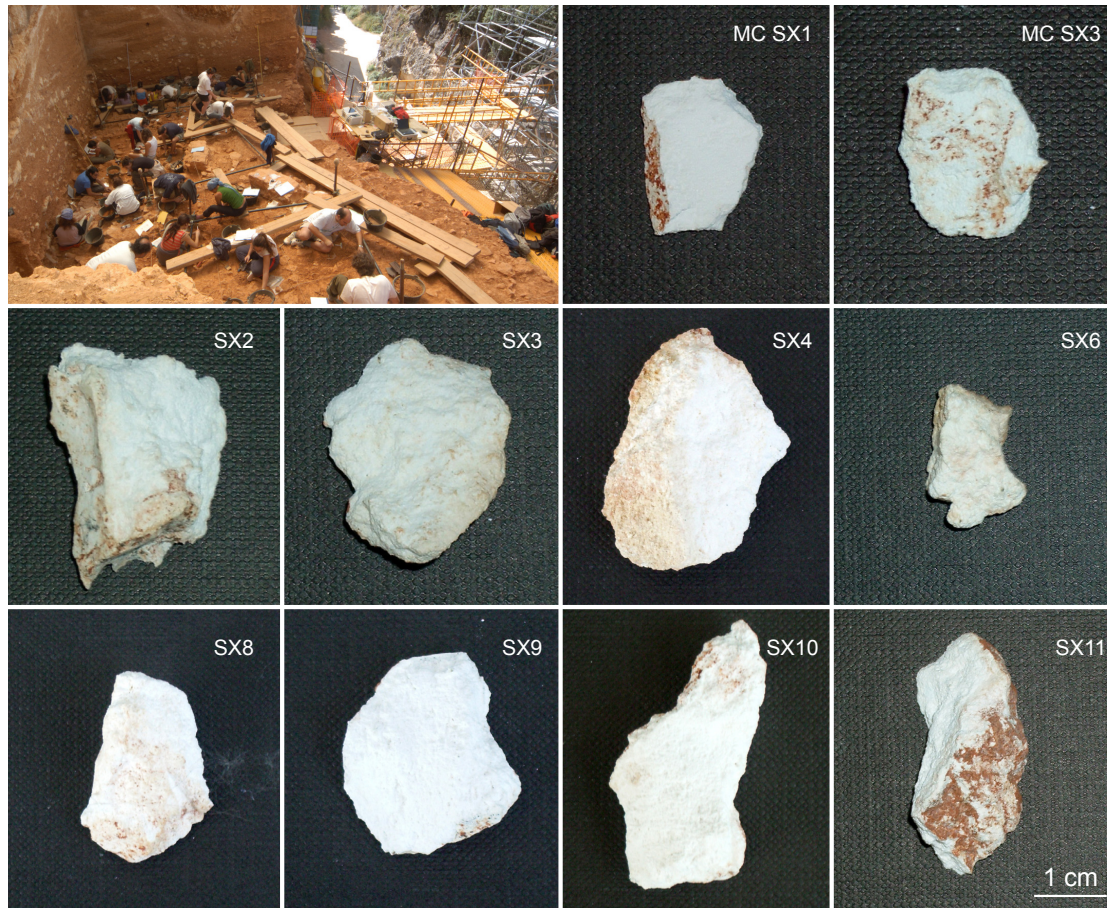


Figure 73. Archaeological site and chert samples. Upper part of Gran Dolina site (Sierra de Atapuerca, Burgos, Spain) and chert samples after ageing tests.

≤ 100 nm, a concentration of 5g/l and a price of 21€/l) that was applied in 1:1 proportion. This mixture was studied because it seems a suitable consolidating product for substrates with siliceous and calcareous composition. In a previous work (Zornoza-Indart et al., 2016c) this mixture has been studied concluding that the surface consolidation effect is reduced due to the thicker and denser morphology and the drying shrinkage of the generated layer. Whereas the hydric changes produced by the SiO_2 nanoparticles alone are reduced, reaching a closer behavior to that observed with the $\text{Ca}(\text{OH})_2$, i.e. no variations in water vapor absorption and faster water capillarity rates, moderate decrease of amount of absorbed water and a slight decrease or even no variation in the evaporation rates are produced.

Before the application of these nanoparticles, ultrasonic dispersion to prevent agglomeration of nanoparticles was performed introducing the products during 5 min in an ultrasonic bath (Selecta model Ultrasounds-H). The amount of product necessary to consolidate each specimen was calculated by means of the total amount of water absorbed at atmospheric pressure (Table 58).

Due to the small size of the samples and the low amount of absorbed water, in order to be precise with the amount of product and to prevent its excess onto the surface of the samples, the application was performed inside a digital analytical balance CPA324S by Sartorius. The products were applied through a capillary tube and deposited drop-by-drop onto the surface of the samples. This method was used because is the most frequently used by conservators to treat decayed samples. It is easy to apply handling the samples as little as possible and preventing performing mechanical movements onto the surface which could sweep along particles due to their disintegration state. After the application of the consolidating products, the samples were exposed to specific environmental conditions previously tested ($19 \pm 1^\circ\text{C}$ temperature (T) and $93 \pm 3\%$ relative humidity (RH)) inside of climatic chambers for one month. High RH was selected because one of the major advantages of new silica nanoparticles is that the product can be used in conditions where the ethyl silicate or the acrylic resin is not practical like in presence of high levels of humidity, free water or wet surfaces, like excavated objects, where compatibility problems can occur between moisture and the applied product. In the case of acrylic resins, the solvents used in this type of product are not usually miscible with water while, the ethyl

silicates provides temporary hydrophobic properties. To keep high and constant the RH required, a closed plastic container (used as a climatic chamber) with water in the bottom was used to introduce the samples. To prevent the contact of samples with water these were disposed onto a drilled tray several centimeters above the water layer. The container was closed with an adhesive transparent tape with four small openings in the corners to avoid water condensation and to ease the evaporation of the solvents. The number of openings was previously tested to know that it was enough to prevent condensation and to greatly avoid the modification of the required RH. Environmental control devices, ibuttons® model DS1923-F5, were introduced in this container and also placed in the laboratory room to register T and RH during the experiment, using the software OneWireViewer version 3.04.

- Accelerated aging tests

To evaluate if the treatments are able to slow down damage of the samples increasing their durability and to analyze the stability of the products, two accelerated aging tests were performed submitting the treated samples to wetting-drying cycles and UV light exposure, since these are decay processes related with extrinsic agents that usually affect these kind of materials.

Five samples (one control sample and four treated samples with the different consolidating products) were submitted to the accelerated aging test of resistance to wetting-drying cycles (Table 58). This aging test was chosen because this type of samples (archaeological samples of small size) uses to be stored in warehouses, being RH fluctuations a decay factor that has to be taken into account for the collections conservation. It was also selected due to the results of previous works (Zornoza-Indart & López-Arce, 2016) about the influence of RH on SiO₂ nanoparticles. In this previous research remained to know if RH fluctuations could produce physical changes just in the product itself or if they could also cause a deterioration of stone treated samples. 30 cycles (number of cycles usually performed in this kind of test) were carried out, consisting each cycle of 16h in a climatic chamber at 90% RH (the samples were not immersed in water because their bad preservation state), followed by 6h in the stove at 60°C (a lower temperature than the standard test was used to avoid possible damage resulting from thermal shock) and finally, 2h cooling at room temperature (20±2°C and 30% RH).

The other five samples (one control sample and the other four treated samples with the different consolidating products) were submitted to light stability aging test (Table 1). This test was chosen because the most interesting samples are often exhibited in museums, being subjected to natural light environments or sunlight filtered through glass windows. It was also chosen because color changes caused by the yellowing of the acrylic resins are a well-known problem. A climatic test chamber for solar simulation with xenon-arc lamps working with wavelengths between 300 and 420nm (Suntest XXL+, Atlas Material Testing Solutions) was used. The standard test ISO 4892-2 (ISO, 2006) was followed to reproduce the aforementioned weathering. It specifies the methods for exposing plastic samples to xenon-arc light in the presence of moisture. 1000h of exposure were performed divided into two cycles (480h of radiation + 72h of darkness and 520h of radiation + 72h of darkness) checking between them the state of the samples to prevent product calcination.

- Analytical techniques and experimental methods

The specimens were analyzed by different non-destructive techniques and methods before, after one month from the application of the treatments and after the aging tests.

Peeling test was carried out on the surface of the chert samples to study the decrease of released material and the stability of the applied products, using a transparent double-side adhesion tape (Tesa®), 1.5 cm wide × 5 cm long, 1 zone for sample (10 sequence) and 90 seconds per each sequence (Drdácký et al., 2012).

Water vapor absorption was performed to determine the changes produced due to porous system modifications, the addition of new materials and to analyze changes caused by the aging and alteration of these products.

Water absorption by capillarity and water desorption rates were carried out to calculate the capillary coefficients through the stone according to the standard test UNE-EN 15801 (Aenor, 2010) using g/(m²·s^{1/2}) instead of kg/(m²·s^{1/2}).

Spectrophotometry was used to study chromatic changes on the surface of the specimens after consolidation and after aging tests. It was performed by a spectrophotometer MINOLTA CM-700d

using the CieLab color space; standard illuminant was D65 and observer angle, 10°. The measured parameters were L*, which accounts for luminosity, a* and b* coordinates (a* being the red-green parameter and b* the blue-yellow), total chrome difference ΔC^* provided as a result of the formula $\Delta C^* = (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2)^{1/2}$, total color difference ΔE^* provided as a result of the formula $\Delta E^* = ((\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2)^{1/2}$, white (WI) and yellow (YI) indexes were measured according to ASTM E313-73 (ASTM, 1993) and brightness was measured according to 28 ISO 2470-2 (ISO, 1999).

4.1.3. Results and discussion

- Peeling test

Average of released material obtained by peeling test on control and treated chert samples after ageing tests is compiled in Table 59. Regarding the superficial weathering which is a direct result of both aging tests on the control samples, the released material is similar. However, this amount is slightly higher in the samples submitted to light stability test, releasing 32 mg (16.6 mg were released prior to the aging test) in comparison to 24 mg released in the wetting-drying cycles test (15 mg were released before the aging test). The deterioration of the surface, caused by both tests, of the treated specimens is lower than the control samples in all cases except for the nanoparticles mixture. Therefore the SiO₂ nanoparticles, ethyl silicate and acrylic resin slow down the superficial weathering of the treated specimens, increasing their durability.

Concerning the resistance to the wetting-drying cycles, the SiO₂ nanoparticles and ethyl silicate are the most effective products in slowing down surface deterioration, reducing up to 96% the amount of released material. In the case of the acrylic resin, a reduction of 58% of released material occurs. The nanoparticle mixture turns out to be the least adequate as it is the sole case in which there is an increase of the amount of released material (rises 21%) compared to the blank specimen. This result may be produced not by a greater increase in surface deterioration of the sample but by the deterioration of the very dense layer formed by the consolidating product already fragmented after application, which due to RH changes has been broken up, increasing the released material.

In the case of light stability test, the SiO₂ nanoparticles and ethyl silicate once again are the most efficient products to reduce the deterioration rate, diminishing the amount of released material 97%. The acrylic resin and the nanoparticle mixture bring this amount down to 22% and 72% respectively.

Comparing the effectiveness of the consolidation effect on the surface of the applied products after the conducted accelerated aging tests, the two products that generate silica gel have been found to be equally effective after both tests. Nevertheless, the acrylic resin decreases its effectiveness after the light stability test.

Table 59. Average of released material (mg) obtained by peeling test on control and treated chert samples after accelerated aging tests.

	Wetting-drying cycles					Light stability				
	Control sample	Nano SiO ₂	Ethyl silicate	Acrylic resin	Nano Mixture	Control sample	Nano SiO ₂	Ethyl silicate	Acrylic resin	Nano Mixture
Sample	MC SX1	SX3	SX4	SX8	SX10	MC SX3	SX2	SX6	SX9	SX11
1	2.9	0.5	0	0.4	2.1	4.85	0.1	0.1	4.9	0.8
2	3.2	0.2	0.1	1.9	3.4	2.95	0	0.5	1.3	1.5
3	2.4	0	0.2	0.7	2	3.00	0.3	0.1	4.8	1.9
4	6.8	0	0.1	0.4	2.9	6.10	0.3	0	2.7	1.3
5	4.1	0	0.2	1.3	3	2.25	0	0	1.3	0
6	1.5	0	0.5	0.3	3.2	5.05	0	0	2.1	1.1
7	2.1	0	0	2.1	2.2	1.95	0	0	1.4	0.6
8	0.6	0	0	0.8	2.7	1.00	0	0	2.6	0.4
9	0.6	0	0	0.6	3.8	2.55	0	0	1.9	0.7
10	0.1	0	0	1.6	3.3	1.85	0	0	1.8	0.7
Released material (mg)	24	1	1	10	29	32	1	1	25	9
Decrease of released material (%)	/	96	96	58	+21		97	97	22	72

- Water vapor absorption

Table 60 shows the results for the water vapor absorption prior to product application and after the aging tests and Table 61 shows the amount of water vapor absorbed after one month from the application of consolidating products and after accelerated aging tests. In all cases higher rates of water vapor absorption are produced in the treated samples than before treatment due to the aging of the applied products. In the case of the control samples, the amount of absorbed water vapor barely changes after the wetting-drying cycles, increasing this value 0.04%, while after the light stability test this amount increases 0.64%.

Table 60. Results from water vapor absorption test before treatments application and after aging tests.

			Wetting-drying cycles test				
	Sample		Dry weight (g)	Humid weight (g)	Gained weight (g)	Gained weight (%)	Δ Gained weight (%)
Control sample	MC SX1	Before	0.6755	0.6909	0.0154	2.79	0.04
		After aging test	0.6603	0.679	0.0187	2.83	
Nano SiO ₂	SX3	Before	2.1691	2.2022	0.0331	1.5	2.91
		After aging test	3.5407	3.697	0.1563	4.41	
Ethyl silicate	SX4	Before	5.2886	5.3571	0.0685	1.29	1.68
		After aging test	5.4904	5.6536	0.1632	2.97	
Acrylic resin	SX8	Before	3.1787	3.1998	0.0211	0.66	0.32
		After aging test	3.0253	3.0551	0.0298	0.98	
Nano Mixture	SX10	Before	5.9178	5.9766	0.0588	0.99	0.44
		After aging test	5.86	5.9443	0.0843	1.43	
			Light stability test				
Control sample	MC SX3	Before	6.1946	6.3093	0.1147	1.85	0.64
		After aging test	6.1449	6.2985	0.1536	2.49	
Nano SiO ₂	SX2	Before	4.3145	4.3519	0.0374	0.86	3.41
		After aging test	4.6577	4.8567	0.199	4.27	
Ethyl silicate	SX6	Before	1.6284	1.6514	0.023	1.41	2.55
		After aging test	1.7994	1.8707	0.0713	3.96	
Acrylic resin	SX9	Before	3.7447	3.7883	0.0436	1.16	1.5
		After aging test	3.6694	3.7700	0.1006	2.66	
Nano Mixture	SX11	Before	5.5724	5.6405	0.0681	1.22	1.75
		After aging test	5.4904	5.6536	0.1632	2.97	

Similarly to the findings obtained after one month from the product application, the amount of water vapor absorption remains higher in samples treated with SiO₂ nanoparticles (2.91% after the wetting-drying cycles test and 3.41% after the light-stability test) and ethyl silicate (1.68% after the former test and 2.55% after the latter test). However, even though the amount of water absorbed by the samples treated with SiO₂ nanoparticles is higher than samples treated with ethyl silicate, comparing the results obtained after one month from their application and after the aging test, the samples with the nanoparticles product are more stable in a long term. This is due to the fact that the amount of water absorbed after the wetting-drying cycles and light-stability test only rises 0.1% and 0.49% respectively, whereas the ethyl silicate-treated samples undergo an increase of 0.63% and 1.13%, i.d. major changes caused by aging. These increases may be due to the fragmentation of the surface layer generated by the consolidating product, increasing the amount of water absorbed by the porous system previously covered. These results also show that major changes in the amount of absorbed water vapor are produced after the light stability test in both cases.

For samples treated with acrylic resin, the increases are similar after both aging tests, 0.32% after wetting-drying cycles and 1.5% after the light stability test.

Table 61. Amount of water vapor absorbed by the chert samples after one month from the application of consolidating products and after accelerated aging tests.

Aging test		Sample		Gained weight (%)	Δ Gained weight (%)
Wetting-drying cycles	Nano SiO ₂	SX3	After consolidation	4.31	0.1
			After aging test	4.41	
	Ethyl silicate	SX4	After consolidation	2.34	0.63
			After aging test	2.97	
	Acrylic resin	SX8	After consolidation	0.37	0.61
			After aging test	0.98	
	Nano Mixture	SX10	After consolidation	0.81	0.62
			After aging test	1.43	
Light stability	Nano SiO ₂	SX2	After consolidation	3.78	0.49
			After aging test	4.27	
	Ethyl silicate	SX6	After consolidation	2.83	1.13
			After aging test	3.96	
	Acrylic resin	SX9	After consolidation	1.28	1.38
			After aging test	2.66	
	Nano Mixture	SX11	After consolidation	0.82	2.15
			After aging test	2.97	

Comparing the results with thus obtained after one month from the application of the consolidating product (Table 61), results show a 0.61% increase of the amount of water vapor absorbed after wetting-drying cycles and 1.38% after the light stability test, been the most instable product

The nanoparticle mixture treated specimens undergo a 0.44% water-absorption rise after the wetting-drying cycles and a 1.75% rise after the light stability test.

- Water absorption by capillarity and water desorption rates

Capillarity coefficient

Figures 74 and 75 show the capillary kinetics before and after one month from the application of the products and after the accelerated aging tests. Capillary absorption occurs in one phase until reaching saturation in all samples analyzed before and after consolidation. Nevertheless, a faster saturation takes places in all treated samples after aging. Subsequently, water starts to evaporate more swiftly than in the specimens one month after consolidation (where this effect lingers on) and approaches the values obtained in the samples before being treated. This faster absorption and earlier loss of water may be a result of the damage caused by the accelerated aging test and the instability of the products, increasing the porosity of the samples and, in some cases (ethyl silicate and acrylic resin), the appearance of cracks and fissures in the consolidation superficial layer making easier a faster water absorption and water loss rates.

After the wetting-drying cycles, a decrease of capillary coefficient occurs in all samples (Table 62 and Fig.74) with respect to the values before treatment application but there is an increase compared to the values obtained after one month from the application of the products. The capillary coefficient decreases 6% in the control samples, while this increases 27% in the samples treated with SiO₂ nanoparticles (Fig. 74c) and 9% in the samples treated with acrylic resin (Fig. 74g). In the case of ethyl silicate and nanoparticles mixture (Fig. 74i and 74e), the decrease is 1%, being much lower than in the control samples. Therefore, the consolidated and unconsolidated areas (areas where the consolidante did not penetrate) will have different water capillary absorption rates, i.d. capillarity absorption in the nanoparticle-consolidated areas will be slower than in the unconsolidated areas (21% slower), whereas those areas consolidated by ethyl silicate or the nanoparticle mixture will have a faster capillarity absorption (5% higher) with respect to the unconsolidated zones.

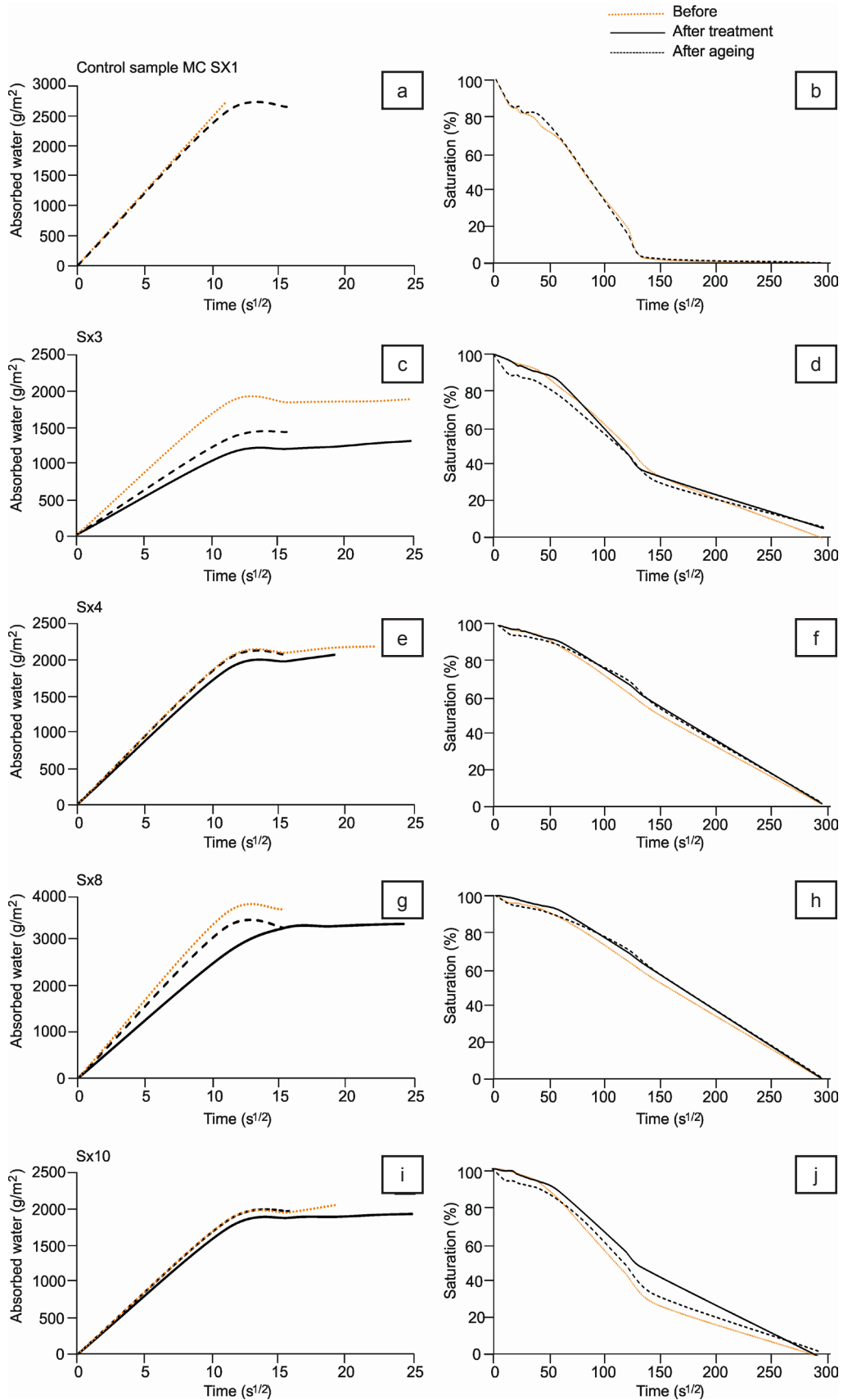


Figure 74. Capillarity curves obtained during water absorption and saturation of chert samples before, after one month of application of consolidating products and after wetting-drying cycles aging test. a and b) Control sample; c and d) SX3 sample treated with SiO₂ nanoparticles; e and f) SX4 sample treated with ethyl silicate; g and h) SX8 sample treated with acrylic resin; i and j) SX10 sample treated with the nanoparticle mixture (SiO₂ and Ca(OH)₂).

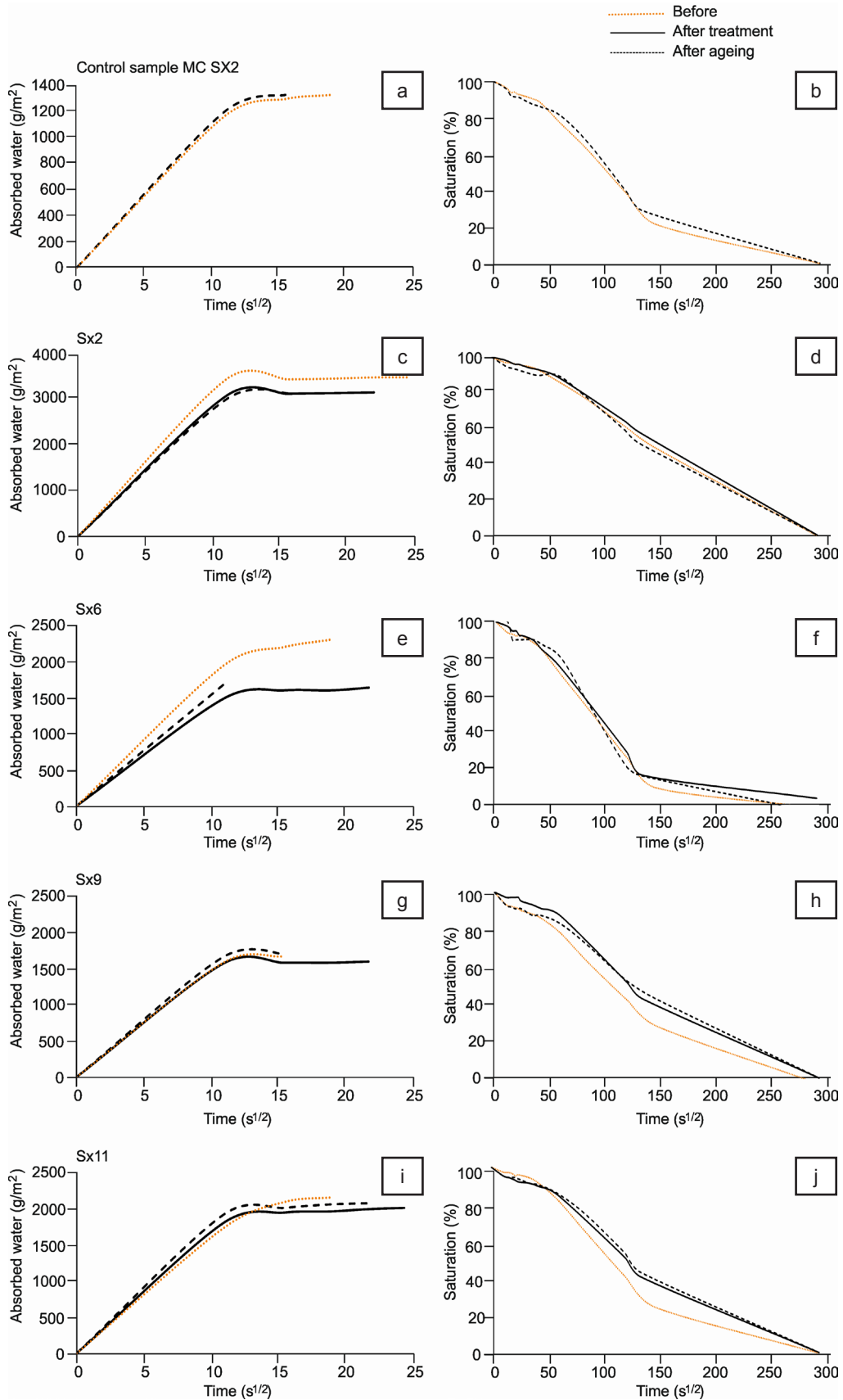


Figure 75. Capillarity curves obtained during water absorption and saturation of chert samples before, after one month of the application of consolidating products and after light stability aging test. a and b) Control sample; c and d) SX2 sample treated with SiO₂ nanoparticles; e and f) SX6 sample treated with ethyl silicate; g and h) SX9 sample treated with acrylic resin; i and j) SX11 sample treated with the nanoparticle mixture (SiO₂ and Ca(OH)₂).

Table 62. Capillarity coefficient of chert samples before, after one month from the application of consolidating products and after accelerated aging tests.

Aging test	Consolidating product	Sample	Capillarity coefficient ($\text{g}/(\text{m}^2\text{s}^{0.5})$)				Capillarity coefficient (%)		
			Before	After consolidation	After aging test	Δ (%)	After consolidation	After aging test	Δ (%)
Wetting-drying cycles	Control sample	MC SX1	251	/	235	-6	/	/	/
	Nano SiO ₂	SX3	164	101	119	-27	-38	-27	11
	Ethyl silicate	SX4	180	167	179	-1	-7	-1	6
	Acrylic resin	SX8	324	244	296	-9	-25	-9	16
	Nano Mixture	SX10	161	151	160	-1	-6	-1	5
Light stability	Control sample	MC SX3	105	/	109	4	/	/	/
	Nano SiO ₂	SX2	307	275	268	-13	-10	-13	-3
	Ethyl silicate	SX6	164	125	142	-13	-24	-13	11
	Acrylic resin	SX9	141	140	148	5	-1	5	6
	Nano Mixture	SX11	153	159	169	10	4	10	6

As is shown in Table 62, the water capillarity absorption coefficient increases in all treated samples comparing the values obtained after one month from application of the products and after the aging tests, reaching values similar to those obtained before consolidating. These increases are higher in the samples treated with SiO₂ nanoparticles and acrylic resin (11% and 16% increase, respectively) compared to the results obtained one month after consolidation. According to these results, it can be assumed that these two products have suffered major damage due to wetting-drying cycles, giving rise to faster water absorption rates after aging tests, thus appearing to be less stable. This coefficient is lower in the samples treated with ethyl and the nanoparticle mixture (6% and 5%, respectively). These results are consistent with those obtained by other researchers that studied the sensitivity of ethyl silicate products to water and humidity environments (Rodrigues da Costa & Delgado, 2011).

After the light stability test (Table 62 and Fig. 75) an increase in the capillary coefficient values takes place in the control samples (4%), i.d. increase of capillary absorption rates (Fig. 75a). This also occurs in the samples treated with the acrylic resin, with an increase of 5% (Fig. 75g), and treated with the mixture of nanoparticles that increases a 10% (Fig. 75i) comparing the values obtained before the application of the products. In contrast, in the samples treated with SiO₂ nanoparticles and ethyl silicate, the rate decreases a 13%, slowing down the capillary absorption. Therefore, different hydric behaviors could occur between unconsolidated and consolidated areas where water absorption rates will be slower causing the accumulation of moisture in the interface of both areas. Concerning the stability of the consolidating products after the light stability test, the ethyl silicate and the acrylic resin appear to be more unstable.

Amount of absorbed water by capillarity

The results of the amount of water absorbed by capillarity before, after one month from the application of the products and after the conducted aging tests are shown in Table 63. After the wetting-drying cycles, the control samples absorb a 3% more water due to the produced damage. However, in all treated samples the amount of absorbed water is reduced compared to the values obtained before the application of the products and after the aging. This may be due to the filling of the pores and the generation of consolidation layer on the surface of the chert (Zornoza-Indart et al., 2016c). The highest decrease occurs in the sample treated with SiO₂ nanoparticles (24%), followed by the sample treated with acrylic resin (8%) and the samples treated with ethyl silicate and the mixture of nanoparticles (5% and 4%, respectively). Concerning the stability of the consolidating products after the wetting-drying cycles, the SiO₂ nanoparticles show the highest variations (7%) followed by the nanoparticle mixture (2%) and the acrylic resin (1%).

After the light stability test, no variations of amount of absorbed water occur in the control samples. Regarding the treated samples, a decrease in this amount takes place in the samples consolidated with SiO₂ nanoparticles (10%), ethyl silicate (27%) and mixture of nanoparticles (4%). However, an increase of 2% occurs in the samples treated with acrylic resin. Comparing the amount of absorbed water after one month from the application of the product and after the aging test, an increase (7%) of the amount of absorbed water is observed being this increase higher than the observed in the wetting-drying cycles (1%) therefore the product presents lower stability to light stability test.

Table 63. Total water absorption by capillarity of chert samples before, after one month from the application of consolidating products and after accelerated aging tests.

Aging test	Consolidating product	Sample	Total water absorption by capillarity (g)				Total water absorption by capillarity ($\Delta\%$)		
			Before	After consolidation	After aging test	Δ (%)	After consolidation	After aging test	Δ (%)
Wetting-drying cycles	Control sample	MC SX1	0.3	/	0.31	3	-	-	-
	Nano SiO ₂	SX3	1.2	0.83	0.91	-24	-31	-24	7
	Ethyl silicate	SX4	2.23	2.11	2.11	-5	-5	-5	0
	Acrylic resin	SX8	2.11	1.93	1.95	-8	-9	-8	1
	Nano Mixture	SX10	1.54	1.45	1.48	-4	-6	-4	2
Light stability	Control sample	MC SX3	1.32	/	1.32	0	-	-	-
	Nano SiO ₂	SX2	2.29	2.07	2.06	-10	-10	-10	0
	Ethyl silicate	SX6	0.59	0.42	0.43	-27	-28	-27	1
	Acrylic resin	SX9	1.11	1.06	1.13	2	-5	2	7
	Nano Mixture	SX11	1.33	1.26	1.28	-4	-5	-4	1

Capillarity desorption

In all cases a decrease of the capillary desorption coefficient occurs (Table 64 and Figs. 74-75), meaning a slower evaporation rate and a greater retention of absorbed water, giving rise to a possible deterioration of the samples due to processes related to the water content (decrease of mechanical strength, susceptibility to microorganisms, chemical degradation, etc.)

In the control samples subjected to wetting-drying cycles a 13% decrease occurs, while no changes are observed in the samples subjected to the light stability test.

The samples with SiO₂ nanoparticles and submitted to wetting-drying cycles show the greatest decrease in desorption coefficient (43%), meaning the highest water retention. In the other samples, this coefficient decreases similarly to the control sample (14% in the samples treated with ethyl silicate and the mixture of nanoparticles and, 17% in the sample treated with the acrylic resin). SiO₂ nanoparticles product is the most stable after the wetting-drying cycles since no changes are produced after this test. Whereas in the samples treated with ethyl silicate and the acrylic resin products the damage caused by the aging test gives rise to a decrease in the capillarity desorption rates. After the light stability test, no changes are accounted on both the control and treated samples.

Table 64. Capillarity desorption coefficient of chert samples before, after one month from the application of consolidating products and after accelerated aging tests.

Aging test	Consolidating product	Sample	Capillarity desorption coefficient ($g/(m^2s^{0.5})$)				Capillarity desorption coefficient (%)		
			Before	After consolidation	After aging test	Δ (%)	After consolidation	After aging test	Δ (%)
Wetting-drying cycles	Control sample	MC SX1	8	/	7	-13	-	-	-
	Nano SiO ₂	SX3	7	4	4	-43	-43	-43	0
	Ethyl silicate	SX4	7	7	6	-14	0	-14	-14
	Acrylic resin	SX8	12	11	10	-17	-8	-17	-9
	Nano Mixture	SX10	7	7	6	-14	0	-14	-14
Light stability	Control sample	MC SX3	5	/	5	0	-	-	-
	Nano SiO ₂	SX2	12	10	10	-17	-17	-17	0
	Ethyl silicate	SX6	8	6	6	-25	-25	-25	0
	Acrylic resin	SX9	6	5	5	-17	-17	-17	0
	Nano Mixture	SX11	8	7	7	-13	-13	-13	0

- Spectrophotometry

The average values obtained from the chromatic changes produced on the surface of the samples after the aging tests are compiled in Table 65.

Chromatic changes in the control samples are higher in the case of the samples subjected to the light stability test than those observed in the samples subjected to wetting-drying cycles. In the former samples an increase in the values of luminosity (ΔL^*) (1.73), white index (WI) (13.93) and brightness (6.36) is observed. Furthermore, a decrease of chromatic coordinate b^* (-2.02), which means that the color turns to bluish, and Chroma (C^*) (-2.17) values occurs, making the original color (white) looking less pure and more mixed (probably due to the shift towards blue tonalities). Nonetheless, the total color

difference (ΔE^*) (2.89) will not be visually perceptible, since it is lower than 5 (CNR-ICR, 1996) or lower than 3 according to other authors (Benavente et al., 2003a; Delgado & Grossi, 2007). In contrast, in the case of the control samples subjected to light stability test, a decrease in luminosity and brightness values is observed (-7.14 and -6.19, respectively). Reductions produced in the b^* (-3.26) and Chroma (-3.47) parameters are higher, leading to a greater tonal shift towards blue and a greater loss of neutral white color. Therefore, ΔE^* is higher (7.89), being in this case visually perceptible.

Table 65. Average variations (Δ) promoted on chromatic parameters (L^* , lightness; a^* position between red and green; b^* position between yellow and blue; C^* , Chroma; E^* , total color; YI, yellow index; WI, white index) of chert samples before the application of consolidating products and after accelerated aging tests.

Aging test	Consolidating product	Sample	ΔL^*	Δa^*	Δb^*	ΔC^*	ΔE^*
Wetting-drying cycles	Control sample	MC SX1	1.73	-1.14	-2.02	-2.17	2.89
	Nano SiO ₂	SX3	0.5	-0.74	0.09	-0.03	0.9
	Ethyl silicate	SX4	-9.96	3.36	10.26	10.71	14.69
	Acrylic resin	SX8	-5.4	3.77	10.51	11.12	12.41
	Nano Mixture	SX10	0.48	-0.59	-2.3	-2.37	2.42
Light stability	Control sample	MC SX3	-7.14	-0.82	-3.26	-3.47	7.89
	Nano SiO ₂	SX2	-2.41	-2.63	-6.25	-6.64	7.19
	Ethyl silicate	SX6	2.94	-1.67	-2.69	-3.02	4.32
	Acrylic resin	SX9	4.97	-0.3	-0.82	-0.86	5.05
	Nano Mixture	SX11	-13.47	-0.6	-3.27	-3.32	13.88

Aging test	Consolidating product	Sample	ΔYI (E313-73)	ΔWI (E313-73)	Δ Brightness (ISO)
Wetting-drying cycles	Control sample	MC SX1	-3.3	13.93	6.36
	Nano SiO ₂	SX3	0.03	0.47	0.96
	Ethyl silicate	SX4	-15.66	-24.54	-29.72
	Acrylic resin	SX8	-7.72	-24.77	-20.61
	Nano Mixture	SX10	-3.66	12.93	3.83
Light stability	Control sample	MC SX3	-1.1	10.43	-6.19
	Nano SiO ₂	SX2	-9.57	24.54	2.09
	Ethyl silicate	SX6	-4.64	11.21	6.98
	Acrylic resin	SX9	-1.69	12.44	10.93
	Nano Mixture	SX11	-4.35	-3.56	-18.48

As in the untreated samples, in those treated with nano SiO₂ and the mixture of nanoparticles, the chromatic changes are higher when these are exposed to the light stability test. In both cases little changes occur after wetting-drying cycles, showing ΔE^* values of 0.9 and 2.42, respectively, i.d. lower values compared to the control samples. After the light stability test a reduction of luminosity (-2.41), chromatic coordinate b^* (-6, 35) and Chroma (-6.64) values is observed in the samples treated with SiO₂ nanoparticles. Also a higher increase of white index (24.54) is observed. However, the ΔE^* value is a little lower (7.19) than the obtained in the control samples (7.89). These results show that SiO₂ nanoparticles do not generate greater aesthetic changes than those produced in the untreated samples after aging.

The mixture of nanoparticles after the light stability test shows the worst results. A decrease in luminosity (-13.47), WI (-3.56), brightness (-18.48), chromatic coordinate b^* (-3.27) and Chroma (-3.32) values is observed, and consequently, the ΔE^* is very high (13.88).

In the case of samples treated with the ethyl silicate and the acrylic resin products a very similar behavior is obtained. However, major chromatic variations occur after the wetting-drying cycles, decreasing the luminosity value (-9.96 in the case of ethyl silicate and -5.4 in the case of acrylic resin), increasing the chromatic coordinate b^* (10.26 and 10.51, respectively), which means that the color turns yellow, increasing the Chroma (10.71 and 11.12, respectively) and decreasing WI (-24.54 and -24.77) and brightness (-29.72 and -20.61 respectively). Concerning the total color difference, it is much higher

than the control samples and the samples treated with nanoparticles (14.69 and 12.41, respectively), being visually perceptible. In contrast, samples subjected to light stability test show an increase in the luminosity (2.94 and 4.97, respectively), an increase of WI, similar to that observed in the untreated samples (11.21 and 12.44, respectively) and, an increase in brightness (6.98 and 10.93). The ΔE^* is lower than the exhibited by the control samples, being 4.32 and 5.05, respectively, so according to the standard test Normal 20/85 (CNR-ICR, 1996) it would not be visually perceptible.

To study the chromatic stability of the different treatments Fig. 76 indicates the increase in luminosity and ΔE^* values obtained in the samples after one month from the application of the products and after the aging tests. These parameters have been selected following different criteria: changes affecting luminosity in the specimens split the behavior of the applied products (inorganic or organic) whereas ΔE^* determines whether the change is visible or not, grouping the chromatic parameters such as luminosity, Chroma, position between red and green or yellow and blue.

Fig. 76a displays the luminosity variations of the specimens after one month from consolidation and after aging through wetting-drying cycles. While the SiO_2 nanoparticles barely undergo any alterations and prove to be the most stable product after aging, the nanoparticle mixture displays poor stability, loses the values achieved after one month from its application, i.d. luminosity values are similar to the control samples. In the samples treated with acrylic resin, an increase of luminosity also occurs after aging and the difference of the values obtained post-consolidation and post-aging is higher. Finally, in the case of samples treated with ethyl silicate, the brightness slightly decreases after the aging test. In Fig. 76c can be observed that SiO_2 nanoparticles and the ethyl silicate show the lowest ΔE^* values after one month from consolidation and after aging, being the most stable products. However, in the case of the ethyl silicate ΔE^* increases after aging test while, in the case of the nanoparticles, this value decreases.

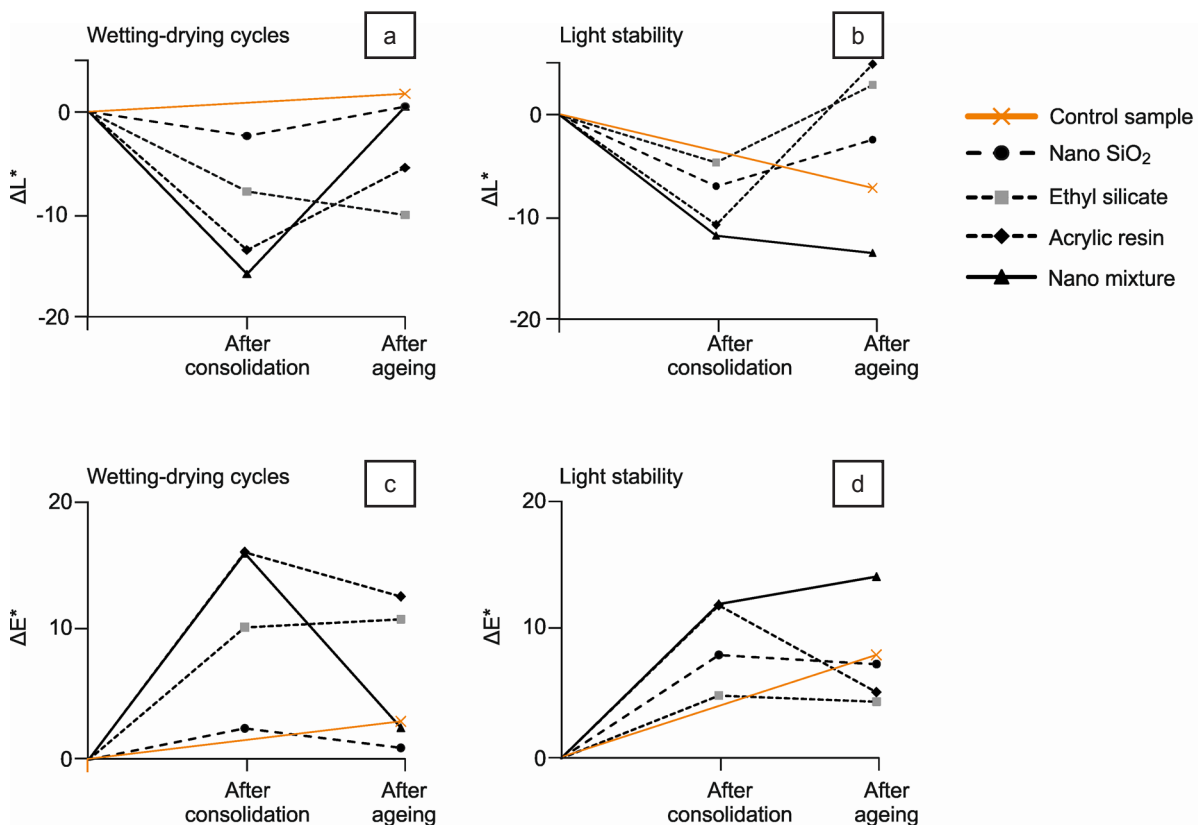


Figure 76. Comparison of luminosity (ΔL^*) and total color difference (ΔE^*) variations promoted on the chert artefacts after one month of the application of different consolidating products and after accelerated ageing tests. a) ΔL^* of samples submitted to wetting-drying cycles; b) ΔL^* of samples submitted to light stability test; c) ΔE^* of samples submitted to wetting-drying cycles; d) ΔE^* of samples submitted to light stability test.

On the other hand, the samples consolidated with the nanoparticle mixture and with the acrylic resin exhibit the greatest differences, having so poor stability facing aging. In the former, the equalization with the control sample values come from to the loss of the consolidating product layer while, in the latter,

the decrease in the luminosity come for the chromatic deterioration without loss of this surface layer. Concerning the luminosity values of the samples subjected to the light stability test, Fig. 76b shows as in the previous case, that SiO_2 nanoparticles give rise to the most stable results since minor changes are produced after aging. The acrylic resin also shows the lowest stability, because the changes are higher than those obtained in the samples treated with ethyl silicate. Regarding to the ΔE^* (Fig. 76c), SiO_2 nanoparticles and ethyl silicate are the most stable products while the acrylic resin suffers more variations (higher than those observed in the wetting-drying cycles). In this case the mixture of nanoparticles shows less variations than those observed after the wetting-drying cycles.

4.1.4. Conclusions

In view of the superficial cohesion of archaeological control samples, it can be concluded that the light stability test causes the highest rate of material loss. Similarly, both the volume of absorbed water vapor and the chromatic alterations triggered by the samples are greater. When these samples are submitted to wetting-drying cycles, a reduction in the capillary water absorption and evaporation rates and, an increase in the amount of absorbed water and water retention is produced. These findings may suggest that the former test gives rise to surface damage due to superficial decohesion giving rise to higher color changes and a rise in water vapor absorption due to surface disgregation. Whereas wetting-drying cycles lead to damage caused by the modification of the porous system of the samples, changing their hydric behavior.

All the consolidating products slow down damage, increasing the durability of the treated samples since they enhance their superficial cohesion as well as reduce the amount of absorbed water in spite of some differences obtained in the hydric behavior and stability after accelerated aging tests: (i) SiO_2 nanoparticles-based product is the most stable, since the samples treated with it suffer less chromatic changes upon application and after the aging tests. Despite being the product that produces major changes in the hydric behavior, wetting-drying fluctuations do not hinder its consolidating efficiency; (ii) Ethyl silicate product shows an inappropriate chromatic result after wetting-drying cycles, while it keeps stable after light stability test. The changes produced in the hydric behavior are increased after aging tests. In spite of its lower stability to aging compared to the previous product, its effectiveness is not affected by the aging tests; (iii) Although acrylic resin is a widely used product in the field of archaeological objects conservation, it is the product that suffers more changes comparing the results after one month from its application and after the aging tests; therefore, is considered the most instable. After the light stability test, its consolidating effect on the surface proves to be markedly limited. Hydric behavior after the aging tests resembles that of the untreated samples since the effectiveness gained after one month from its application is lost. Moreover, it shows unsuitable chromatic changes; (iv) The nanoparticle mixture (SiO_2 and $\text{Ca}(\text{OH})_2$) product proves to be unsuitable after ageing. Further research would be necessary to improve the efficacy to be used as a volumetric reintegration material.

In the hydric behavior changes produced by these three consolidating products in the treated samples, it must be taken into account that due to the small size and high porosity of the samples these are easily accessible to the consolidating products. However, a superficial layer and agglomerations were observed after their application. Nevertheless, in other applications (larger objects, stones, sculptures...) differences in the hydric behavior between more or less consolidated areas (areas which absorb a higher or lower volume of water, at higher or lower rates and whose evaporation rates are faster or slower) accumulations of water in those interfaces could be generated causing further damage in the treated substrates.

4.2. Interaction between consolidated stone substrates and soluble salts

Summary

Salts are one of the most destructive agents in porous stone materials and can compromise the success of subsequent treatments such as consolidation or reintegration interventions. Due to the changes observed in the porosity, pore size distribution and hence, in the hydric behavior of the stones treated with ethyl silicates and inorganic nanoparticles in previous research works, the durability of the treated samples is analyzed in this research by the study of the interaction between consolidated stone substrates and soluble salts. For that, a photographic study is conducted comparing the capillary absorption of a saline solution of magnesium sulfate at 5% concentration in samples treated with ethyl silicate and $\text{Ca}(\text{OH})_2$ nanoparticles in very humid RH environments. The saline solution was selected due to the visually characteristic weathering by decohesion and efflorescences produced along the entire stone specimens, reaching their tops after a comparison with other saline solutions (magnesium sulfate at 20% concentration, sodium chloride and sodium sulfate, both at 5% and 20% concentration). Bateig stone specimens, with enough elongated vertical path to observe the process of capillary absorption and evaporation of the salts were used. These results show that the hydrophobicity of the ethyl silicate product and the changes produced in the pore network, and hence in the hydric behavior of the treated samples, acts as a barrier not allowing the evaporation and capillarity flow of the saline solution, generating an accumulation of the soluble salts behind the area where the consolidating product penetrates, causing a higher damage on the stone and, eventually to break them down. This weathering would not be visual until the break off of the consolidated areas of the stone, giving the wrong impression that the stone is in a very good conservation state without weathering or salts. The samples treated with $\text{Ca}(\text{OH})_2$ show a similar weathering to that observed in the non-treated samples without salt accumulation or differential weathering between consolidated and non-consolidated areas. However, comparing the results obtained in the not treated samples, at least visually, do not seem that the nanoparticle treatment increases the resistance against deterioration due to salt crystallization.

4.2.1. Objectives

The aim of this research is to visually study the interaction between consolidated stone substrates and soluble salts simulating the behavior that takes place in consolidated ashlar or sculptures, where water with soluble salts or, the water needed to dissolve salts compounds contained in the adjacent materials of the stone, like mortars, is absorbed by capillarity. The objective is to study the interaction between the consolidated areas (smaller area where the porous system has been modified) and the rest of the areas where the consolidating product has not penetrated (larger area where the pore network has not been modified and the water behavior of the substrate has not changed). The goal is to determine if these modifications produce differential weathering leading further deterioration due to the different behavior between both areas, causing the accumulation of moisture and soluble salts at their interface.

4.2.2. Experimental design

- Stone specimens

Among the intrinsic factors that determine stone degradation, both the petrographic (mineralogical and textural) and the petrophysical characteristics (especially porosity, roughness and hydric behavior) must be taken into account. Porosity is the communication path between the stone pore network and the surrounding aggressive environment, as the degradation agents, such as water, soluble salts and atmospheric contaminants circulate through it (Fort, 1996a). Depending on some physical characteristics (open porosity, pore size distribution, surface area and interconnection pattern), the stone susceptibility can be conditioned by chemical, physical and/or biological degradation processes. Pore size distribution is one of the more relevant characteristics, as it is directly related to the stone capacity of retaining fluids and to the circulation pattern through the porous network. Stones with pores smaller than $1 \mu\text{m}$ are more susceptible to deterioration than stones with bigger ones (Benavente, 2006), as small pores promote water access by capillarity and are more affected by the pressure effect related to salt and ice

crystallization (Fort, 1996b). Stress caused by salt crystallization must be considered for pore sizes from 0.1 - 10 μm (Benavente, 2011). In this research, Bateig stone was selected because it displays a polymodal distribution, with the 80% of the pores in the range of 0.1-10 μm and a total open porosity accessible to mercury of $19\pm 0.5\%$. Twelve stone specimens with enough elongated vertical path (5 x 2 x 30 cm) were prepared to observe the process of capillary absorption and evaporation of the salts.

- Soluble salts

Twelve samples (two samples for each soluble salt and concentration) were placed vertically in plastic containers with a saline water solution (300 ml) of magnesium sulfate ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), sodium chloride (NaCl) and sodium sulfate (Na_2SO_4) at 5% and 20% concentration (Table 66).

This was carried out in order to simulate the weathering caused by capillary absorption of soluble salts in porous stone substrates depending on the type of salt and concentration to produce a homogeneous and visually perceptible weathering through the entire specimens reaching their tops. After the obtained results, it was decided to use magnesium sulfate at 5% concentration in order to study the interaction between the consolidated stone (with different types of consolidating products) and this soluble salt. The soluble salts were chosen because the salts containing sulfate or chloride anions are most frequently associated to weathering of architectural heritage. To prevent the evaporation of the solution and to promote the capillary flow in the porous system (procedure based on tests performed by Navarro & Doehne, 1999), the salty water solution was sealed with beeswax. The stone specimens were left at laboratory room conditions ($20\pm 2^\circ\text{C}$ and $50\pm 5\text{ RH}$) in the containers for 5 weeks (time required to absorb the saline solutions). This procedure was performed with students of the Fine Arts school of Complutense University of Madrid (UCM) under the Innovation and Quality Improvement Teaching Project “*Interactive and innovative practices applied to the Conservation and Restoration Heritage*” (2013).

Table 66. Stone specimens, soluble salts, applied consolidating products and environmental conditions.

Specimen	Soluble salt used to select the salt that produce a visual homogenous weathering	Consolidant type	Commercial product	Environmental conditions	Soluble salt used for weathering
B.A.1	Magnesium sulfate 5%	Ethyl silicate	Tegovakon® V100	Very humid environment $25\pm 3^\circ\text{C}$ $96\pm 2\% \text{ RH}$ $88\pm 1\% \text{ RH}$	Magnesium sulfate 5%
B.A.2		Nano $\text{Ca}(\text{OH})_2$	Nanorestore®		
B.A.3	Magnesium sulfate 20%	Ethyl silicate	Tegovakon® V100		
B.A.4		Nano $\text{Ca}(\text{OH})_2$	Nanorestore®		
B.A.5	Sodium chloride 5%	Ethyl silicate	Tegovakon® V100		
B.A.6		Nano $\text{Ca}(\text{OH})_2$	Nanorestore®		
B.A.7	Sodium chloride 20%	Ethyl silicate	Tegovakon® V100		
B.A.8		Nano $\text{Ca}(\text{OH})_2$	Nanorestore®		
B.A.9	Sodium sulfate 5%	Ethyl silicate	Tegovakon® V100		
B.A.10		Nano $\text{Ca}(\text{OH})_2$	Nanorestore®		
B.A.11	Sodium sulfate 20%	Ethyl silicate	Tegovakon® V100		
B.A.12		Nano $\text{Ca}(\text{OH})_2$	Nanorestore®		

- Consolidating products

Two types of consolidating products have been applied by capillarity (Table 66). First, one of the most conventional alkoxy silane consolidants used in the restoration field (ethyl silicate: Tegovakon® V100, by Evonik Industries AG) with an active content of about 98.5%; second, an inorganic product based on a colloidal dispersion of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ nanoparticles in isopropyl alcohol (Nanorestore®, C.T.S) at a 5 g/l concentration. Before using the product, ultrasonic dispersion was performed introducing it during in an ultrasonic bath during 5 min (Selecta model Ultrasounds-H). The amount of product necessary to consolidate each specimen was calculated by means of the total amount of water absorbed at atmospheric pressure ($27\pm 2\text{ ml}$) following the standard UNE-EN 13755 (Aenor, 2002), finally applying 28 ml of each product. These two products were selected because in previous research works, was concluded that the largest differences in the petrophysical changes produced on treated stone substrates in a short term were due to the changes promoted in their hydric behavior. This was caused

by the hydrophobicity of the ethyl silicates and the changes produced in the total porosity and pore size distribution, decreasing the total connected porosity and the capillarity pores and causing a drastic reduction of the absorbed water amount and slowing down water absorption and evaporation rates. Whereas, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ nanoparticles, produce a lesser reduction of the amount of absorbed water but promote a faster water absorption rate due to the creation of micropores.

- Consolidation experimental conditions

A very humid RH environment was selected to consolidate the stone samples during 30 days (Table 66). In the case of the ethyl silicate, six stone specimens were submitted to a very humid environment ($\text{RH} = 96 \pm 2\%$) by means of a closed container with water in the bottom. The closed container was sealed with a plastic film with small holes to allow the release of alcohol evaporation. The other six samples treated with the $\text{Ca}(\text{OH})_2$ nanoparticles were also submitted to a very humid environment ($\text{RH} = 88 \pm 1\%$). The equilibrium relative humidity (RH_{eq}) of a supersaturated $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ salt solution, placed at the bottom, underneath the samples, was used to keep the humidity constant and, to accelerate the nanoparticle carbonation by means of a yeast fermentation system that was connected to the chamber in order to maintain a CO_2 concentration above 2500 ppm (López-Arce & Zornoza-Indart, 2015). The CO_2 concentration inside the room and inside the container connected to the yeast system was registered by a CO_2 detector (Telaire® 7001, Goleta, CA, USA) connected to a Hobo® Data Logger to register CO_2 . Environmental control devices, ibuttons® model DS1923-F5, were introduced in each chamber and placed in the laboratory room to measure T and RH during the experiment, using the software OneWireViewer version 3.04.

- Analytical techniques and experimental procedures

During the absorption of the soluble salts, the stone specimens were photographed every 3 days, after the total absorption of the saline solutions (5 weeks), and after brushing the surface to remove efflorescence and decohesioned surface material. To observe the suffered deterioration, time-lapse technique was used (Fig. 77).

4.2.3. Results and discussion

- Selection of soluble salts

Figure 78 shows the weathering produced in the stone specimens caused by each salt and concentration after four months from the finishing of the experiment and the brushing of the stone surfaces. It can be observed that magnesium sulfate at 5% concentration is the soluble salt that produces the most visually characteristic weathering due to the decohesion and efflorescences over the entire sample reaching its top (area where the consolidating product is going to be applied), being the selected one for the study of the interaction with the different consolidating products. In the case of the 20% concentration, the damage is caused by subefflorescences, because the salts crystallize under the stone surface due to the faster saturation and crystallization due to its higher concentration. Thus, fractures are formed between the subefflorescences and the surface, detaching stone layers remaining above the subefflorescences and causing the loose of large amount of substrate material. In the case of samples subjected to sodium chloride capillary absorption at 5% concentration, no visual damage is observed in the samples except the formation of efflorescences in the evaporation zone (central part of the specimens, Fig. 78). In the case of the higher concentration (20%), the evaporation zone is lower (the salt crystallizes before due to the higher concentration) and produces higher damage on the evaporation zone. However, the salts don't reach the top of the samples (right part of the specimens, Fig. 78). Finally, samples subjected to sodium sulfate capillary absorption at 5% concentration, show a very homogenous loss of a substrate superficial layer in the evaporation zone. Whereas, in the case of 20% concentration, the samples are broken through the evaporation zone of the saline water solution.

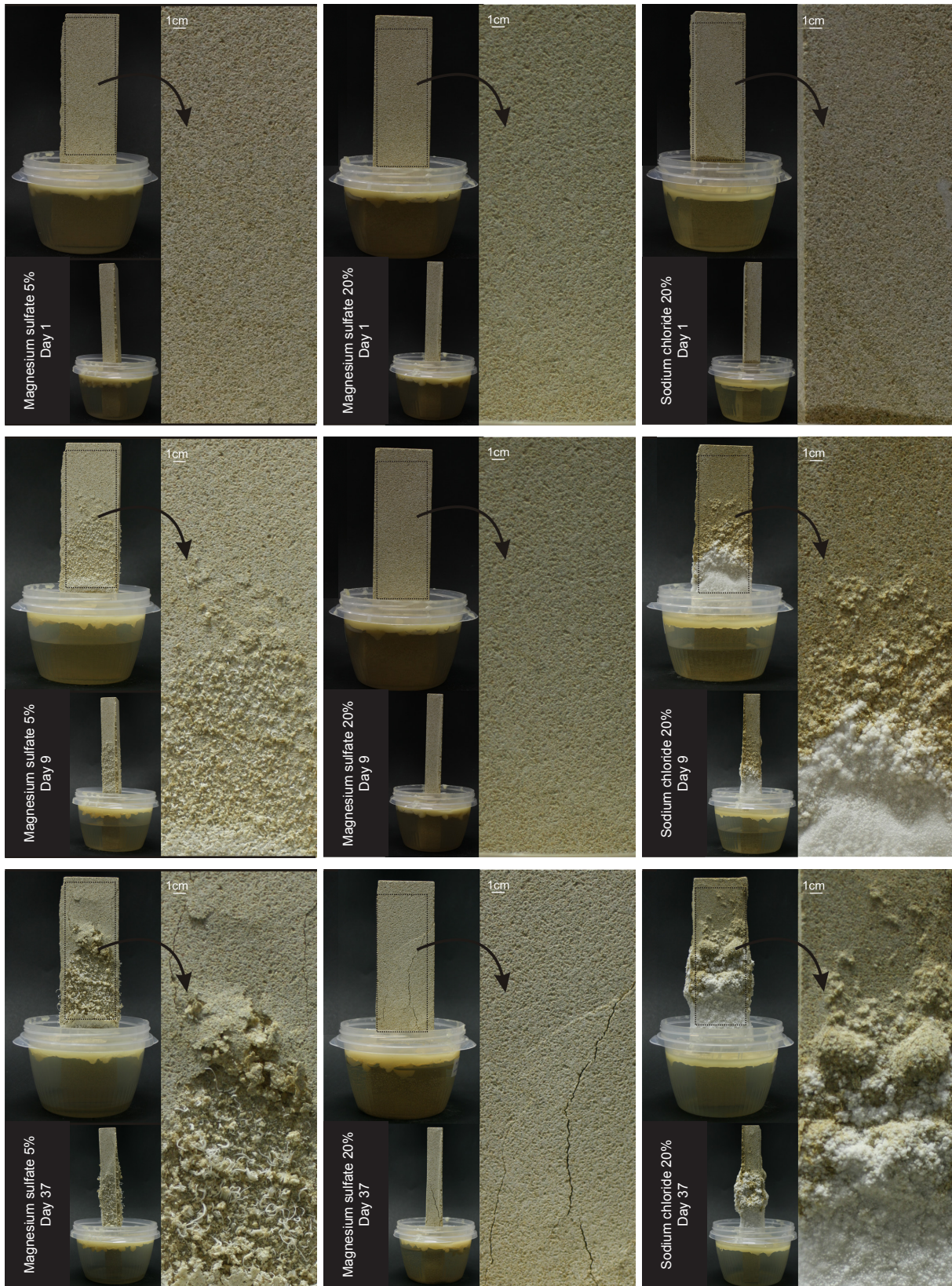


Figure 77. Time-lapse example of the saline solution absorption of magnesium sulfate (5% and 20%) and sodium chloride (20%) after 1, 9 and 37 days from the start of soluble salt absorption. Front, side and detailed view of the samples.

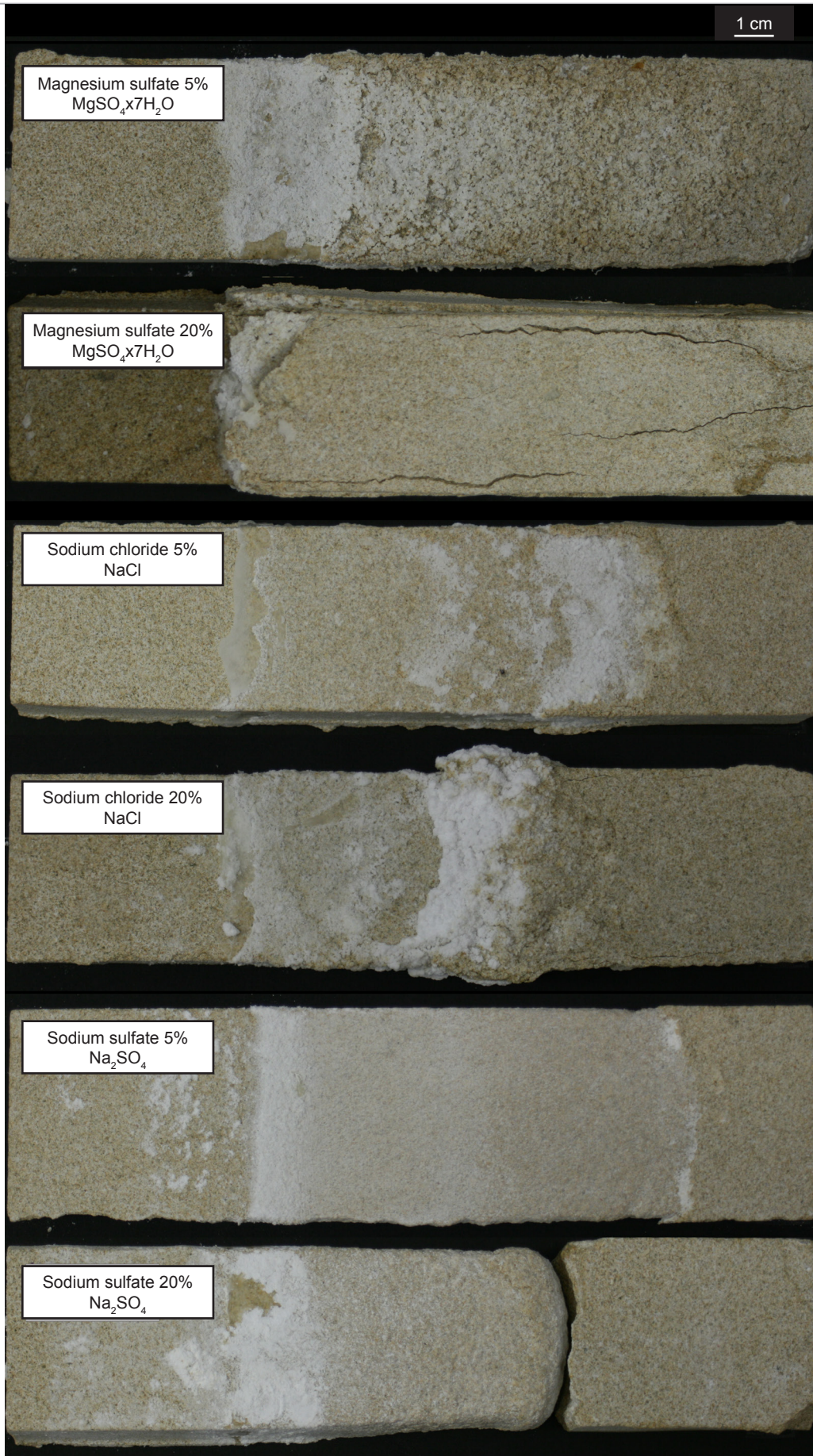
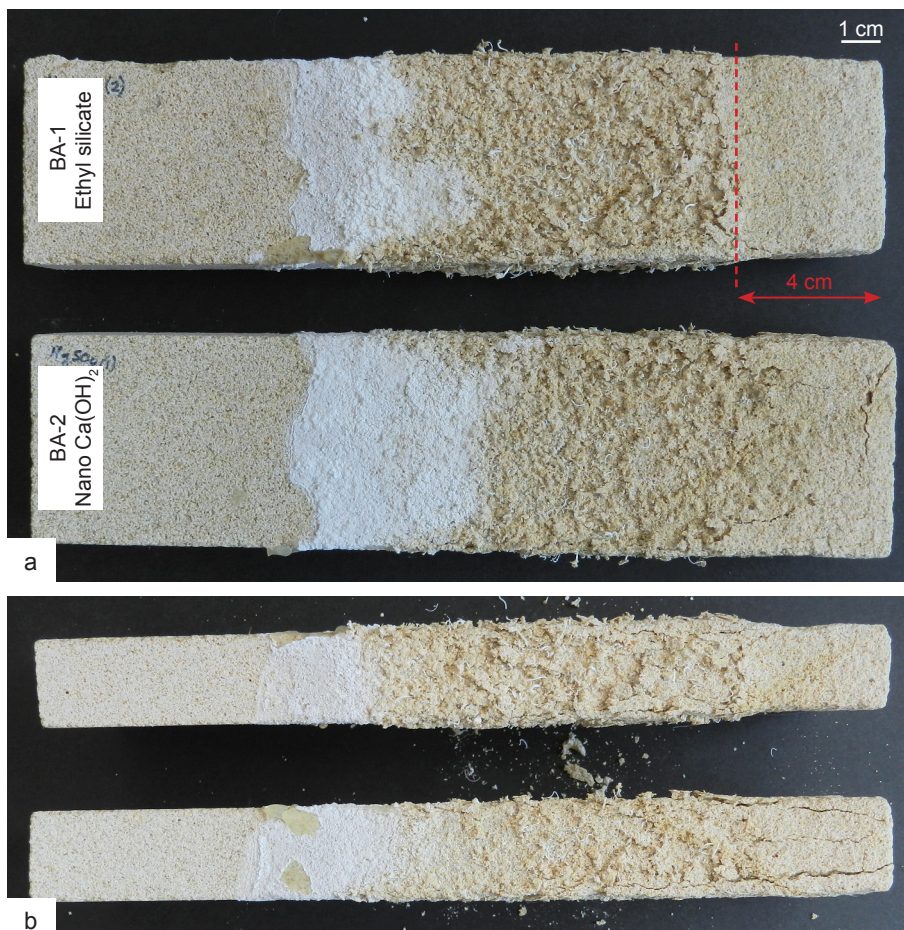


Figure 78. Weathering produced in the stone specimens after four months from the finishing of the experiment and the brushing of the surfaces. Left parts correspond to the bottom of the specimens, in contact with the saline solution sealed by beeswax; the right part corresponds to the top of the specimens placed vertically; central parts correspond to the evaporation zones.

- Interaction between consolidated substrates and soluble salts

Figures 79-84 show the front and side views of the stone specimens after the application of the consolidating products and after the capillary absorption of magnesium sulfate solution at 5% concentration. As it can be observed in all the examples, the samples treated with ethyl silicate produce an accumulation of the soluble salts below the consolidated area (with a depth of ~4 cm). In this way, in the area where the consolidant has penetrated (~4 cm) no damage is observed because the saline water solution has not passed through, due to the modification in the stone pore system and thereby in the hydric behavior and, because the consolidating product acts as a hydrophobic barrier. However, the damage below the consolidated area is higher than the damage produced previous to the treatment. This higher damage is clearly observable in the side views of the samples (Fig. 79b, 80b, 81b, 82b, 83b and 84b), where a bulge of the stone is observed due to salt crystallization. The salts found inside the pore system have no opportunity to crystallize on the surface of the substrate because of the barriers formed by the consolidating product layer, making it carry on circulating through the pores of the non-consolidated areas and increasing the weathering of the substrate (Chandra, 1999). In the case of the previously more weathered stone specimens (samples subjected to capillary absorption of magnesium sulfate solutions) (Fig. 79c and 80c), the accumulation of salts at the interface between the consolidated and the non-consolidated area has caused the breakdown of the stone, being separated from the consolidated area. This weathering is very visible in these large samples but, on-site, where only the front consolidated ashlar or sculpture treated areas are observed, this would not be visual until the break off of the consolidated areas due to the accumulation of salts behind, giving the wrong impression that the stone is in a very good conservation state without weathering or salts.

On the contrary, the samples treated with $\text{Ca}(\text{OH})_2$ show a similar weathering to that observed in the non-treated samples subjected to capillary absorption of magnesium sulfate solution at 5% concentration (Fig. 78). The same visual characteristic weathering due to decohesion and efflorescences produced throughout the entire sample that reaches its top is observed in all cases. No accumulation of salts and no differential weathering are observed between the consolidated and non-consolidated areas, in fact, both areas are not visually differentiated.



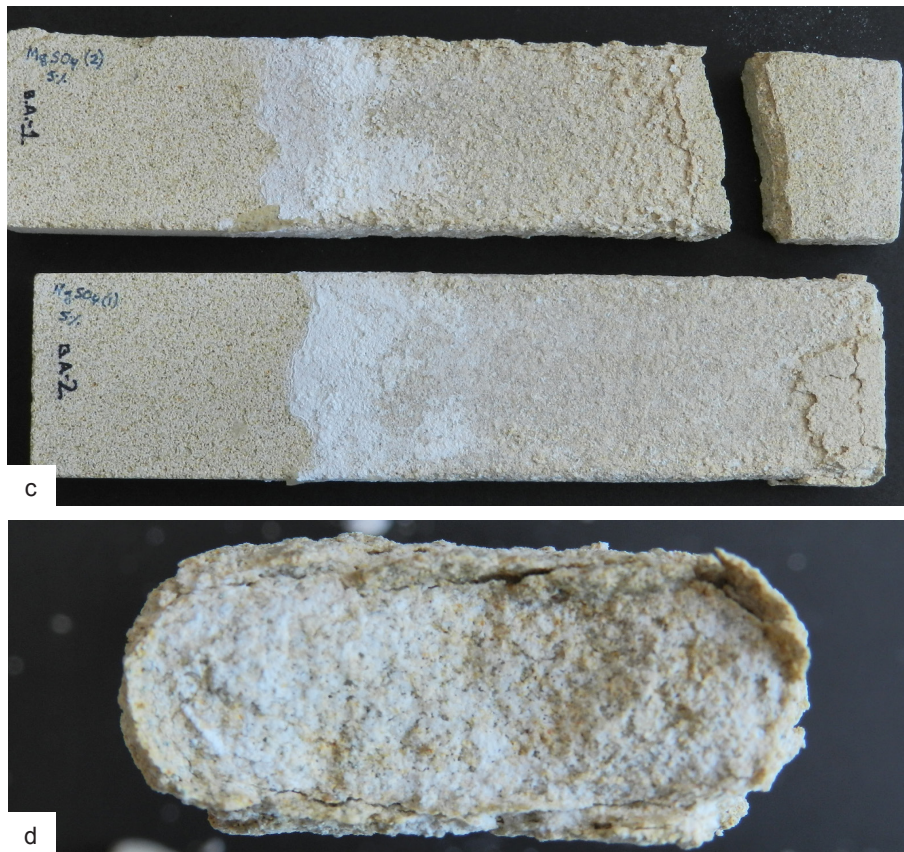


Figure 79. Front and side views of the stone specimens after the application of the consolidating products and after the capillary absorption of magnesium sulfate solution at 5% concentration. a) Front view of samples previously subjected to magnesium sulfate solution at 5% concentration capillary absorption, consolidated with ethyl silicate and nano $\text{Ca}(\text{OH})_2$ and after ageing with magnesium sulfate (5% concentration) solution capillary absorption; b) Side view of the samples after consolidation treatment and after the ageing; c) Samples after brushing of the surfaces; d) Detailed image of the fragmented area of the sample treated with ethyl silicate, where the accumulation of salts below the consolidated area promotes the detachment of the consolidated stone.

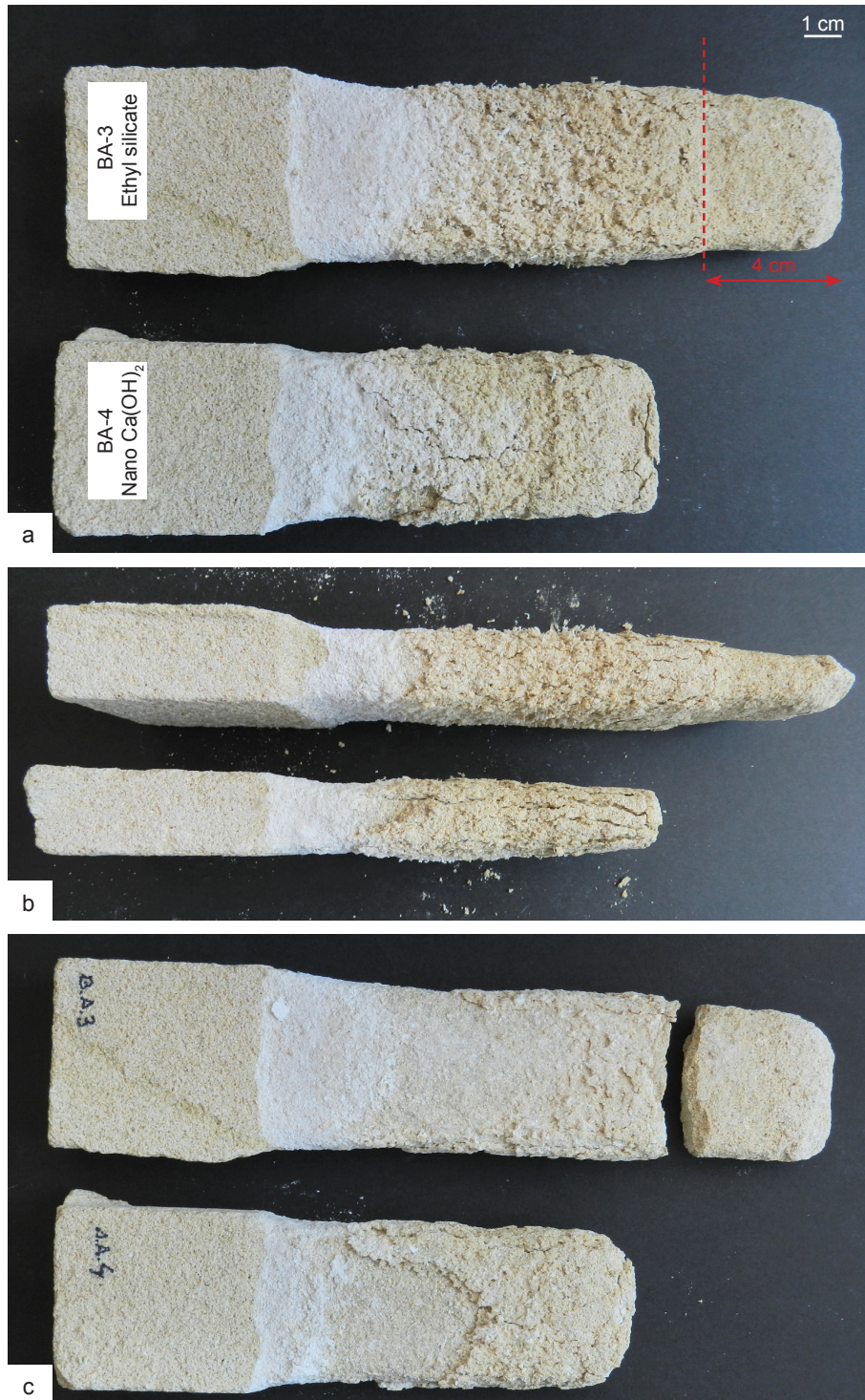


Figure 80. Front and side views of the stone specimens after the application of the consolidating products and after the capillary absorption of magnesium sulfate solution at 5% concentration. a) Front view of samples previously subjected to magnesium sulfate solution at 20% concentration capillary absorption, consolidated with ethyl silicate and nano Ca(OH)_2 and after ageing a with magnesium sulfate (5%) solution capillary absorption; b) Side view of the samples after treatment and after the ageing; c) Samples after brushing of the surfaces.

Figure 81. Front and side views of the stone specimens after the application of the consolidating products and after the capillary absorption of magnesium sulfate solution at 5% concentration. a) Front view of samples previously subjected to sodium chloride solution at 5% concentration capillary absorption, consolidated with ethyl silicate and nano Ca(OH)_2 and after ageing with magnesium sulfate (5%) solution capillary absorption; b) Side view of the samples after treatment and after the ageing →

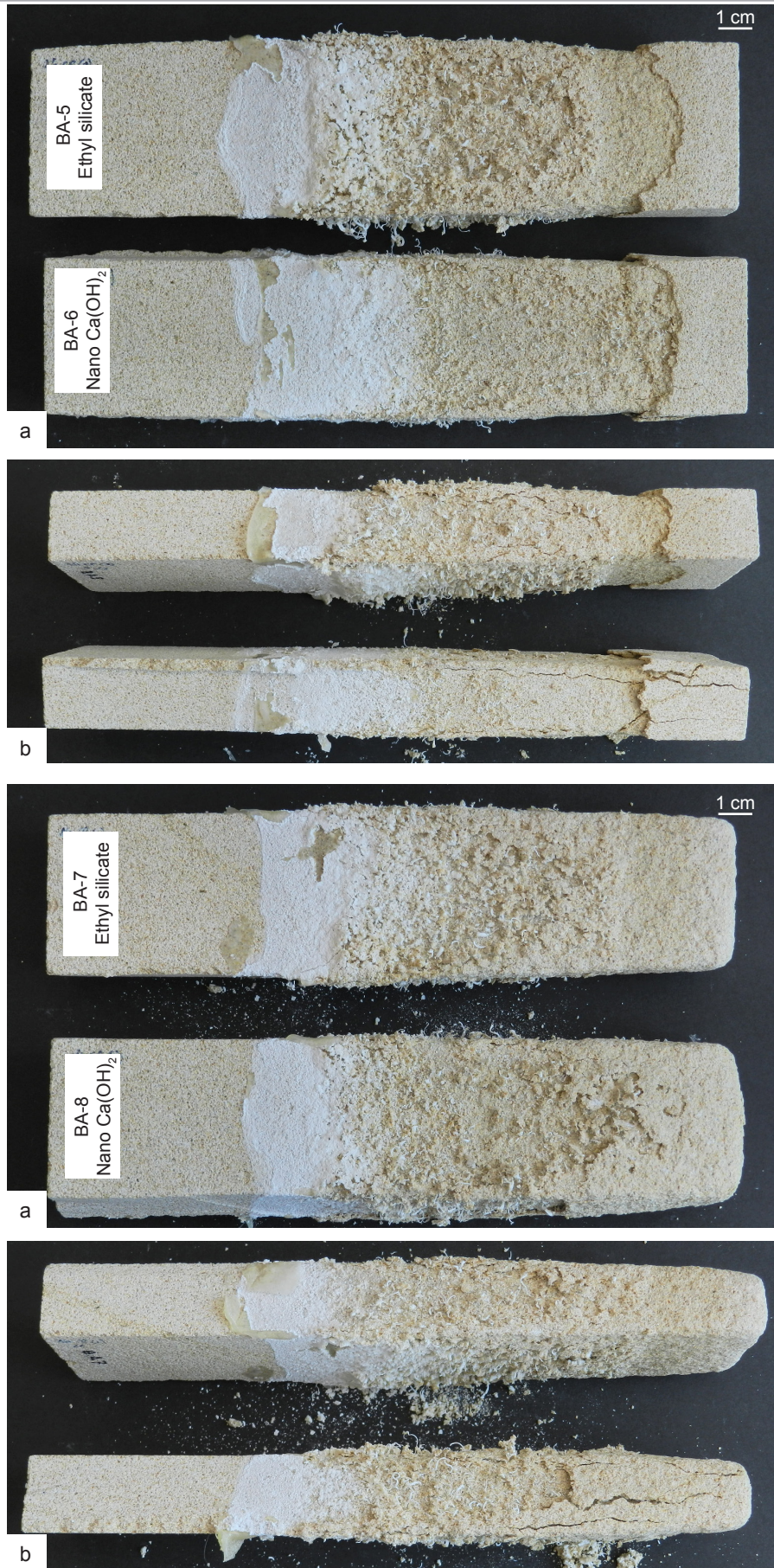


Figure 82. Front and side views of the stone specimens after the application of the consolidating products and after the capillary absorption of magnesium sulfate solution at 5% concentration. a) Front view of samples previously subjected to sodium chloride solution at 20% concentration capillary absorption, consolidated with ethyl silicate and nano Ca(OH)₂ and after ageing with magnesium sulfate (5%) solution capillary absorption; b) Side view of the samples after treatment and after the ageing.

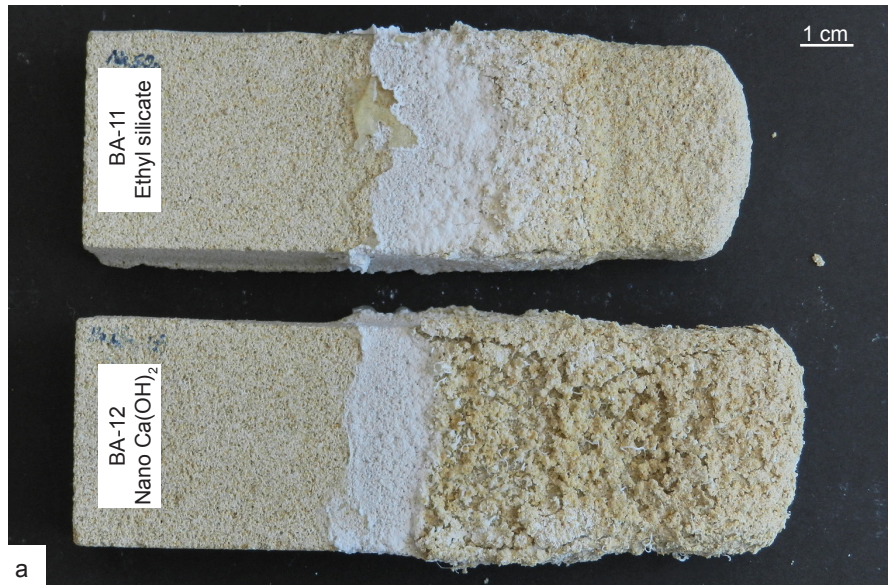


Figure 83. Front and side views of the stone specimens after the application of the consolidating products and after the capillary absorption of magnesium sulfate solution at 5% concentration. a) Front view of samples previously subjected to sodium sulfate solution at 5% concentration capillary absorption, consolidated with ethyl silicate and nano $\text{Ca}(\text{OH})_2$ and after ageing with magnesium sulfate (5%) solution capillary absorption; b) Side view of the samples after consolidation treatment and after the ageing. ←

Figure 84. Front and side views of the stone specimens after the application of the consolidating products and after the capillary absorption of magnesium sulfate solution at 5% concentration. a) Front view of samples previously subjected to sodium sulfate solution at 20% concentration capillary absorption, consolidated with ethyl silicate and nano $\text{Ca}(\text{OH})_2$ and after ageing with magnesium sulfate (5%) solution capillary absorption; b) Side view of the samples after consolidation treatment and after the ageing. ←

4.2.4. Conclusions

In a very visual way, the stone samples treated with ethyl silicate no weathering is observed (no decohesion or fractures) in the consolidated areas, while the decay produced in the stone is higher in the case of non-consolidated areas. The hydrophobicity of the ethyl silicate product (after one month from its application) and the changes produced in the pore network and hence in the hydric behavior of the treated samples acts as a barrier, not allowing the evaporation and capillarity flow of the saline solution. This generates an accumulation of the soluble salts below the area where the consolidating product penetrates, causing a higher damage on the stone and making the break down of previously weathered samples. This weathering would not be visual until the break off of the consolidated areas of the stone, due to the accumulation of salts below, giving the wrong impression that the stone is in a very good conservation state without weathering or salts. Also, it has to be taken into account that that a greater penetration of the product is conceivable and a more gradual consolidation achieved by humid RH conditions (that slow down the evaporation of the solvents) could reduce sudden changes in the pore system of the stone.

Samples treated with $\text{Ca}(\text{OH})_2$ show a similar weathering (visual characteristic weathering due to decohesion and efflorescences produced along the entire sample, reaching the top and consolidating product application area) to that observed in the non-treated samples without salt accumulation. However, comparing the results of the treated samples with the not treated samples does not visually seem that the nanoparticle treatment increases the resistance against the deterioration caused by salt crystallization. Therefore, further research should be done to study if the $\text{Ca}(\text{OH})_2$ nanoparticles slow down damage increasing the durability of treated stones and also to study if the formation of micropores in the consolidated areas can cause a major damage, because the salt crystallization stress occurs in pores between 0.1-10 μm , being crystallization pressures higher in these small pores.

4.3. Durability of limestones treated with $\text{Ca}(\text{OH})_2$ nanoparticles and exposed to sodium sulfate salt crystallization aging test

Summary

Limestone samples (Lecce and Bateig stone cubic specimens) previously treated with $\text{Ca}(\text{OH})_2$ nanoparticles (5 g/l and 25 g/l concentrations) and exposed to a ventilated laboratory, a closed container with high humidity, and a yeast fermentation container with high humidity were then submitted to salt crystallization ageing test in order to study if the surface consolidating effect of the treatments decreases surface weathering and to analyze whether the changes undergone in the porous system increase or decrease the weathering caused by salt crystallization. After 8 cycles of salt crystallization, lower number than those established by the standard test UNE-EN 12370 due to the breakdown of some of the samples, peeling and ultrasonic velocity propagation tests were performed comparing the results of the treated samples with the blank specimens in order to analyze their durability by a direct superficial method and an indirect and in-depth method. Results show that, in the Lecce stone the weathering is more superficial while in the Bateig stone a higher internal damage is produced. The obtained results show the importance of controlling the environmental conditions during the phase transformation of these nanoparticles because they have significant consequences in the final physical properties and hence in the durability of the stone in a long term.

4.3.1. Objectives

Once the increase of the mechanical properties produced by the application of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ nanoparticles accelerated by high humidity and a yeast fermentation system has been studied, the goal of this research is to assess the durability of the treated samples subjected to a salt crystallization ageing test. This is achieved studying if the surface consolidating effect of the treatments decreases surface weathering and analyzing whether the changes undergone in the porous system increase or decrease the weathering caused by salt crystallization in order to analyze if the treatments slow down damage increasing so the durability of treated stones.

4.3.2. Experimental design

- Materials and sample preparation

Stone specimens

Previously treated limestone specimens (Lecce and Bateig stone samples) consolidated with $\text{Ca}(\text{OH})_2$ nanoparticles exposed to three different environmental conditions: ventilate laboratory, closed container with high humidity, and a yeast fermentation container with high humidity, were chosen for this research. The even samples from a previous study were used because in the odd samples destructive techniques were done to study the consolidation effectiveness of the products in the different environmental conditions after their application (López-Arce & Zornoza-Indart, 2015). A total of 12 cubic treated specimens of 5 x 5 x 5 cm (one for each product an environmental condition) plus one blank specimen of each stone type were used (Table 67).

Consolidating products

Two nanometric $\text{Ca}(\text{OH})_2$ colloidal dispersions employed as commercial consolidating products were used in this study. Nanorestore®, with a concentration of 5 g/l in isopropyl alcohol, and CaLoSil® IP with a concentration of 25 g/l. Ultrasonic dispersion was performed introducing the products during 5 min in an ultrasonic bath (Selecta model Ultrasounds-H). Individual laboratory plastic dishes with 32 and 20 ml of both colloidal dispersions (quantity related to the capillary absorption of Lecce and Bateig stone, respectively) were applied, leaving them being absorbed by capillarity through the porosity of each stone specimen.

After the reached study, 28 days from the application of the products to the limestones, differences in the carbonation process of the nanoparticles depending on the three environmental conditions were observed. Samples exposed to the yeast environment achieved 100% relative CaCO_3 yield, whereas at high humidity but without the yeast and under laboratory environment, relative yields of 95% CaCO_3 and 15% CaCO_3 , respectively were achieved.

Table 67. Stone specimens, concentration of applied consolidating product (Ca(OH)₂ nanoparticles) and consolidation environmental conditions during 28 days.

Consolidation environment	Stone specimen and Ca(OH) ₂ consolidating product concentration	Nomenclature
None	Lecce stone	Lblank
	Bateig stone	Bblank
Laboratory conditions	Lecce 5 g/l	L34
	Lecce 25 g/l	L40
	Bateig 5 g/l	B50
	Bateig 25 g/l	B2
Closed container	Lecce 5 g/l	L36
	Lecce 25 g/l	L42
	Bateig 5 g/l	B52
	Bateig 25 g/l	B4
Yeast system	Lecce 5 g/l	L38
	Lecce 25 g/l	L44
	Bateig 5 g/l	B54
	Bateig 25 g/l	B6

Experimental conditions

The first group of samples was exposed to ventilate laboratory room conditions, 449±34 ppm CO₂, 18±1 °C, and 59±11 % RH. Water was placed underneath the samples to increase a little bit the regular humidity of the room environment (45±20% RH). The second group of samples was introduced into a closed desiccator, used as a container. The equilibrium relative humidity (RHeq) of supersaturated MgSO₄·7H₂O salt solution, placed at the bottom underneath the samples, was used to keep the humidity constant, 90% RH at 20°C. The final average conditions registered by the environmental sensors were 449±34 ppm CO₂ (initial room air concentration), 18±1°C and 87±1% RH. Finally, a third group of samples was exposed to a yeast fermentation system connected to a closed container with a supersaturated salt solution of MgSO₄·7H₂O at the bottom. The final average environmental conditions registered were above 2500 ppm CO₂, T 20±1°C and 87±7% RH. To avoid the contact of the samples with the water or magnesium sulfate salt solutions, the plastic dishes and stone specimens were set on a grille placed several centimeters above the bottom. The yeast fermentation system was prepared using as a reference the data published by Smallegange et al. (2010). In the present experimental work, the proportion 21 g (Yeast) + 150 g (Sugar) + 1l (Water) was used, reaching 2,485 ppm CO₂ in 2h. This CO₂ value is the maximum value registered by the data logger of the probe; however, on display, the value was much higher, showing values above 5,000 ppm. The value recorded by the data logger of 2,500 ppm was taken as a reference of the minimum amount of CO₂ produced by the yeast fermentation in a closed environment. A flask filled with the prepared mixture was connected to a closed desiccator, used as a container, through a lateral tube to supply the CO₂ produced during the fermentation of the yeast. The mixture was renewed 9 times, changing it every 3 days until the end of the 28 days experiment, to ensure that the amount of CO₂ inside the chamber was always above 2,500 ppm.

- Salt crystallization ageing test

Salt crystallization ageing test was carried out to evaluate the effect of sodium sulfate crystallization in the samples previously treated with Ca(OH)₂ nanoparticles. The ageing test was carried out following the standard test UNE-EN 12370 (Aenor, 1999), with variations in the drying temperature of the stone decreasing the temperature from 105±5°C down to 60±2°C. Instead of the 15 cycles set by the standard, 8 cycles were done because two of the Bateig stone specimens were broken down (the blank specimen and the sample treated with 25 g/l concentration product subjected to the yeast system). At the end of the cycles, the desalination of the stones was carried out by water immersion. In the first bath a 50% of tap water (142 mS) with a 50% of low conductivity water (20 µS) was used. After this first bath, 24h immersion cycles of the specimens were conducted in water with low conductivity, measuring every 24h the electrical conductivity (EC). Twelve baths were done until 96 µS conductivity value was reached in the Bateig stone specimens and 100 µS in the Lecce stone specimens. The conductivity was measured with a HI98311 tester (Hanna Instruments).

- Analytical techniques and experimental procedure

Peeling test was carried out over the consolidating absorption face of the stone specimens to study the decrease of released material due to the consolidation effect of the applied treatments. A transparent double-side adhesion tape (Tesa®), 1.5 cm wide × 5 cm long was used, and 2 zones per sample (10 sequence in each one) and 90 seconds per each sequence was applied on the stone surfaces (Drdácký et al., 2012).

The ultrasonic velocity (V_p or P-wave velocity) was measured to evaluate its change due to salt crystallization after the aging test. P-wave propagation time was measured to a precision of 0.1 μ s with a PUNDIT CNS Electronics instrument. Standard recommendations were followed according to the Spanish and European standard UNE-EN 14579 (Aenor, 2005). The frequency of the transducers with diameter of the flat contact area of 50 mm was 54 MHz. Four measurements were taken in direct transmission/reception mode, across opposite parallel sides of the cubic specimens in the three spatial directions.

4.3.3. Results and discussion

- Peeling test

The results of the peeling test after the salt crystallization test are shown in Table 68. The surface decohesion is higher in the Lecce blank specimen (+140%) than in the Bateig blank sample (+77). As it can be observed in Fig. 85, Lecce stone samples are highly weathered due to the originally low content of cryptocrystalline calcite cement and due to the dissolution of carbonates and the hydration of the clay minerals caused by the immersion of the samples in water (López-Arce & Zornoza-Indart, 2015). In all treated samples the amount of released material is lower than in the blank one, being slightly higher in the samples treated with the more concentrated product. However, although the 25 g/l concentration has five times more product than the 5 g/l one, the results are only slightly greater. The samples treated in the yeast system environment show the best results, decreasing the amount of released material a 50% in the sample treated with the 5 g/l concentration product and a 58% in the sample treated with the 25 g/l concentration product.

In the case of the Bateig stone, the weathering caused by the ageing test is related to the development of efflorescences, surface decohesion and surface material loss (Fig. 86). While in the laboratory conditions environment and in the closed container the decrease of released material is greater in the specimens treated with the product applied at 25 g/l concentration, in the case of the yeast system environment better consolidation results are obtained with the 5 g/l concentration. Besides, the sample treated with the 25 g/l concentration in the yeast environment is the only treated sample that was broken like the blank specimen (Fig. 87).

- Measurements of ultrasonic velocity

The results of V_p in the specimens before consolidation and after the salt crystallization aging test are presented in Table 69. In all cases the ultrasonic velocity values decrease after the aging test. On the contrary to the surface weathering studied by the peeling test, the internal damage inferred by the decrease of V_p values, is higher in the Bateig stone blank specimen (a decrease of 34% in V_p) than in the Lecce stone blank specimen (a decrease of 16%), even though Lecce stone blank specimen has the half of its pores (49%) smaller than 1 μ m while the amount of these pores in the case of Bateig stone is 35% (López-Arce & Zornoza-Indart, 2015). The increase in pores of that size could produce higher damage. Stones with more amounts of pores smaller than 1 μ m are more susceptible to weathering by salts (Bevanente, 2006) because the effect of salt crystallization is more intense in them due to their small size (Fort, 1996e). Thereby, the stress by salt crystallization must be considered in pores between 0.1-10 μ m (Benavente, 2011). However, in spite of the amount of pores between 0.1 and 1 μ m is also higher in the Lecce stone (41%) than in the Bateig stone (22%) and the amount of pores between 0.1 and 10 μ m is again higher in the Lecce stone (90%) compared to the Bateig stone (80%), the suffered internal damage is higher in the Bateig stone specimens reaching a point in which they can be broken after the salt crystallization aging test (Fig. 87).

This different superficial and internal damage suffered by both types of stones could be related to their petrophysic characteristics. The Lecce stone has originally lower mechanical properties which means a less surface hardness and less microdrilling resistance, together with a composition of 80% CaCO_3 ,

Table 68. Released material (mg) obtained by peeling test of blank and stone specimens treated with Ca(OH)₂ nanoparticles after salt crystallization ageing test (L: Lecce stone; B: Bateig stone).

		Released material (mg)							
		Blank specimen		Concentration 5 g/l			Concentration 25 g/l		
		Before	After ageing test Lblank	Laboratory conditions L34	Closed container L36	Yeast system L38	Laboratory conditions L40	Closed container L42	Yeast system L44
Test sequence	1	2.35	6.50	3.45	7.70	3.05	3.1	2.85	3.45
	2	1.30	2.40	1.40	2.90	2.05	3.45	1.70	1.60
	3	1.45	3.25	1.95	0.90	1.75	0.85	1.40	0.90
	4	1.50	2.20	0.85	1.35	1.20	1.40	2.2	0.60
	5	0.90	1.85	1.15	1.65	0.40	0.85	1.15	1.10
	6	0.70	1.45	0.90	1.75	0.50	0.95	1.70	0.30
	7	0.75	1.85	0.45	0.90	0.70	1.05	1.25	0.65
	8	0.75	2.05	0.65	2.65	0.65	0.60	0.75	0.80
	9	0.45	1.60	1.35	1.50	0.45	0.75	0.60	0.60
	10	0.20	1.15	0.60	1.05	0.80	0.85	0.75	0.45
Released material (mg)		10	24	13	22	12	14	14	10
Decrease of released material (%)			+140	-46	-8	-50	-42	-42	-58

		Released material (mg)							
		Blank specimen		Concentration 5 g/l			Concentration 25 g/l		
		Before	After ageing test Bblank	Laboratory conditions B50	Closed container B52	Yeast system B54	Laboratory conditions B2	Closed container B4	Yeast system B6
Test sequence	1	2.00	2,30	4,05	9,60	1,25	5,3	4	5,85
	2	2,30	3,40	3,90	3,55	1,2	1,95	3,95	2,1
	3	1,50	3,30	7,35	5,25	1,2	1,45	3,3	1,8
	4	2,00	3,00	0,70	3,15	0,00	0,9	1,25	3,45
	5	1,80	2,70	0,25	0,30	0	0,15	0,25	2,6
	6	1,65	2,50	0,50	0,00	0	0	0,8	0,7
	7	0,95	2,10	0,15	0,00	0	0	2,9	0,7
	8	0,50	1,70	0,15	0,00	0	0	0,2	0,3
	9	0,20	1,35	0,75	0,00	0	0	0,35	0,35
	10	0,55	0,95	0,15	0,00	0	0	0,2	0,45
Released material (mg)		13	23	18	22	4	10	17	18
Decrease of released material (%)			+77	-22	-4	-83	-56	-26	-22

mainly composed of micritic fraction (CaCO₃ crystals <5 µm), mixed with fine clay minerals and poor cryptocrystalline calcite cement (Calia et al., 2014; López-Arce & Zornoza-Indart, 2015), that could have produce de decomposition and dissolution of the stone, especially on the surface without causing internal damage in the pore network. Also because it shows a higher open porosity values and a larger amount of absorption water by capillarity, that cause faster absorption and desorption rates compared to Bateig stone. This allows an easier water flow without producing the accumulation of salts inside the pore network. However, the Bateig stone is tougher, although there is almost any cementing material (under 10 %), it contains 75–80 % of calcite (CaCO₃) and 5–10 % dolomite CaMg(CO₃)₂ but it has compounds which can be hardly dissolved, 5–10 % quartz, and 5–10 % phyllosilicates (La Iglesia et al., 1997). In spite of the total open porosity accessible to mercury and the amount of pores below 1 µm of Bateig stone are lower compared to Lecce stone, the capillarity absorption-desorption rates of Bateig stone are slower, causing the accumulation of the salts inside the pore network and making them to



Figure 85. Front and side views of Lecce stone treated samples after the sodium sulfate salt crystallization aging test and prior to desalination immersion baths. a) Samples treated with the Ca(OH)_2 nanoparticles at 5 g/l concentration. From left to right: L34 (laboratory conditions), L36 (closed container) and L38 (yeast system); b) Samples treated with the Ca(OH)_2 nanoparticles at 25 g/l concentration. From left to right: L40 (laboratory conditions), L42 (closed container) and L44 (yeast system).



Figure 86. Front and side views of Bateig stone treated samples after the sodium sulfate crystallization aging test and prior to desalination immersion baths. a) Samples treated with the Ca(OH)_2 nanoparticles at 5 g/l concentration. From left to right: B50 (laboratory conditions), B52 (closed container) and B54 (yeast system); b) Samples treated with the Ca(OH)_2 nanoparticles at 25 g/l concentration. From left to right: B2 (laboratory conditions), B4 (closed container) and B6 (yeast system). The blank specimen pictures of Bateig stone are shown in Fig. 87.



Figure 87. Detailed images of the broken Bateig stone specimens after the sodium sulfate aging test. a) Blank specimen; b) Sample treated with $\text{Ca}(\text{OH})_2$ nanoparticle at 25 g/l concentration exposed to the yeast system environment.

crystallize inside the pores giving rise to larger internal damage.

Regarding the treated samples, in the case of Lecce stone, the treatments decrease the internal damage produced by the salt crystallization test, in the same manner by using both concentrations of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ nanoparticles. However, a lower decrease of V_p values is produced in the close container and yeast system than in the laboratory room environment where the results are similar to the blank specimen. In the case of Bateig stone treated samples, the internal damage is reduced in all the treated samples except the sample treated with the 25 g/l concentration in the yeast system environment (B6 sample) (Fig. 87). These bad results obtained in this sample could be related to a higher development of micropores (0.1-1 μm) in the stone, as it was observed in the higher variations in the capillarity coefficient of Bateig specimens especially at 25 g/l after 28 days from the product application (López-Arce & Zornoza-Indart, 2015). This increase in the microporosity could be the cause of a further weathering due to salt crystallization and should be considered in future research works.

Table 69. Values of ultrasonic velocity test in three spatial directions (X, Y, and Z) and variation of these values before consolidation and after salt crystallization ageing test.

Environment	Specimens	Nomenclature	Average V_p for three axes (m/s) before	Average V_p for three axes (m/s) after ageing test	Δ (%)
Blank specimen	Lecce	Lblank	2,898±16	2,424±14	-16
	Bateig	Bblank	3,491±55	2,306±46	-34
Laboratory conditions	Lecce 5 g/l	L34	2,898±16	2,423±11	-16
	Lecce 25 g/l	L40	2,898±16	2,492±26	-14
	Bateig 5 g/l	B50	3,491±55	2,817±41	-19
	Bateig 25 g/l	B2	3,491±55	2,892±24	-17
Closed container	Lecce 5 g/l	L36	2,898±16	2,567±9	-11
	Lecce 25 g/l	L42	2,898±16	2,630±10	-9
	Bateig 5 g/l	B52	3,491±55	2,794±15	-20
	Bateig 25 g/l	B4	3,491±55	2,584±23	-26
Yeast system	Lecce 5 g/l	L38	2,898±16	2,561±11	-11
	Lecce 25 g/l	L44	2,898±16	2,569±27	-11
	Bateig 5 g/l	B54	3,491±55	2,753±20	-21
	Bateig 25 g/l	B6	3,491±55	1,494±29	-57

4.3.4. Conclusions

The weathering produced by salt crystallization (sodium sulfate) in Lecce stone is especially concentrated on the surface due to the superficially decomposition of the stone while, in the case of Bateig stone, the damage is mainly produced in the internal pore structure giving rise to the breaking of some specimens. The applied $\text{Ca}(\text{OH})_2$ nanoparticle treatments decrease both surface and internal weathering of treated stones, increasing their durability except in the sample of Bateig stone treated with 25 g/l nanoparticle concentration exposed to the yeast system environment. The bad result obtained in this case could be related to a higher increase of microporosity of the substrate (with initial larger pore sizes than Lecce stone), a higher concentration of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ nanoparticles and a better penetration and transformation into CaCO_3 in the yeast system environment. Comparing the consolidating product concentrations, slightly better results are obtained in Lecce stone with the higher concentration, although the 25 g/l concentration has five times more product than the 5 g/l one. In this case, better results are also obtained in the yeast fermentation system environment. For Bateig stone, similar results are obtained with both concentrations.

The obtained results show the importance of controlling the environmental conditions during the phase transformation of these nanoparticles because they have significant consequences in the final physical properties and hence in durability of the stone in a long term.

However, this is a first approximation to the durability of these type of treated stones so, further research should be done to analyze if the moderate or slight changes produced in the physical properties would be strong enough to slowing down decay and to increase so the durability of the treated substrates. The modification of porosity and pore size distribution due to the development of micropores that could cause additional weathering by salt crystallization processes should be investigated as well in future research works.

4.4. Marine aerosol weathering of Mediterranean Calcarene stone: durability of ethyl silicate, nano $\text{Ca}(\text{OH})_2$, nano SiO_2 and nanostructured consolidating products

Scientific production

- Indexed journal article

Zornoza-Indart, A., López-Arce, P., Leal, N., Simao, J., Zoghlami, K. (2016). Marine aerosol weathering of Mediterranean Calcarene Stone: durability of ethyl silicate, nano $\text{Ca}(\text{OH})_2$, nano SiO_2 and nanostructured consolidating products. *Construction and Building Materials*. under review.

Summary

Building materials samples (calcarene stone) from the Spanish Fort of Bizerte (Tunisia) were collected to carry out laboratory tests in order to assess the effect of sea-spray action (marine aerosol) on their stability and durability of treatments with one of the most used alkoxysilane consolidating products nowadays and the most innovative treatments based on nanoparticles. Stone specimens were consolidated by brush with a conventional alkoxysilane product (ethyl silicate, TEOS) with and without a surfactant-templated novel sol-gel product and with inorganic products based on calcium hydroxide ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) and silica nanoparticles (SiO_2), exposed to very humid and dry environmental conditions. These samples were then subjected to marine aerosol accelerated aging test with sodium chloride (NaCl) simulating a sea-spray atmosphere. Saline fog action leads to salt crystallization decay on the stone samples that were studied with non-destructive petrophysical tests (retained salt quantity, weight loss, peeling test, propagation of ultrasonic velocity, superficial hardness, optical surface roughness and spectrophotometry). Results show that weathering caused by salt crystallization during the aging test is not inhibited by the application of these consolidating products. However it slows down due to the enhancement of the mechanical properties achieved just after the application of the treatments. The relative humidity of the consolidation environment affects the physical properties and therefore the durability of the treated substrates, even producing unsuitable results that generate higher damage than the observed in the blank specimens. With the ethyl silicate and nanostructured products decay is caused by deterioration of the consolidant layer formed on the substrate surface, allowing the penetration of saline fog into the pore system. With the nanoparticles, damage is produced by the reduction of pore sizes of the substrate increasing the stress caused by salt crystallization.

4.4.1. Objectives

Once the petrophysical changes produced in a short term by different traditional and innovative consolidating products applied on stone materials substrates have been studied in previous works, the goal of this research is to test and assess the stability of these novel products against salty environments as the sea-spray action (marine aerosol) to know if the treatments really slow down damage increasing the durability of treated stones.

4.4.2. Experimental design

- Materials and sample preparation

Stone specimens

The consolidating products have been applied on a bioclastic calcarene that corresponds to a quaternary eolian sandstone widely used in the architectural heritage of Bizerte (Tunisia). Cubic samples (5 x 5 x 5 cm) were used for the laboratory experiments, extracted from loosen deteriorated stone ashlar of the 16th century Spanish Fort of Bizerte (Tunisia). The samples have high open-porosity values (about 47%), and the pore size distribution show a majority of large pores (53% above 100 μm radius), 29% of pores with radius in the range between 10 and 100 μm , 8% between 1 and 10 μm and other 8% between 0.1 and 1 μm (Zornoza-Indart et al., 2013). The main mineralogical phases of the stone are calcite (magnesian calcite) (61%), quartz (29%), and hydromagnesite (10%) as a weathering product, since the stone has been collected from a historic building. The stone is mainly composed by calcareous bioclasts, represented essentially by red algae, gastropods and Echinoid's spikes fragments and the detrital fraction is essentially represented by quartz (Zornoza-Indart et al., 2016a). The stone is highly weathered, showing honeycomb deterioration patterns, decohesion and loss

of material, partially caused by marine aerosol action. Besides, the monument itself shows signs of moisture, joint mortars disaggregation and inappropriate restoration interventions.

Consolidating products

Four types of consolidating products have been applied by brush (Table 70) on one side of the cubes: (i) one of the most used conventional alkoxysilane consolidants (ethyl silicate: Tegovakon® V100, by Evonik Industries AG) without solvents and with an active content of about 98.5% and a price of 11-14€/kg; (ii) a nanostructured consolidating product not commercially available, composed by a polymeric precursor (silica oligomer: Wacker® Tes 40 WN, by Wacker Chemie AG) with the addition of a surfactant (n-octilamine, by Sigma-Aldrich) to prevent cracking of the formed gel synthesized by the Chemical Physics Department of the University of Cádiz (Spain), "UCA2o" as original reference (Illescas, 2012); (iii) two inorganic products based on colloidal nanoparticles dispersions. One of them is made up of calcium hydroxide (Ca(OH)₂ nanoparticles in isopropyl alcohol (Nanorestore®, C.T.S) at 5 g/l concentration with a price of 21€/l; the other one consists in a colloidal dispersion of silica nanoparticles in water (NanoEstel, C.T.S) with a price of 11€/kg. Following the technical data sheet from the manufacturer, the SiO₂ nanoparticles were diluted one time in order to obtain a concentration of 150 g/l (15% dry residue). Before using the products, ultrasonic dispersion was performed introducing both products during 5 min in an ultrasonic bath (Selecta model Ultrasounds-H).

The amount of product necessary to consolidate each specimen was calculated by means of the total amount of water absorbed at atmospheric pressure following the standard UNE-EN 13755 (Aenor, 2002) (37±2 ml) applying finally 40 ml of each product by brush.

Table 70. Stone specimens, applied consolidating products, environmental conditions and aging test.

Specimen	Applied consolidating product			Environmental conditions	Ageing test
	Consolidant	Commercial product	Price		
B2-1	Untreated	Blank specimen	-	Laboratory 20±5 °C 50±10% RH	Marine aerosol
B2-2					-
B2-4	Ethyl silicate	Tegovakon® V100	11-14€/kg	Dry environment 23±4 °C 40±2% RH	-
B2-5					Marine aerosol
B2-6	Nanostructured	Not commercially available	-	Dry environment 23±4 °C 40±2% RH	-
B2-7					Marine aerosol
B2-8	Nano SiO ₂	Nano Estel	11€/kg		-
B2-9					Marine aerosol
B2-10	Ethyl silicate	Tegovakon® V100	11-14€/kg	Very humid environment 23±4 °C 95±2% RH	-
B2-11					Marine aerosol
B2-12	Nanostructured	Not commercially available	-	Very humid environment 23±4 °C 95±2% RH	-
B2-13					Marine aerosol
B2-16	Nano SiO ₂	Nano Estel	11€/kg		-
B2-17					Marine aerosol
B2-14				Very humid environment 23±4 °C 84±2% RH ≥2500 ppm	-
B2-15	Nano Ca(OH) ₂	Nanorestore®	21€/l		Marine aerosol

Experimental conditions

Two exposure environments, dry (RH = 40±2%) and very humid (RH = 84±2% and 95±2%) were selected to consolidate the stone samples during 30 days, and to determine the influence of these environmental conditions in the efficacy of the consolidation process (Table 70). The specimens were introduced into closed containers that were sealed with a plastic film with small holes to allow the release of solvent evaporation. This caused an increase and decrease of the targeted relative humidity (RH) since RH and temperature (T) of the laboratory environment was approximately 20±5°C and 50±10% RH. Six samples treated with the ethyl silicate, the nanostructured product, and the silica nanoparticles, two for each consolidating product, were submitted to the dry environment (RH = 40±2% by means of a closed container with a MgCl₂ saturated salt solution). Other six samples, treated with the same three products, two samples for each consolidating product, were submitted to a very humid environment (RH = 95±2% by means of a closed container with water). Finally, two samples treated with Ca(OH)₂ nanoparticles were only exposed to a very humid environment (RH = 84±2%). Only humid environmental conditions were chosen for the application of the Ca(OH)₂ nanoparticle product because of the limited number of

specimens extracted from the loosen deteriorated stone ashlars of the monument and, because better previous results were obtained in its application in humid environments (López-Arce et al., 2013b). The equilibrium relative humidity (RHeq) of supersaturated $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ salt solution, placed at the bottom underneath the samples, was used to keep the humidity constant and, to accelerate the nanoparticle carbonation by means of a yeast fermentation system that was connected to the closed container to maintain a CO_2 concentration above 2500 ppm (López-Arce & Zornoza-Indart, 2015). The CO_2 concentration inside the room and inside the container connected to the yeast system was registered by a CO_2 detector. Environmental control devices, ibuttons® model DS1923-F5, were introduced in each container and also placed in the laboratory room to measure T and RH during all the experiment recording conditions every 10 minutes, using the software OneWireViewer version 3.04.

- Marine aerosol aging test

Marine aerosol aging test was carried out to evaluate the effect of a sea-spray atmosphere in the stability of the applied consolidation treatments and to analyze if the applied products generate an increase in the durability of the stone subjected to marine aerosol weathering. The aging test was carried out in the odd samples because in the pair samples destructive techniques were used to study the consolidation effectiveness of the products after their application (Zornoza-Indart et al., 2016a) (Table 70). To include the wind factor in the process of honeycomb weathering, the standard test UNE-EN 14147 (Aenor, 2004) was followed with adaptations introducing, as a modification, the use of fan ventilation in the drying process of the cycles due to the impossibility of placing an air generator inside the chamber. The aging test was carried out using a marine aerosol aging chamber (Ascott S120T) of the Faculty of Sciences and Technology of NOVA University of Lisbon (Portugal). Samples were submitted to 28 cycles consisting of 12 hours of saline fog exposition with a 1:9 solution of sodium chloride (NaCl) in distilled water (35°C), 6 hours of drying without ventilation (25°C) and 6 hours of drying with ventilation (25°C). At the end of the cycles the samples were submerged in deionized water to remove the absorbed salts. The removal was considered completed following the standard, when the conductivity of the solution in contact with the specimens does not exceed twice the characteristic initial value of the water. The conductivity was measured with a HI98311 tester (Hanna Instruments).

- Analytical techniques and experimental procedure

The stone specimens were analyzed with several non-destructive techniques (NDT) before and after 30 days of the consolidating products application (exposed to dry and very humid environments) and after the marine aerosol aging test.

The retained salt quantity and the weight loss of each stone specimen was calculated after the aging test following the standard test UNE-EN 14147 (Aenor, 2004).

Peeling test was carried out over the consolidating absorption face of the stone samples to study the decrease of released material with transparent double-side adhesion tape (Tesa®), 1.5 cm wide × 5 cm long, 2 zones per sample (10 sequence in each one) and 90 seconds per each sequence (Drdácký et al., 2012).

Surface micro hardness was measured by means of a metal hardness tester Equotip 3 (Proceq), standardized according to the standard test ASTM A956-12 (ASTM, 2006). An impact device “D” was used to obtain HLD values with a range of measurements between 1-999 HLD, accuracy ± 4 HL (0.5% at 800 HL), with impact energy of 11.5 N.mm⁻² and automatic correction for impact direction. Ten measures were performed on each specimen, over the consolidant absorption face.

The ultrasonic velocity (Vp or P-wave velocity) was measured to evaluate the decrease in effective porosity due to the filling of the pores by the consolidating products and to study then the increase of porosity due to salt crystallization after the marine aerosol aging test. P-wave propagation time was measured to a precision of 0.1 μs with a PUNDIT CNS Electronics instrument. Standard recommendations were followed according to the Spanish and European standard UNE-EN 14579 (Aenor, 2005). The frequency of the transducers with diameter of the flat contact area of 50 mm was 54 MHz. Four measurements were taken in direct transmission/reception mode, across opposite parallel sides of the cubic specimens in the three spatial directions.

Optical surface roughness (OSR) analyses were performed on the treated face of the stone samples specimens to evaluate the change in surface roughness after the application of the treatments and

after the aging test. Three measurements were performed on each specimen, over the consolidating absorption face. The equipment used was a contact-free surface profilometer (white light), TRACEiT, Innowep GmbH. The OSR analyses included 3D-topography maps (25 mm²) using Gyddion 2.44 software displaying the average roughness parameters according to the DIN EN ISO 4287 standard (ISO, 1998): Ra (arithmetic mean of the absolute values of profile deviations from the mean line) and Rz (sum of the vertical distances between the five highest peaks and the five deepest valleys within the sampling length). The cutoff (λ_c) used for calculations is 0.80 mm.

Spectrophotometry was performed with a spectrophotometer MINOLTA CM-700d using the CieLab color space; standard illuminant was D65 and observer angle, 10°. The measured parameters were L*, which accounts for luminosity, a* and b* coordinates (a* being the red-green parameter and b* the blue-yellow), total chrome difference ΔC^* provided as a result of the formula $\Delta C^* = (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2)^{1/2}$, total color difference ΔE^* provided as a result of the formula $\Delta E^* = ((\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2)^{1/2}$, white (WI) and yellow (YI) indexes were measured according to ASTM E313-73 (ASTM, 1993) and brightness measured according to ISO 2470-2 (ISO, 2008). Six measurements were performed on each specimen over the consolidating absorption face.

4.4.3. Results and discussion

- Weight loss and salt retention

Table 71 shows the quantity of salt retained by the specimens after the marine aerosol aging test. The blank specimen shows a greater material loss (0.5%) when compared with the specimens treated with ethyl silicate (0.1% in dry environment and 0.2% in humid environment), Ca(OH)₂ nanoparticles (0.2%) and SiO₂ in humid environment (0.1%). In the case of the specimen treated with SiO₂ nanoparticles in dry environment, the loss of material is greater than in the blank specimen (2%), the same as in the case of the specimens treated with the nanostructured product in very humid environment (1.9%) (measurements in dry environment were discarded, since the specimen was broken, losing material and altering the measurements). Therefore, while with some products the weathering is lower (a smaller quantity of specimen is lost), in some other cases the weathering is greater than the blank specimen. When studying the quantity of retained salt (NaCl), the blank specimen retains 10% of salt compared to its original mass, while the specimens treated with ethyl silicate and the nanostructured product (in humid environment) show a salt retaining percentage way lower, below 1%. However, while the specimens treated with Ca(OH)₂ and SiO₂ nanoparticles, show lower salt retaining percentages than the blank specimens, they are greater than for the other products (3% for Ca(OH)₂ nanoparticles and 6% for SiO₂ nanoparticles).

Table 71. Weight loss and salt retention percentages of blank and treated specimens after marine aerosol aging test.

Consolidating product		Specimen	Initial weight (g)	Weight with salt (g)	Weight without salt (g)	Weight loss (g)	Weight loss (%)	Salt retention (g)	Salt retention (%)
Blank specimen		B2-1	166.28	182.85	165.44	0.84	0.51	16.57	9.97
Dry 40% RH	Ethyl silicate	B2-5	185.22	186.46	184.99	0.23	0.12	1.24	0.67
	Nanostructured	B2-7	183.20	181.98*	176.94	6.26	3.42	-1.22	-0.67
	Nano SiO ₂	B2-9	170.61	180.67	169.54	1.07	0.63	10.06	5.90
Very humid 84- 95% RH	Ethyl silicate	B2-11	199.62	201.59	199.25	0.37	0.19	1.97	0.99
	Nanostructured	B2-13	194.61	195.61	190.84	3.77	1.94	1.00	0.51
	Nano Ca(OH) ₂	B2-15	189.26	195.04	188.84	0.42	0.22	5.78	3.05
	Nano SiO ₂	B2-17	184.62	196.03	184.40	0.22	0.12	11.41	6.18

The saline efflorescence visually observed in the blank specimen is greater, especially in the central part of the specimen (Fig. 88 and 89). The specimens treated with ethyl silicate almost do not show any efflorescence on the surface, since only thin whitish veils are observed in the initially rougher sections of the surface layer of the substrate, while showing a different morphology to the blank specimen. The reduction of the observed efflorescence's, retained salt and weight, can be given by the generation of a superficial microporous coat (Mosquera et al., 2008a) with the occlusion of the pores, modifying the hydric behavior and reducing the penetration of marine aerosol, avoiding the salt crystallization due to the smaller size of the pores in the layer (less than 2 nm) and due to the hydrophobic behavior of the generated layer. So, the crystallization is only possible in the originally rougher surfaces and sections with bigger pores where the gel has penetrated but which have not been filled by it.

The specimens treated with the nanostructured product present more efflorescence and greater mass loss than the ones treated with ethyl silicate (even greater than the blank specimen). The efflorescence, the same as in the previous case, are concentrated in the superficial coat of the product. This difference may be due to the pore size of the gel generated on the surface, since in this case it is mesoporous (with a pore diameter between 4 nm and 6 nm (Illescas, 2012), supposing greater pore sizes where salt can crystallize).

In the specimens treated with nanoparticles, there are notable differences between those treated with nano $\text{Ca}(\text{OH})_2$, where efflorescence are concentrated at the edges, and the specimens treated with nano SiO_2 , where efflorescence are present over the whole treated surface. Consequently, marine aerosol can still penetrate into the substrate pores and salt can still crystallize. In the case of nano $\text{Ca}(\text{OH})_2$, where efflorescence are concentrated at the edges, it might be because the product precipitate in the center of the face of the specimens, favoring the formation of efflorescence in the edges where less consolidating product is present, as already proved in previous research with detrital limestones (biocalcarenites) (López-Arce & Zornoza-Indart, 2015). For nanosilica, it seems that the product has been homogeneously distributed over the surface, avoiding concentration of efflorescence. Nevertheless, a greater salt retention does not mean a greater mass loss in all cases. For the nanostructured product, even if a notoriously smaller salt retention is observed when compared to the blank specimen or to the specimens treated with nanoparticles, the mass loss is greater than in the other cases.



Figure 88. Calcarenite stone cubic specimens after treatment with different consolidation products exposed to different relative humidities (RH) (dry (40% RH) and very humid (84-95% RH) environments) after marine aerosol aging test and before being cleaned with water following the standard UNE-EN 14147 (2004).

- Peeling test

The results of the peeling test after the marine aerosol aging test are shown in Table 72. The damage caused by the 28 cycles is limited in the blank specimen, just 2 mg of released material. This limited damage produced in the surface could be related to the pore size distribution of the substrate, since it contains 82% of pores diameter greater than 10 μm (Zornoza-Indart et al., 2013). These pores could act as sinks consuming great supersaturations caused by the growth of big size crystals without producing enough stress to damage the surface (Benavente, 2011).

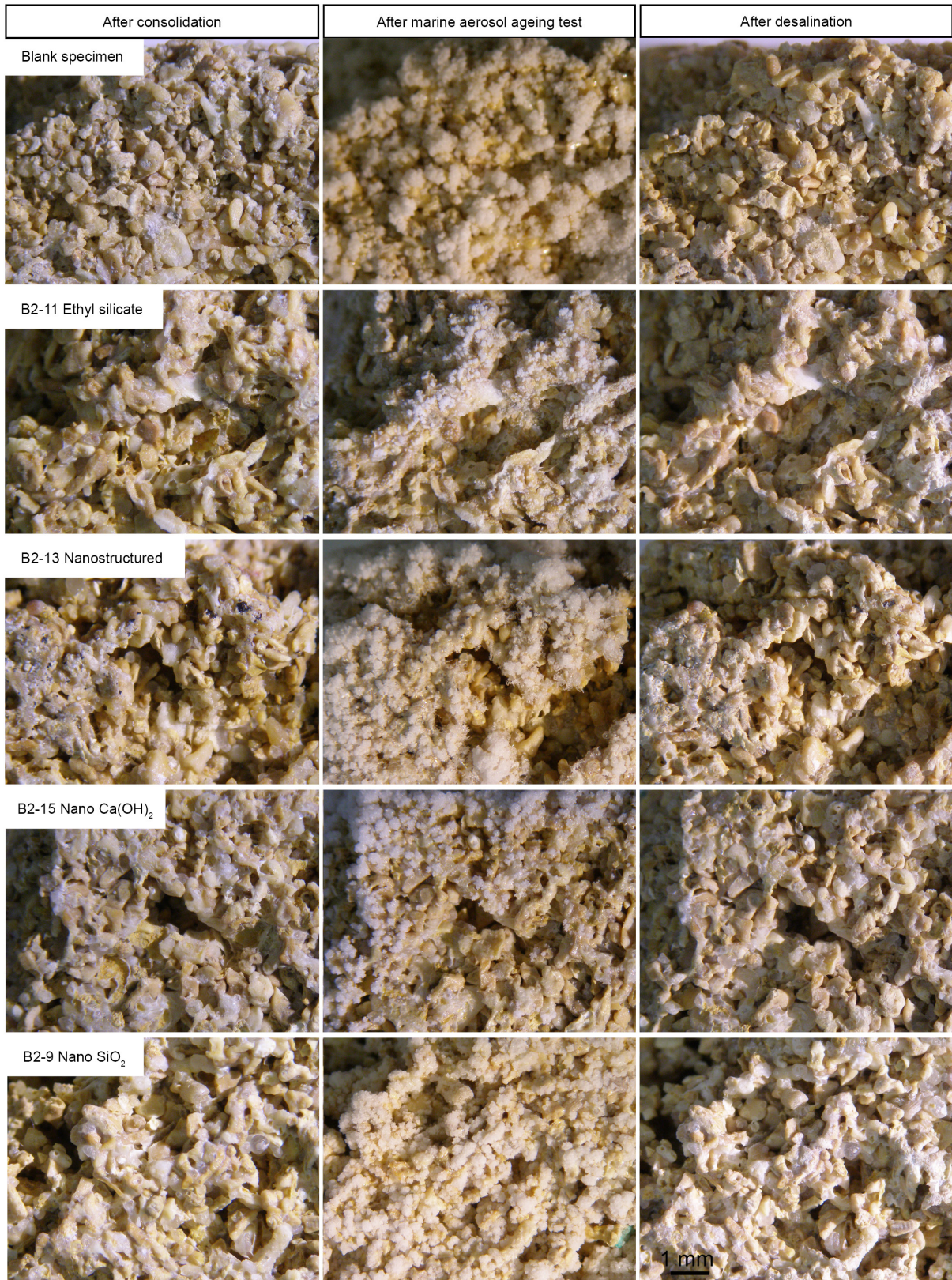


Figure 89. Surface detail images of the treated stones specimens (upper left corner) after one month of the consolidating product application, after marine aerosol aging test and after being cleaned with water following the standard UNE-EN 14147 (2004).

In the case of the specimen treated with ethyl silicate in dry environment, the surface damage is greater than in the blank specimen, increasing the released material a 70% (3.4 mg of surface material is released). However, in the specimen treated in very humid environment, the released material is reduced in a 25% (1.5 mg of material is released), increasing the durability of the specimen after the aging test. In the specimens treated with nanostructured consolidating product, a reduction of released material is generated, greater in the case of the dry environment with a reduction of 62% (0.75 mg of released

material), while a reduction of 2% is produced in very humid environment (1.95 mg of material is released).

In the case of SiO₂ nanoparticles a greater reduction of the released material is also observed in dry environment, with a 25% of released material (1.5 mg). However, an increase of 7% of released material (2.15 mg) is observed in the very humid environment.

The Ca(OH)₂ nanoparticles are the less effective product as surface consolidating product, since the released material increases a 62%, releasing 3.25 mg of surface material.

Table 72. Released material (mg) by peeling tests on blank and treated specimens after marine aerosol aging tests.

		Released material (mg)							
		Blank specimen	Dry 40% RH			Very humid 84-95% RH			
			Ethyl silicate	Nanostructured	Nano SiO ₂	Ethyl silicate	Nanostructured	Nano Ca(OH) ₂	Nano SiO ₂
Test sequence	1	1.00	0.75	0.35	0.70	0.90	0.60	2.40	1.45
	2	0.30	0.90	0.10	0.50	0.25	0.45	0.20	0.30
	3	0.40	0.65	0.30	0.20	0.20	0.30	0.00	0.30
	4	0.30	0.35	0.00	0.10	0.10	0.00	0.50	0.10
	5	0.00	0.30	0.00	0.00	0.05	0.45	0.10	0.00
	6	0.00	0.30	0.00	0.00	0.00	0.15	0.05	0.00
	7	0.00	0.15	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	8	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	9	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	10	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Released material (mg)		2.00	3.40	0.75	1.50	1.50	1.95	3.25	2.15
Decrease of released material (%)			+70	-62	-25	-25	-2	+62	+7

- Measurements of ultrasonic velocity

The results of V_p in the specimens before consolidation and after one month of the application of the different consolidating products and then after the marine aerosol aging test are presented in Table 73. In all cases, with the exception of SiO₂ nanoparticles in dry environment, the values of the treated specimens are lower than in the blank specimen, where V_p is reduced a 12%. This is due to the increased porosity of the substrate after the damage produced by the crystallization of the salts of the marine aerosol aging test. This V_p decrease also suggests an internal damage apart from the surface damage observed after the peeling test.

In the case of the consolidated specimens with ethyl silicate, a very similar speed reduction is produced (2-3%) in both environments. This reduction is near four times lower than for the blank specimen.

The V_p almost does not show any variation in the specimens treated with the nanostructured product in humid environment and, a 4% reduction is observed in dry environment supposing that the internal porosity of the treated substrate has not suffered important modifications.

Regarding the specimens treated with SiO₂ nanoparticles, a greater damage is generated in dry environment, reducing the velocity 18% (note that for the blank specimen the reduction is 12%), from 2615m/s down to 2135m/s. However, in the humid environment, the damage is lower than for the blank specimen, with 5% V_p reduction.

The sample consolidated with Ca(OH)₂ nanoparticles shows a V_p reduction greater than for the other samples (9%), very close to the blank specimen. Therefore, is the less effective treatment for the reduction of internal damage in the treated substrates.

Regarding the stability of the applied products to marine aerosol aging test, if we compare the values obtained just after consolidation and after aging, ethyl silicate and nanostructured products are more stable in dry environment. An actual reduction of 7% and 2% are respectively observed, so they suffer less modification. In the case of SiO₂ nanoparticles, they show a greater stability in humid environment, with a 14% reduction, opposed to a 22% reduction observed in dry environment. Therefore this is the

less stable product, since it suffers the greater variations. Finally, even if the variations produced by the $\text{Ca}(\text{OH})_2$ are the lower intense, the product is kept stable, suffering smaller modifications (7%), than the rest of products applied.

Table 73. Ultrasonic velocity (V_p) values in three spatial directions (X, Y, and Z) and variation of V_p before and after one month from the treatments application and then, after marine aerosol aging test.

Consolidating product	Specimen	Average V_p for 3 axes (m/s)				V_p ($\Delta\%$)			
		Before	After treatment	After ageing test	ΔV_p (%)	After treatment	After ageing test	Δ (%)	
Blank specimen	B2-1	2404±26	/	2127±9	-12	/	/	/	
Dry 40% RH	Ethyl silicate	B2-5	2423±85	2527±10	2359±16	-3	4	-3	-7
	Nanostructured	B2-7	2460±71	2416±62	2367±21	-4	-2	-4	-2
	Nano SiO_2	B2-9	2615±92	2730±33	2135±33	-18	4	-18	-22
Very humid 84-95% RH	Ethyl silicate	B2-11	2550±59	2875±19	2498±14	-2	13	-2	-15
	Nanostructured	B2-13	2526±90	2820±20	2512±24	-1	12	-1	-13
	Nano $\text{Ca}(\text{OH})_2$	B2-15	2981±32	2899±26	2724±34	-9	-3	-9	-7
	Nano SiO_2	B2-17	2512±44	2727±29	2386±16	-5	9	-5	-14

- Surface microhardness

The results presented in Table 74 show the values of surface microhardness measurements. A reduction of 4% is observed in the blank specimen, while in the consolidated specimens, due to the accelerated aging test, a reduction of the acquired hardness after one month of the consolidating product application is produced. The surface microhardness of treated samples is still greater than in the blank specimen. Therefore, regarding this property, the treatments slow down the damage of the surface and increase the durability.

The results obtained after one month of consolidation are very similar. The specimen treated with the nanostructured product in very humid environment presents the greatest hardness, with a 90% increase. The same as for the results after consolidation, the surface microhardness increases to a greater value in the case of ethyl silicate and SiO_2 nanoparticles in dry environment, with an increase of 71% and 31% respectively. In contrast, only an increase of 15% and 6% is obtained in humid environment. An increment of 10% of this property is observed in the specimen treated with $\text{Ca}(\text{OH})_2$ nanoparticles. Therefore, this product is the one that generates the lowest increase in surface microhardness.

In terms of the stability of the consolidating products, with exception of the specimen consolidated with ethyl silicate in very humid environment, a reduction of the acquired surface microhardness after one month from the application of the consolidation treatments is produced. This is because weathering was generated by salt crystallization during the marine aerosol aging test. In the cases of ethyl silicate, the nanostructured product and the $\text{Ca}(\text{OH})_2$ nanoparticles, similar reductions take place (between 2% and 7%). In the case of SiO_2 nanoparticles, greater reductions are observed, 21% in the dry environment and 12% in the humid environment. This means that this latter consolidating product has a lower stability to marine aerosol damage than the rest of the applied products, especially when this is applied under dry environments.

Table 74. Surface microhardness (HLD) values and variation (Δ) of stone specimens before and after one month from the application of the consolidating products and then, after marine aerosol aging test.

Consolidating product	Specimen	Surface hardness (HLD) average				Surface hardness (HLD) ($\Delta\%$)			
		Before	After treatment	After ageing test	Δ (%)	After treatment	After ageing test	Δ (%)	
Blank specimen	B2-2	154±56	/	148±81	-4	/	/	/	
Dry 40% RH	Ethyl silicate	B2-5	153±81	270±32	261±36	71	76	71	-5
	Nanostructured	B2-7	158±109	215±11	210±15	33	36	33	-3
	Nano SiO_2	B2-9	123±89	187±18	161±95	31	52	31	-21
Very humid 84-95% RH	Ethyl silicate	B2-11	162±74	176±45	186±90	15	9	15	6
	Nanostructured	B2-13	83±56	159±14	158	90	92	90	-2
	Nano $\text{Ca}(\text{OH})_2$	B2-15	193±132	219±4	212±63	10	17	10	-7
	Nano SiO_2	B2-17	186±122	219±4	198±53	6	18	6	-12

- Optical Surface Roughness (OSR)

In Table 75 the optical surface roughness parameters after one month of the consolidating product application and then after the marine aerosol aging test are shown while in Fig. 90 surface roughness 3D height maps of the specimens are shown. In the blank specimen, both Ra and Rz values increase due to the damage produced by salt crystallization on the surface during the aging test. However, Ra increases a little bit more than Rz (0.7%) making the surface rougher instead of producing deeper cavities. In all the treated specimens, surface roughness is lower but for the ethyl silicate in very humid environment. In this case the roughness values increase in a greater degree (3% for Ra and 5% for Rz) than in the blank specimen. This could be given by the fragmentation observed in the superficial coat produced by the consolidant after its application (Zornoza-Indart et al., 2016a). Consequently a greater damage of the treated surface is present. In the specimen treated with ethyl silicate in dry environment, a reduction of surface roughness of 4% in Ra and 5% in Rz is obtained.

Table 75. Optical surface roughness (OSR) parameters (Ra and Rz) variation promoted on calcarenite specimens before and after one month from the treatments application and then, after marine aerosol aging test.

Consolidating product		Specimen	Ra (μm)			
			Before	After treatment	After ageing test	Δ (%)
Blank specimen		B2-1	14.32 \pm 0.91	/	14.42 \pm 0.53	0.70
Dry 40% RH	Ethyl silicate	B2-5	15.25 \pm 0.75	13.23 \pm 0.4	14.68 \pm 0.73	-4
	Nanostructured	B2-7	13.84 \pm 0.33	11.30 \pm 0.68	13.78 \pm 0.18	-0.4
	Nano SiO ₂	B2-9	14.25 \pm 0.26	14.00 \pm 0.01	13.31 \pm 0.34	-7
Very humid 84-95% RH	Ethyl silicate	B2-11	14.57 \pm 0.04	14.15 \pm 0.97	15.04 \pm 0.75	3
	Nanostructured	B2-13	15.17 \pm 0.93	13.39 \pm 0.48	15.09 \pm 0.7	-0.5
	Nano Ca(OH) ₂	B2-15	15.79 \pm 0.37	15.42 \pm 0.33	15.16 \pm 1.03	-4
	Nano SiO ₂	B2-17	15.86 \pm 1.26	15.67 \pm 0.71	15.92 \pm 0.04	0.4

Consolidating product		Specimen	Ra (Δ %)		
			After treatment	After ageing test	Δ (%)
Blank specimen		B2-1	/	/	/
Dry 40% RH	Ethyl silicate	B2-5	-13	-4	9
	Nanostructured	B2-7	-18	-0.4	17.6
	Nano SiO ₂	B2-9	-2	-7	-5
Very humid 84-95% RH	Ethyl silicate	B2-11	-3	3	6
	Nanostructured	B2-13	-12	-0.5	11.5
	Nano Ca(OH) ₂	B2-15	-2	-4	-2
	Nano SiO ₂	B2-17	-1	0.4	0.6

Consolidating product		Specimen	Rz (μm)			
			Before	After treatment	After ageing test	Δ (%)
Blank specimen		B2-1	52.77 \pm 3.1	/	52.91 \pm 1.84	0.30
Dry 40% RH	Ethyl silicate	B2-5	57.68 \pm 3.21	50.86 \pm 0.75	54.95 \pm 2.12	-5
	Nanostructured	B2-7	50.82 \pm 0.75	42.15 \pm 3.11	50.64 \pm 0.18	-0.3
	Nano SiO ₂	B2-9	51.31 \pm 0.21	50.80 \pm 0.84	50.45 \pm 0.85	-2
Very humid 84-95% RH	Ethyl silicate	B2-11	52.18 \pm 1.14	49.10 \pm 2.56	54.80 \pm 2.73	5
	Nanostructured	B2-13	55.28 \pm 2.7	47.84 \pm 2	54.87 \pm 2.31	-1
	Nano Ca(OH) ₂	B2-15	58.81 \pm 1.06	57.88 \pm 1.41	56.11 \pm 2.72	-5
	Nano SiO ₂	B2-17	57.36 \pm 4	55.72 \pm 1.93	56.09 \pm 0.2	-2

Consolidating product		Specimen	Rz (Δ %)		
			After treatment	After ageing test	Δ (%)
Blank specimen		B2-1	/	/	/
Dry 40% RH	Ethyl silicate	B2-5	-12	-5	7
	Nanostructured	B2-7	-17	-0.3	16.7
	Nano SiO ₂	B2-9	-1	-2	-1
Very humid 84-95% RH	Ethyl silicate	B2-11	-6	5	11
	Nanostructured	B2-13	-13	-1	12
	Nano Ca(OH) ₂	B2-15	-2	-5	-3
	Nano SiO ₂	B2-17	-3	-2	1

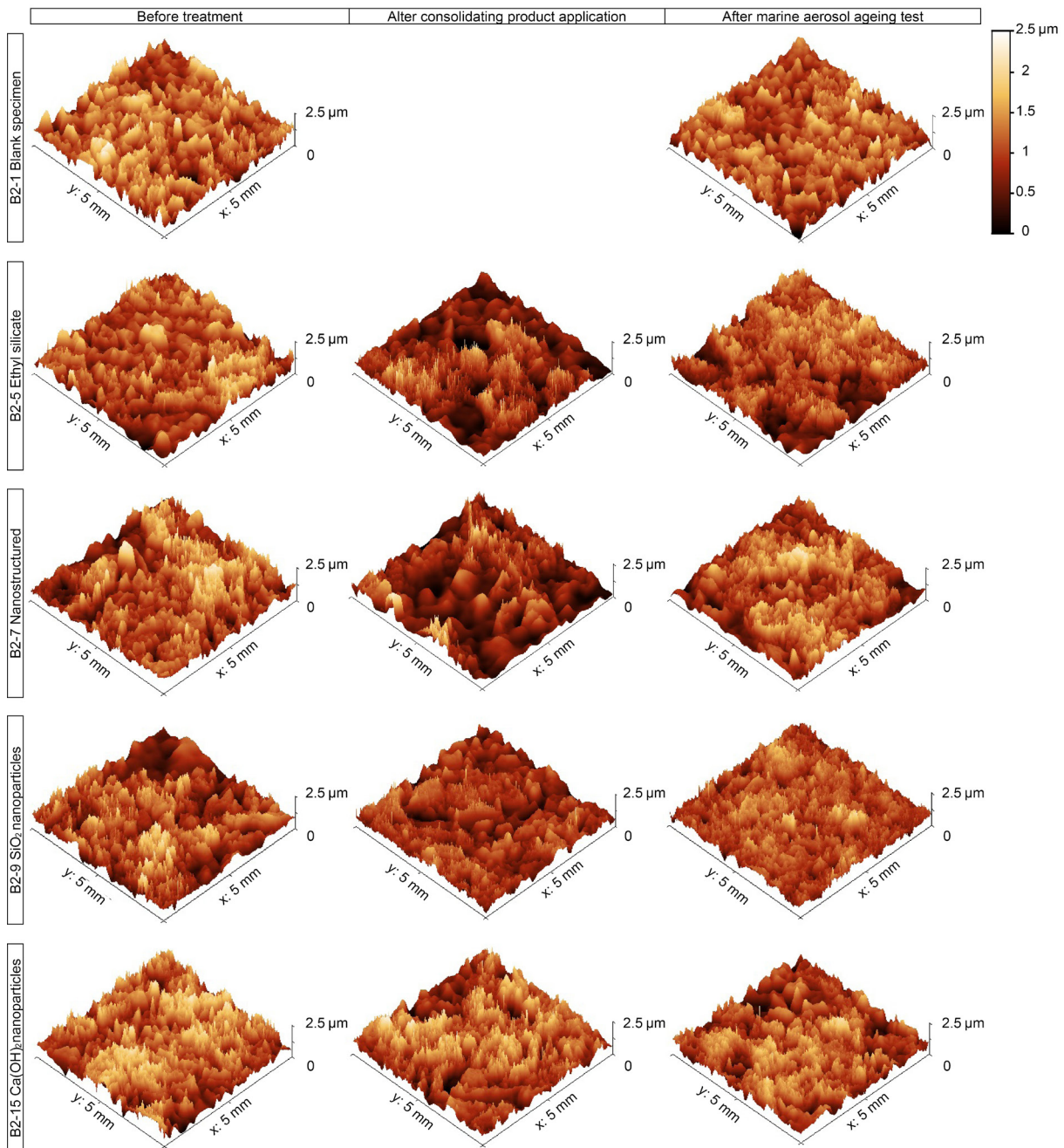


Figure 90. Surface roughness 3D height maps obtained under optical surface roughness (OSR) on the top surface of specimens before, after consolidating product application and after marine aerosol aging test.

In the specimens treated with the nanostructured product, the OSR values before and after the marine aerosol aging test are very close (R_a is 0.4% lower, while R_z is 0.3% lower). Figure 91 shows the OSR micro-detail images obtained on the blank and treated stone specimens. The transformation of the coating of samples treated with the ethyl silicate and nanostructured products can be observed as an alteration in to a white opaque layer (Fig. 91c and 91d).

The greatest roughness reductions are obtained in the specimens treated with SiO₂ in dry environment (7% in R_a and 2% in R_z). In the very humid environment, the reductions are very slight, very similar to the ones obtained before the treatment. In the micro-detail images of the specimen treated in very dry environment after the aging test (Fig. 91e), a reduction of surface porosity and a surface layer coating the grains of the substrate is observed.

In the specimens treated with nano Ca(OH)₂, even though just after consolidation the reduction of OSR parameters were lower than the ones produced by ethyl silicate and the nanostructured products and similar to the ones produced by SiO₂ nanoparticles, after the aging test, reductions were greater than the ones obtained with the previous products (4% in R_a and 5% in R_z). The formation of a superficial

layer is also observed (Fig. 91f). These changes could be given by the transformation of the metastable calcium carbonate polymorph (vaterite) into calcite (more stable polymorph) increasing the density of the product during this process, which is formed easier in highly humid environments, over 75% RH (López-Arce et al., 2013b).

The nanostructured product is the less stable, since after the aging test it loses all the gained effectivity in the reduction of surface roughness, especially in the dry environment (Fig. 90). The ethyl silicate product provides a low stability, since a great increase of roughness is also produced, when compared with the values just after consolidation, especially in the very humid environment. However, surface roughness values of the samples treated with the $\text{Ca}(\text{OH})_2$ and SiO_2 nanoparticles in dry environment decrease while these are almost the same in very humid environment.

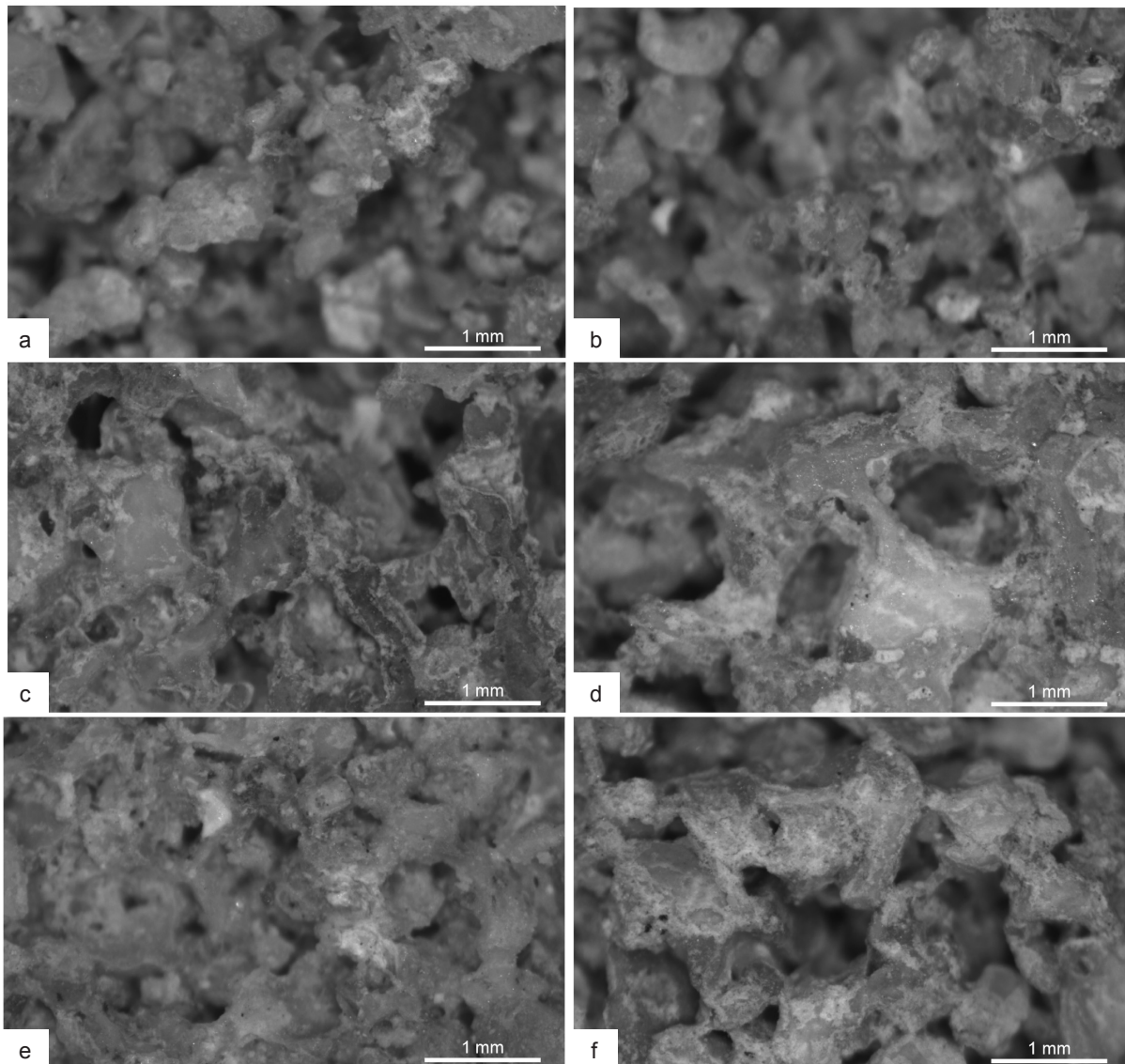


Figure 91. OSR microdetail images of the treated stone specimens after the marine aerosol aging test. a) and b) Surface of the blank specimen B2-1; c) Surface of the sample B2-5 treated with ethyl silicate; d) Surface of the sample B2-7 treated with the nanostructured product; e) Surface of the sample B2-9 treated with nano SiO_2 ; f) Surface of the sample B2-15 treated with nano $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

- Spectrophotometry

The results of the chromatic parameters determination on the treated surface of the stone specimens after the marine aerosol aging test are shown in Table 76 and Fig. 92. In the case of blank specimen, even if the chromatic parameters variations are very low and visually imperceptible ($\Delta E^*1.09$) (CNR-ICR, 1996; Benavente et al., 2003a; Delgado & Grossi, 2007), a slight grow in luminosity and brightness is observed ($\Delta L^* 0.98$ and Δ Brightness 0.71, respectively).

The specimens treated with ethyl silicate and the nanostructured products display a reduced total

color difference (ΔE^*) and luminosity after the aging test, showing a lower stability compared to the other products. In the specimens treated with nanoparticles, however, this difference keeps constant or slightly increased (Fig. 92a and 92b).

Table 76. Average variations (Δ) promoted on chromatic parameters (L^* , lightness; a^* position between red and green; b^* position between yellow and blue; C^* , Chroma; E^* , total color; YI, yellow index; WI, white index and brightness) on the stone specimens before treatment and after marine aerosol aging tests.

Consolidating product		Specimen	ΔL^*	Δa^*	Δb^*	ΔC^*	ΔE^*	YI (E313-73)	WI (E313-73)	Brightness (ISO)
Blank specimen		B2-1	0.98	-0.44	0.18	0.02	1.09	-0.32	-0.66	0.71
Dry 40% RH	Ethyl silicate	B2-5	-1.02	-0.58	-1.75	-1.83	2.11	-2.41	4.02	0.08
	Nanostructured	B2-7	-0.68	-0.27	-1.16	-1.18	1.37	-1.50	2.75	0.15
	Nano SiO ₂	B2-9	1.10	-0.51	-0.35	-0.50	1.26	-1.07	0.37	1.11
Very humid 84-95% RH	Ethyl silicate	B2-11	-0.37	-0.23	-2.56	-2.48	2.60	-3.79	5.08	1.00
	Nanostructured	B2-13	-6.23	0.13	-0.47	-0.39	6.25	1.99	1.82	-4.99
	Nano Ca(OH) ₂	B2-15	-4.33	-0.84	1.38	1.03	4.62	3.85	-1.29	-4.27
	Nano SiO ₂	B2-17	2.62	-0.28	-0.51	-0.57	2.69	-2.03	0.53	2.38

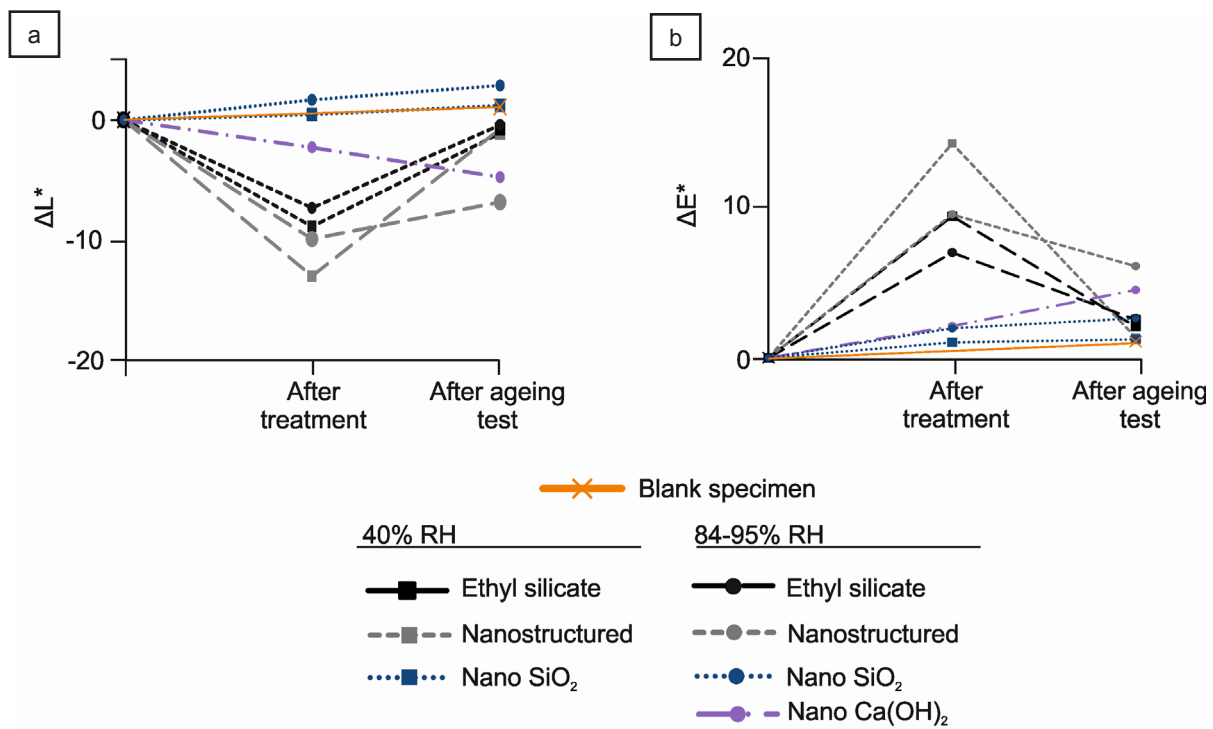


Figure 92. Comparison of luminosity (ΔL^*) and total color (ΔE^*) variations promoted on the stone specimens after one month of the application of different consolidating products and then after the marine aerosol aging test.

The chromatic parameters of the specimens treated with ethyl silicate suffer similar modifications, but are greater in the humid environment. However, these would not be noticeable, ΔE^* 2.11 in dry environment and ΔE^* 2.60 in humid environment, but are greater than in the blank specimen. In both cases a reduction in the luminosity is present, although very slight. A decrease in the yellow index (-2.41 and -3.79 respectively) and an increase of the white index (4.02 and 5.08 respectively) is produced in both dry and humid environments.

The specimens treated with the nanostructured product in dry environment, which have been observed fragmented and showed worse results in the mechanical behavior (internal and external), the chromatic variations produced just after consolidation are lost, so these are at the same level as in the blank specimens and the specimens before any treatment. This phenomenon may be caused by the loss of the gel coat due to its own damage. In the specimen treated in very humid environment, where a more homogeneous coat was generated, no fragmentation is present, the mechanical behavior is also better

and lower chromatic variations are present after the aging test, hence showing a more stable behavior. Nevertheless, the change in color is still perceptible and greater than the blank specimen (ΔE^* 6.25) (CNR-ICR, 1996; Benavente et al., 2003a; Delgado & Grossi, 2007).

The specimens treated with SiO_2 nanoparticles are the ones showing lower chromatic variations and greater stability after the changes previously produced just after consolidation which are closer to the blank specimen. Lower variations are observed in the specimen treated in dry environment, closer to the blank specimen, like the results obtained just after consolidation. Luminosity and ΔE^* increase slightly after the aging test, in contrast with the other products (Fig. 92a and 92b), although they are still visually unnoticeable.

The specimen treated with $\text{Ca}(\text{OH})_2$ nanoparticles, which just after consolidation showed low chromatic variations, presents ΔE^* 4.62 after the aging test. This value is greater than the one measured after one month of the product application. Furthermore, the typical increase of the white index and brightness values in the treated surface with this type of consolidating products also is lost after the aging test. This can be produced by the damage suffered by salt crystallization, generating a loss of the surface coat.

- Durability of consolidated stone

A compilation of the most remarkable results obtained from the characterization of the stone specimens consolidated with each product and subjected to the marine aerosol aging test to assess their durability is summarized as follows (Table 77):

Table 77. Compilation of the most remarkable results obtained from the characterization of the blank specimens and the specimens consolidated with each product subjected to the marine aerosol aging test.

Dry environment (40% H.R.)					
Technique or method	Blank specimen	Ethyl silicate	Nanostructured	Nano SiO_2	
Salt retention and weight loss	Retention: 9.97%	Retention: 0.67%	-	Retention: 5.90%	
	Weight loss: 0.51%	Weight loss: 0.12%		Weight loss: 0.63%	
	Efflorescences	No efflores.		Efflorescences	
Peeling test	Superficial decohesion	Decrease cohesion (+70%)	Increase cohesion (-62%)	Increase cohesion (-25%)	
Ultrasonic velocity	Decrease 12%	Decrease 3%	Decrease 4%	Decrease 18%	
Surface microhardness	Decrease 4%	Increase 71%	Increase 33%	Increase 31%	
Optical surface roughness (average Ra-Rz)	Increase 0.5%	Decrease 4.5%	Decrease 0.35%	Decrease 4.5%	
Spectrophotometry	$\Delta E^* = 1.09$	$\Delta E^* = 2.11$	$\Delta E^* = 1.37$	$\Delta E^* = 1.26$	
Very humid 84-95% RH					
Technique or method	Blank specimen	Ethyl silicate	Nanostructured	Nano SiO_2	Nano $\text{Ca}(\text{OH})_2$
Weight loss and salt retention	Retention: 9.97%	Retention: 0.99%	Retention: 0.51%	Retention: 6.18%	Retention: 3.05%
	Weight loss: 0.51%	Weight loss: 0.19%	Weight loss: 1.94%	Weight loss: 0.12%	Weight loss: 0.22%
	Efflorescences	No efflores.	Efflorescences	Efflorescences	Efflorescences
Peeling test	Superficial decohesion	Increase cohesion (-25%)	Increase cohesion (-2%)	Decrease cohesion (+7%)	Decrease cohesion (+62%)
Ultrasonic velocity	Decrease 12%	Decrease 2%	Decrease 1%	Decrease 5%	Decrease 9%
Surface microhardness	Decrease 4%	Increase 15%	Increase 90%	Increase 6%	Increase 10%
Optical surface roughness (average Ra-Rz)	Increase 0.5%	Increase 4%	Increase 0.25%	Decrease 0.8%	Decrease 4.5%
Spectrophotometry	$\Delta E^* = 1.09$	$\Delta E^* = 2.60$	$\Delta E^* = 6.25$	$\Delta E^* = 2.69$	$\Delta E^* = 4.62$

Blank specimens

The internal damage of blank specimens is inferred by the reduction of V_p due to salt crystallization produced during the aging test, which increases the porosity of the substrate. The greater internal damage than the surface damage may have been favored because of the fan. The material loss is limited, even though the salt retention by the substrate is high and efflorescences are produced. Regarding

surface damage, a slight increase in decohesion and roughness is observed while the microhardness decreases without producing any visually perceptible chromatic variations. Therefore, salt crystallization and surface efflorescences almost did not transform the substrate's surface which shows low damage. This may be by the high porosity of the substrate ($45\pm 2\%$) and the pore size distribution, since it contains only 16% of pores between 0.1 and 10 μm (the pore size where the stress caused by salt crystallization is concentrated) and a 82% of the pores higher than 10 μm that could act as drain without producing enough stress to cause damage (Benavente, 2011).

Ethyl silicate

The internal damage suffered by salt crystallization is lower, with less material loss when compared with the blank specimens. However, further damage is produced after the aging test, since the V_p decrease is higher than in the blank specimens with a greater mass loss produced in humid environment (the environment where consolidation was more effective). Surface roughness increases in the specimens consolidated in both environments due to salt crystallization in the pores of the consolidating product coat generated on the substrate surface. In the specimens consolidated in the very humid environment the consolidating product effectiveness is maintained, reducing the quantity of material released, while it increases in the case of the dry environment. In both environments there are no visually detectable chromatic variations.

Nanostructured product

The internal damage suffered by the treated specimens is lower than the produced in the blank specimens. Even if the mass loss is greater than in the blank specimens, the durability or effectiveness of the consolidating product is maintained in both environments. The surface roughness increases in the same manner as the ethyl silicate. This is possibly caused by the crystallization of salt in the coat layer produced by the consolidating product in the surface of the treated substrate. The chromatic parameters are on the same level as in the blank specimens in dry environment, while these remain even more stable in the case of the humid environment. There are no visually detectable chromatic variations in the dry environment however, in the humid environment higher visually detectable esthetical changes are produced.

SiO₂ nanoparticles

The specimens treated in the dry environment show a greater internal damage and mass loss than the specimens consolidated in humid environment. This difference may be produced because after consolidation in dry environment a greater reduction of substrate porosity with micropore generation was obtained. This pore sizes reduction could be the cause of the greater salt crystallization damage with higher amount of material loss than in the blank specimens. However, in the case of surface damage, while surface damage is decreased in dry environment it is higher in the case of humid environment. This may be favored by the adsorption and desorption capacity of the formed surface gel in humid environment where the turning to a lower RH can produce modifications in the silica gel caused by its dehydration.

Despite the alkoxysilane products and the SiO₂ nanoparticles generate silicate gel, its result is different. It could be because the "curing" type is different in the two products. In the case of the ethyl silicate and the nanostructures product, the "cure" of the product is produced by hydrolysis while, in the case of SiO₂ nanoparticles, it is produced by the evaporation of the solvent (water).

Ca(OH)₂ nanoparticles

Even though the internal damage suffered by the stone specimens consolidated with this product is slightly lower than the one produced in the blank specimens, the surface hardness is greater and the roughness is lower. However, the surface hardness values are reduced after the aging test regarding to the values obtained before the product application. Also, an increase in surface decohesion is produced, with greater amount of released product compared to the blank specimens. The decrease in the surface hardness and the increase in the released material after aging may be produced in first place because the effectiveness of the consolidating product was the mildest (also taking into account that is the product with the lowest concentration) and, in second place, due to the reduction of the pore sizes in

the substrate just after consolidation (Zornoza-Indart et al., 2016a) where salt crystallization may have produced greater damage due to its smaller size (Benavente, 2011).

4.4.4. Conclusions

The damage produced to calcarenite stones by salt crystallization, caused during marine aerosol aging tests, is not inhibited by the application of different consolidating products. However, even though this damage still takes place, it is slowed down due to the increase of mechanical properties reached just after consolidation. A decrease of total porosity, increase of internal and surface mechanical properties and surface cohesion is produced, enhancing so the treated substrates durability.

The relative humidity (RH) of the consolidation environment ($40\pm 2\%$ RH in the case of dry environment and $84-95\pm 2\%$ RH in the case of very humid environment) affects the physical properties and therefore the durability of the treated substrates.

Regarding to internal damage (measured by ultrasonic velocity), the nanostructured product is able to reduce it, especially when this is applied in a humid environment; whereas ethyl silicate reduces this damage by four times compared to the blank specimens when is applied in both dry and humid environments. SiO_2 nanoparticles product reduces internal damage by half regarding to the blank specimens when this is applied in humid environment; in dry environment, this damage is higher than the produced in the blank specimens, so its application is not advisable under these dry conditions. Samples treated with the $\text{Ca}(\text{OH})_2$ nanoparticles product show a similar internal damage than the blank specimens, meaning that its application produces a negligible increase in the stone internal durability.

Regarding to surface damage, the ethyl silicate product results inadequate when this is applied in a dry environment because it increases the released material; however, good consolidation results are obtained in the samples treated in a humid environment. In both environments the nanostructured product reduces the released material on the surface; however, is the only product that generates visually perceptible chromatic changes in humid environment, resulting unsuitable according to conservation criteria when this is applied under high humidity. SiO_2 nanoparticles product only decreases surface damage when this is applied in a dry environment, since it results inadequate in humid environment. $\text{Ca}(\text{OH})_2$ nanoparticles product has an unsuitable surface consolidation effect because more material is released than in the blank specimens.

Regarding the consolidating product stability inside the samples, ethyl silicate and nanostructure products are both stable, especially when these are applied in dry environments. However, due to the coating generated on the surface of the substrates (even though the surface strength is maintained) roughness parameters increase because this is altered by salt crystallization on it. SiO_2 nanoparticles are the most unstable product in this sense, since the product based on $\text{Ca}(\text{OH})_2$ nanoparticles, even with low effectiveness, is still stable.

With the ethyl silicate and nanostructured products, the variations produced after the aging test are caused by the damage of the consolidating coat layer formed over the substrate surfaces. In the products based on colloidal nanoparticles ($\text{Ca}(\text{OH})_2$ and (SiO_2)), the changes in the physical properties may be produced by the reduction of the pores sizes in the substrate and the increase of stress caused by salt crystallization.

Therefore, the optimal consolidating product has to be chosen taking into account the characteristics of the substrate (i.e. composition, porosity, location of the damage and internal or surface conservation needs), the possibility of creating certain building environmental conditions (through tarpaulins and introducing humidifiers or driers in the scaffold shelves) or choosing the suitable time of the year to perform the consolidation treatments, the budget of the restoration project and, the consolidation effect and the increase of durability achieved with each product to determine whether is worthwhile or not to carry out the consolidation treatment.

In spite of the advantages in analytical precision provided by sophisticated tools for materials characterization, for a better understanding of stone consolidation or weathering process, sometimes simple non-destructive tests that can be carried out on-site like ultrasonic velocity or surface microhardness, and procedures such as the peeling test or accelerated aging tests that can be performed by conservators, allow to assess a global efficacy of consolidating products and the durability of stone building materials.



5. GENERAL CONCLUSIONS

Ruinas de la antigua ciudad de Gerasa en Jerash, Jordania.
[Alexander Tkach]©123RF.com

The following conclusions can be drawn from the results obtained in each one of the pursued objectives:

1. Literature review on traditional and new nanoparticle based consolidating products and economic benefits of architectural and archaeological restoration projects:

The Cultural Heritage in addition of supposing a significant sociocultural legacy, is currently one of the most important assets in the industry related to the field of cultural tourism, with a significant economic value. The study carried out in this research, based on numerous examples of good restoration projects and the exploitation of architectural and archaeological heritage through active cultural programs, demonstrates on the one hand, the interest of society in Cultural Heritage and, on the other hand, that is possible to generate the economic benefits necessary to reach an economically viable conservation of Cultural Heritage.

Due to the passage of time and the exposure to different weathering processes, nowadays the Cultural Heritage conservation becomes necessary for its future continuation. For this reason, research on more effective, and stable with the passing of time, new conservation treatments, is currently one of the most important fields in Cultural Heritage conservation science. In the search of new products to solve the drawbacks caused by traditional ones, the application of inorganic nanoparticles in heritage conservation has generated novelty treatments, especially in the conservation of construction materials (mortars, building and ornamental stone, wall paintings or ceramics). Cleaning agents, biocides, consolidating products and hydro-repellents, compounds for extracting salts or to generate self-cleaning surfaces, are nowadays an innovative research field worldwide. In the development of consolidating products applied to stone materials, the application of nanotechnology has allowed developing new products by the addition of colloidal nanoparticles to alkoxysilanes products to create nanostructured materials, the development of inorganic products acting both, as sulfates removal and consolidants or creating products based on nanoparticles like calcium hydroxide ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), magnesium hydroxide ($\text{Mg}(\text{OH})_2$) or silica (SiO_2), sold as totally compatible with substrate with the same composition. However, the real application of these new products based on nanoparticles is still scarce among restorers. There are still non-solved key aspects related to the implication of the application method in the effectiveness of the consolidation, the achieved result depending on the relative humidity (RH) environmental conditions, their consolidation efficacy compared to the results obtained by the use of traditional products (mainly alkoxysilanes and acrylic resins), their durability subjected to aggressive environments and their behavior and interactions with soluble salts.

2. Assessment of conservation state of stone and ceramic materials and consolidation effects of consolidating products by means of portable non-destructive analytical techniques (NDT):

In spite of the advantages in analytical precision provided by sophisticated tools for materials characterization, for a better understanding of stone consolidation or weathering processes, sometimes non-destructive tests (NDT) that can be carried out on-site to study the physical properties like ultrasonic velocity or surface micro-hardness, and procedures such as the peeling test and the study of the changes in the hydric behavior or, accelerated ageing tests can be performed by conservators, allowing assessing a global efficacy of consolidating products and the durability of stone building materials. Also, in addition to allowing direct analysis by minimizing handling and avoiding sampling, another important advantage of using NDT is the possibility of characterizing the same specimens, in the lab or the same surface areas on site, after ageing or in a long term tests. Between the most innovative NDT applied to the study of the Cultural Heritage stone and ceramic materials in the laboratory (Computed tomography (CT-Scan) and Nuclear Magnetic Resonance (NMR)), the results of both techniques show the internal structure of the samples, being powerful NDT for the study of changes in the pore system modifications, as well as to analyze non-visible internal damage and measure weathering of the samples. CT-Scan reconstructions allow the study of the surface and the internal structure of the samples while slice image analyses provide information about location of porosity, pore size distribution, tortuosity of the pore network and the appearance of internal fissures and fractures. NMR analysis allows obtaining relaxometry curves that are related to the size, shape and surface-to-volume ratio of the pores, while Magnetic resonance imaging (MRI) allows visualizing sections of the samples fully saturated with water showing their internal structure.

3. Implications of the type of application method on the effectiveness of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ nanoparticles applied as a consolidating product to decayed dolostone:

One of the most important aspects to take into account in the effectiveness of a consolidation treatment is the application method used to consolidate the stone, because it determines the amount of absorbed product, the depth of penetration through the porous network and the formation of surface layers. In the areas where the product does not penetrate the consolidating product would not produce any petrophysical change on the stone substrate. This difference between the consolidated areas (smaller areas where the porous system has been modified) and the rest of the areas where the consolidating product has not penetrated (larger areas where the pore network has not been modified and the water behavior of the substrate has not changed) produces differential weathering leading further deterioration due to the different behavior between both areas, causing the accumulation of moisture and soluble salts at their interface. So, the application method also has long-term consequences for the durability of the treated substrates.

The total immersion method is the most effective entailing greater product penetration, even in the central part of cubic stone specimens (5 cm sides), without surface accumulations. However, a good conservation state of the stone surface to be treated is needed to avoid damaging the altered substrate superficial layers by the immersion of the samples in the consolidating product. In addition, although it is a method that can be easily performed in the laboratory, is complex to apply it in architectural heritage on-site. Based on the literature and in the obtained results, the application of the consolidating products by capillarity was chosen for the laboratory tests due to a greater penetration of the product and a more homogeneous distribution without forming surface layers compared to the spray or brush application methods. These latter methods, the most commonly used on-site, are the less effective, due to the lower degree of penetration depth, causing minor petrophysical changes, in which lesser quantity of product can be applied to avoid the saturation of the surface. The application by brush shows better results, allowing a greater penetration and less accumulation of the product on the stone surface, and hence, causing less chromatic changes.

However, the selection of the type of application method depends on the type of stone and porosity which determines the absorptive capacity, the displayed decay (internal or superficial) that requests the conservation needs and how long the consolidating product should be, together with the type of structure to be treated (ashlars, masonry, sculptures, decoration artifacts, archaeological objects, etc.) which determines the possibilities of choosing one or another method. Previous test should always be performed in the lab in order to choose the most appropriate application method to consolidate a specific type of stone.

4. Influence of relative humidity (RH) and CO_2 concentration on the stone consolidation effect and durability of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ and SiO_2 nanoparticles and alkoxysilanes based products:

Results show significant differences in the dolostone, limestone and sandstone consolidation effect and in the changes produced in their physical properties after using alkoxysilane products (ethyl silicates) or products based in nanoparticles, where the RH of the consolidation environment (dry, medium or very humid) affects the final physical properties and therefore the durability of the treated substrates in all cases.

- $\text{Ca}(\text{OH})_2$ nanoparticles: Better results are obtained in a high RH environment, preventing the product accumulation on the surface, avoiding color changes and, promoting greater increases of the internal cohesion and surface characteristics, favoring major changes in the pore network by the generation of micropores that accelerate water absorption rates. This is explained by a greater depth of penetration depth of the nanoparticles product, faster product's evaporation rate, the total carbonation and due to the transformation from nanoscale to micron scale within the pore system. Carbonation process and the improvement of petrophysical properties seem to be stopped or slowed down when the stone samples are consolidated in dry environments, whereas these processes keep going or are speeded up in a longer term when the samples are consolidated in humid environments. Besides, a high humidity environment together with the CO_2 and ethanol released by an artificially created yeast fermentation system favor and accelerate the carbonation process of colloidal $\text{Ca}(\text{OH})_2$ nanoparticles dispersed in 2-propanol achieving 100% CaCO_3 yield (aragonite and calcite) after 28 days. The formation of calcium alkoxides ($(\text{Ca}(\text{OR})_2)$) due to the reaction of ethanol and 2-propanol with $\text{Ca}(\text{OH})_2$ particles and the

hydrolysis of these alkoxides in a humid environment speeds up this carbonation process, increasing the CaCO_3 yield.

So, the influence of the RH and CO_2 concentration during the first stage of consolidation is a key factor for the transformation of Ca(OH)_2 nanoparticles into CaCO_3 and for the improvement of petrophysical properties of the treated limestones, sandstones or dolostones. Besides the environmental conditions, the porosity and the pore size distribution (PSD) of the treated substrates has to be taken into account. A higher open and more connected porosity improves the access of CO_2 and H_2O to the interior of the stone, and therefore eases the carbonation process. In the case of the PSD, depending on the size of the initial nanoparticles and the final formed crystals, related to the environmental conditions during the crystallization process, the filling of different pore sizes can be better or worse, increasing or decreasing the consolidating/cementing efficacy of the nanoparticles.

- *SiO₂ nanoparticles*: The consolidating efficacy and physical variations are generally greater in dry environmental conditions, giving rise to lesser chromatic changes, in no case visually perceptible and, preventing the appearance of fissures in areas where the product is accumulated. This may be due to the adsorption and desorption capacity of the formed gel, producing lesser contractions and chromatic changes compared to high humid environments.

- *Ethyl silicates*: The greatest difference regarding to the application of this consolidating product in dry-medium or humid environmental conditions lies in the morphology and texture of the covering layer generated on the surface of the stone substrates. A more homogenous, stable and less fractured layer of consolidating product is produced in the in the dry environment. However, the chromatic changes are visually perceptible in all the environments.

- *Nanostructured product*: This product (composed by a polymeric precursor (silica oligomer: Wacker® Tes 40 WN) with the addition of a surfactant (n-octilamine), to prevent cracking of the formed gel) shows a better improvement of internal and superficial mechanical properties, a larger filling of pores, as well as lesser aesthetical changes (although visually perceptible) with the generation of a homogeneous covering without fractures in the very humid consolidation environment.

5. Evaluation of changes produced in the physical properties of architectural and archaeological stone treated substrates by the application of different consolidating products:

By comparison of all results obtained from the application of the consolidating products, a very different performance can be obtained in the physical properties (hydic behavior, pore system, surface texture and aesthetical characteristics) of the substrates, depending on the type of applied product:

- *Acrylic resin*: Applied to chert samples, shows a very low consolidating effect and very high chromatic changes. It produces lesser hydic changes compared to other products, although the amount of absorbed water is also reduced and the capillary absorption and desorption rates are slowed down after treatment. However, the solvents used in this type of product are not usually miscible with water so, its use on-site is not suitable for samples containing water or moisture.

- *Ethyl silicate*: Applied to sandstones (biocalcarenes) and chert samples, shows a very high consolidating action efficacy, but it produces visible chromatic changes and significantly modifies the hydic behavior of the samples, i.e. increases water vapor absorption, decreases the amount of absorbed capillary water and slows down capillary absorption and desorption rates, due to the formation of a superficial film that occludes the pores and remains temporally hydrophobic conditioning the performance of further water based treatments. Besides, cracks and fractures are generated on the surface coating.

- *Nanostructured product*: Applied to sandstones (biocalcarenes) samples, avoids the fragmentation of the silica gel by the formation of a homogenous and crack free consolidant layer. It has a high consolidation action efficacy, improving the internal and superficial mechanical properties of the treated samples. However, it produces visual aesthetic changes and also keeps a hydrophobic character in a long term, modifying the hydic behavior, drastically dropping the amount of absorbed water and the absorption and desorption rates but increasing the water retention a longer period of time.

- *SiO₂ nanoparticles*: Applied to sandstones (biocalcarenes) and chert samples, show a very high consolidating action efficacy and chromatic changes are scarce (although visually perceptible). They can be applied in substrates containing water and allows further application of water based treatments, like cleaning or volumetric re-integrations. These nanoparticles penetrate into the stone, fill the pores and create micropores inside the pore system of the substrate.

- Ca(OH)_2 nanoparticles: Applied to dolostone, limestone and sandstones (biocalcarenes), have lower consolidating efficacy, both superficial and internal, since smaller changes in the physical properties of the substrates are produced compared to the other products. These nanoparticles modify the hydric behavior by the generation of micropores in the pore network of the substrate. The product does not produce the formation of a covering layer over the substrates that could block the pores, masking the surface or modifying their chromatic parameters. In spite of the product concentrated at 25 g/l promotes greater changes on the substrates, these changes are not proportional (5 times) compared to the results obtained with the less concentrated product (5 g/l).

6. Aging of the studied consolidating products to evaluate if these slow down damage of the stone treated substrates increasing their durability under aggressive environmental conditions:

Results show that weathering caused by several ageing tests (light stability, wetting-drying cycles, marine aerosol and salt crystallization) in limestones, sandstones (biocalcarenes) and chert samples is not inhibited by the application of these consolidating products. However, the damage slows down due to the enhancement of the mechanical properties achieved just after the application of the treatments. The final physical properties of the stone substrates depend on the environmental conditions, the application and phase transformations with consequences in the durability of the treated substrates, even producing unsuitable results that generate higher damage than the observed in stone blank specimens.

- *Light stability and wetting-drying cycles:* The acrylic resin is the less stable product with the lowest consolidating efficiency and inappropriate chromatic changes after wetting-drying cycles. The ethyl silicate, even though the consolidation efficacy is kept after aging, being more stable than the resin, also suffers chromatic modifications and produces significant changes in the hydric behavior of the treated stones. SiO_2 nanoparticles based product is the most stable, remaining effective after the accelerated aging tests, producing low color changes despite the modifications in the hydric behavior of the treated samples.

- *Marine aerosol and salt crystallization:* With the ethyl silicate and nanostructured products, the variations produced after the ageing tests are caused by the damage of the consolidating coat layer formed over the stone substrate surfaces. In the products based on colloidal nanoparticles (Ca(OH)_2 and SiO_2), the changes in the physical properties may be produced by the reduction of the pores sizes in the substrate and the consequent increase of stress caused by salt crystallization. Also, the results show that the hydrophobicity of the ethyl silicate products and the changes produced in the stone pore network act as a barrier, not allowing the evaporation and capillarity flow of the saline solution, generating an accumulation of the soluble salts behind the area where the consolidating product has penetrated and causing a higher damage on the stone and, eventually causing their breaking. The samples treated with Ca(OH)_2 show a similar weathering to that observed in the non-treated samples without salt accumulation or differential weathering between consolidated and non-consolidated areas.

7. Applicable results for conservators and restorers and inexpensive and reliable methods that can be easily applied in the laboratory and on site:

The four tested consolidating products, together with an acrylic resin, applied to architectural dolostone, limestone, sandstone samples and archaeological chert samples provided positive and negative aspects which are reflected in the modifications caused in their physical and aesthetic properties, having to choose one or another product depending on the characteristics of the treated sample, highlighting: (i) composition of the substrate (which can determine the conservation state); (ii) chemical and physical compatibility between applied product and substrate; (iii) superficial or internal damage which determine the conservation needs; (iv) environmental conditions of exposure or the possibility of creating artificial environmental conditions (through tarpaulins and introducing humidifiers or desiccators in the scaffold shelves) or choosing the suitable time of the year to perform the consolidation treatments; (v) need of further treatments, especially those based on water; (vi) the budget of the restoration project; (vii) the consolidation effect and the increase of durability achieved with each product to determine whether is worthwhile or not to carry out the consolidation treatment and, (viii) future of the treated object, such as exposition, storage or conservation on site.

This research shows the importance of controlling the environmental conditions during the phase transformations of the products based on colloidal inorganic nanoparticles used as cementing materials

and during their application as a consolidating product, both in laboratory and in the field. A simple, inexpensive and reliable method that can be easily applied in the laboratory and on-site, based on water and a yeast–sugar solution to create a microclimate saturated on high humidity, CO₂ and ethanol released to speed up carbonation of Ca(OH)₂ nanoparticles, is presented to improve the mechanical properties of decayed limestones frequently used in archaeological and architectural heritage. Also, the easily artificial creation on-site of a high relative humidity (RH) environment demonstrates that is feasible to create certain RH environmental conditions (through plastics covers, tarpaulins, water containers or introducing humidifiers or desiccators inside scaffold shelves) on-site. This is important in order to use the best environmental RH conditions for obtaining better consolidation results depending on the characteristics of the selected products and decayed stone samples.

BIBLIOGRAFÍA

- Abdelsalam, M. E., Bartlett, P. N., Kelf, T., & Baumberg, J. (2005). Wetting of Regularly Structured Gold Surfaces. *Langmuir*, 21, 1753-1757.
- AENOR. (1999). UNE-EN 12370: 1999. Natural stone test methods. Determination of resistance to salt crystallization. Madrid, Spain.
- AENOR. (2002a). UNE-EN 12371:2002. Natural stone test methods. Determination of frost resistance. Madrid, Spain.
- AENOR. (2002b). UNE-EN 13755:2002. Métodos de ensayo para piedra natural. Determinación de la absorción de agua a presión atmosférica. Madrid, Spain.
- AENOR. (2003). UNE-EN 14066:2003. Natural stone test methods - Determination of resistance to ageing by thermal shock. Madrid, Spain.
- AENOR. (2004). UNE-EN 14147:2004. Natural stone test methods. Determination of resistance to ageing by salt mist Madrid, Spain.
- AENOR. (2005). UNE-EN 14579:2005. Natural stone test methods. Determination of sound speed propagation. Madrid, Spain.
- AENOR. (2007). UNE-EN 1936:2007. Natural stone test methods. Determination of real density and apparent density, and of total and open porosity. Madrid, Spain.
- AENOR. (2010). UNE-EN 15801:2010. Conservation of cultural property- Test methods- Determination of water absorption by capillarity. Madrid, Spain.
- AENOR. (2011). UNE-EN 1588:2011. Conservación del patrimonio cultural. Métodos de ensayo. Medición del color de superficies. Madrid, Spain.
- Afsharpour, M., & Hadadi, M. (2014). Titanium dioxide thin film: Environmental control for preservation of paper-art-works. *Journal of Cultural Heritage*, 15(5), 569-574.
- Agencia EFE. (13 Enero 2015). Aumenta un 50% las visitas a museos estatales en 2014. *El Mundo*.
- Agencia EFE. (18 Junio 2015). El Sistema Atapuerca ha generado 92 millones de euros en Burgos en cinco años. *El Periódico*.
- Aidico. (2014). Determinación de la densidad aparente y porosidad abierta UNE-EN 1936:2007, Report 142208.
- Akhavan, O. (2009). Lasting antibacterial activities of Ag-TiO₂/Ag/a-TiO₂ nanocomposite thin film photocatalysts under solar light irradiation. *J Colloid Interface Sci*, 336(1), 117-124.
- Algozzini, G., Doménech, M. T., Roig, J. L., Rizzo, G., & Ercoli, L. (2004). *Estudio comparativo de tratamientos de consolidación. Aplicación a rocas calcareníticas y calizas*. Paper presented at the XV Congreso de Conservación y restauración de Bienes Culturales, Murcia, Spain.
- Alonso-Zarza, A. M. (1996). Tipos y causas de la degradación. In F. Mingarro (Ed.), *Degradación y conservación del patrimonio arquitectónico* (pp. 413-418). Madrid: Editorial Complutense, S.A.
- Alonso, J., & Fernández, J. M. (2013). Activos culturales y desarrollo sostenible: la importancia económica del Patrimonio Cultural. *Política y Sociedad*, 50(3), 1133-1147.
- Altares, G. (18 de junio de 2015). Mutilar el pasado de un país para destruir su futuro. *El País*.
- Álvarez, A. (2005). La contribución del turismo al desarrollo integral de las sociedades receptoras. Aspectos teórico-metodológicos. *Política y Sociedad*, 42(1), 57-84.
- Ambrosi, M., Dei, L., Giorgi, R., Neto, C., & Baglioni, P. (2001). Colloidal Particles of Ca(OH)₂: Properties and Applications to Restoration of Frescoes. *Langmuir*, 17(14), 4251-4255.
- Angeli, M., Hébert, R., Menéndez, B., David, C., & Bigas, J. P. (2010). Influence of temperature and salt concentration on the salt weathering of a sedimentary stone with sodium sulphate. *Engineering Geology*, 115(3-4), 193-199.
- Antón., J. (7 de septiembre de 2014). La arqueología como daño colateral. *El País*.

- Aoki, H., & Matsukura, Y. (2007). A new technique for non-destructive field measurement of rock-surface strength: an application of the Equotip hardness tester to weathering studies. *Earth Surface Processes and Landforms*, 32, 1759-1769.
- Arizzi, A., Gomez-Villalba, L. S., Lopez-Arce, P., Cultrone, G., & Fort, R. (2015). Lime mortar consolidation with nanostructured calcium hydroxide dispersions: the efficacy of different consolidating products for heritage conservation. *European Journal of Mineralogy*, 27(3), 311-323.
- Ashurst, J., & Dimes, F. G. (1990). The cleaning and treatment of limestone by the lime method. In Butterworth-Heinemann (Ed.), *Conservation of Building and Decorative Stone* (Vol. Vol. 2, pp. 169–184): Pennsylvania State University.
- ASTM. (1993). E313-73. Practice for calculating yellowness and whiteness indices from instrumentally measured color coordinates E313-73. Conshohocken, PA.: ASTM International.
- ASTM. (2006). A956-12. Standard Test Method for Leeb Hardness Testing of Steel Products. West Conshohocken, PA: ASTM International.
- Baglioni, P., Carretti, E., & Chelazzi, D. (2015b). Nanomaterials in art conservation. *Nature Nanotechnology*, 10.
- Baglioni, P., Chelazzi, D., & Giorgi, R. (2015a). *Nanotechnologies in the Conservation of Cultural Heritage. A compendium of materials and techniques*: Springer.
- Baglioni, P., & Giorgi, R. (2006). Soft and hard nanomaterials for restoration and conservation of cultural heritage. *Soft Matter*, 2(4), 293-303.
- Baglioni, P., Giorgi, R., & Dei, L. (2009). Soft condensed matter for the conservation of cultural heritage. *Comptes Rendus Chimie*, 12(1-2), 61-69.
- Barajas, M., Bosch, P., Malvaéz, C., Barragán, C., & Lima, E. (2010). Stabilization of the Tlaltecuhli monolith pigments. *Journal of Archaeological Science*, 37(11), 2881-2886.
- Barber, D. J., & Freestone, I. C. (1990). An investigation of the origin of the color of the Lycurgus cup by analytical transmission electron microscopy. *Archaeometry*, 32, 33-45
- BASF. (2001). Ficha de información técnica Tegovakon® V100.
- Battista, G., & Munafò, P. (2015). Preservation of Historical Stone Surfaces by TiO₂ Nanocoatings. *Coatings*, 5(2), 222-231.
- Becerra, J. (2015). Estudio comparativo entre consolidación por carbonatación bacteriana y nanopartículas de hidróxido de calcio en materiales pétreos. *Ciencias de la Universidad Pablo de Olavide*.
- Beck, C. W., Smart, C. J., & Ossenkop, D. J. (1989). Residues and linnings in ancient Mediterranean transport amphoras. *Archaeological Chemistry*, 220, 369–380.
- Bedate, A., Herrero, L. C., & Sanz, J. Á. (2004). Economic valuation of the cultural heritage: application to four case studies in Spain. *Journal of Cultural Heritage*, 5(1), 101-111.
- Beltran, E., & Rojas, M. (1996). Diversified Funding Methods in Mexican Archaeology. *Annals of Tourism Research*, 23(2).
- Bell, F. G. (1993). Durability of carbonate rock as building stone with comments on its preservation. *Environmental Geology*, 21(4), 187-200.
- Bell, F. G. (2000). *Engineering Properties of Soils and Rocks* (Blackwell Ed. 4^a ed.). Oxford: Blackwell.
- Benavente, D. (2006). Propiedades físicas y utilización de rocas ornamentales. In M. Á. G. d. C. y. J. C. Cañaveras (Ed.), *Utilización de rocas y minerales industriales* (pp. 123-153). Alicante: Universidad de Alicante.
- Benavente, D. (2011). Why Pore Size Is Important in the Deterioration of Porous Stones Used in the Built Heritage. *Revista de la sociedad española de mineralogía*, 15, 41-42.
- Benavente, D., Cueto, N., Martínez-Martínez, J., García del Cura, M. A., & Cañaveras, J. C. (2007b). The influence of petrophysical properties on the salt weathering of porous building rocks. *Environmental Geology*, 52(2), 215-224.
- Benavente, D., del Cura, M. A. G., amp, x, Garcí, amp, . . . Ordóñez, S. (2004b). Role of pore structure in salt crystallisation in unsaturated porous stone. *Journal of Crystal Growth*, 260(3–4), 532-544.

- Benavente, D., García del Cura, M. A., Fort, R., & Ordóñez, S. (2004). Durability estimation of porous building stones from pore structure and strength. *Engineering Geology*, 74(1–2), 113-127.
- Benavente, D., García del Cura, M. A., & Ordóñez, S. (2003b). Salt influence on evaporation from porous building rocks. *Construction and Building Materials*, 17(2), 113-122.
- Benavente, D., Linares-Fernández, L., Cultrone, G., & Sebastián, E. (2006b). Influence of Microstructure on The Resistance to Salt Crystallisation Damage in Brick. *Materials and Structures*, 39(1), 105-113.
- Benavente, D., Martínez-Martínez, J., Cueto, N., & García-del-Cura, M. A. (2007). Salt weathering in dual-porosity building dolostones. *Engineering Geology*, 94(3–4), 215-226.
- Benavente, D., Martínez-Verdu, F., Bernabeu, A., Viqueira, V., Fort, R., García del Cura, M. A., . . . Ordóñez, S. (2003a). Influence of surface roughness on color changes in building stones. *Color Research & Application*, 28(5), 343-351.
- Berger, G. W., Pérez-González, A., Carbonell, E., Arsuaga, J. L., Bermúdez de Castro, J. M., & Ku, T. L. (2008). Luminescence chronology of cave sediments at the Atapuerca paleoanthropological site, Spain. *Journal of Human Evolution*, 55(2), 300-311.
- Bertral, A., & Font, B. (2008). Conservación-restauración de la industria lítica en sílex y corneana del yacimiento del Pleistoceno Medio Catalán de La Cansaladeta. *Unicum. Revista de la Escuela Superior de Conservación y Restauración de Bienes Culturales de Cataluña*, 7.
- Binda, L., & Baronio, G. (1997). *Aging tests and measurement of the long term decay of masonry surface treatments*. Paper presented at the IV Int. Symp. on the Conservation of Monuments in the Mediterranean Basin, Rhodes, Greece.
- Bionus, J., Baklouti, N., Tanfous, A., Bouteraa, K., Rammah, M., & Zouari, A. (2000). *IFRIQIYA. Trece siglos de arte y arquitectura en Túnez* (Electa Ed.). Déméter, Túnez: Museo Sin Fronteras.
- Bjarnason, T. A., & Mitchell, J. R. (2010). AnalyzeNLS: Magnetic resonance multiexponential decay image analysis. *Journal of Magnetic Resonance*, 206, 200–204.
- Björnström, J., Martinelli, A., Matic, A., Börjesson, L., & Panas, I. (2004). Accelerating effects of colloidal nano-silica for beneficial calcium–silicate–hydrate formation in cement. *Chemical Physics Letters*, 392(1–3), 242-248.
- Bläuer, C., & Häfner, K. (1996). *Desalting a wall painting after application of silicic acid ester*. Paper presented at the 7Es JOURNEES D'ETUDES DE LA SFIIC, Poitiers, France.
- Bonini, M., Lenz, S., Giorgi, R., & Baglioni, P. (2007). Nanomagnetic Sponges for the Cleaning of Works of Art. *Langmuir*, 23(17), 8681-8685.
- Borsoi, G., Lubelli, B., van Hees, R., Veiga, R., & Silva, A. S. (2016a). Understanding the transport of nanolime consolidants within Maastricht limestone. *Journal of Cultural Heritage*, 18, 242-249.
- Borsoi, G., Lubelli, B., van Hees, R., Veiga, R., Silva, A. S., Colla, L., . . . Tomasin, P. (2016b). Effect of solvent on nanolime transport within limestone: How to improve in-depth deposition. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 497, 171-181.
- Borsoi, G., Tavares, M., Veiga, M. d. R., & Silva, A. S. (2012). Microstructural and physical-mechanical analyses of the performance of nanostructured and other compatible consolidation products for historical renders. *Materials and technology*, 46(3), 223–226.
- Borsoi, G., Veiga, M. d. R., & Santos, A. (2013). *Effect of nanostructured lime-based and silica-based products on the consolidation of historical renders*. Paper presented at the 3rd Historical Mortars Conference, Glasgow, Scotland.
- Bouita, H. (1992). *Bizerte: Les monuments islamiques*. Tunisie: Beït Al-Hikma- Carthage.
- Bowitz, E., & Ibenholt, K. (2009). Economic impacts of cultural heritage – Research and perspectives. *Journal of Cultural Heritage*, 10(1), 1-8.
- Bracci, S., & Melo, M. J. (2003). Correlating natural ageing and Xenon irradiation of Paraloid® B72 applied on stone. *Polymer Degradation and Stability*, 80(3), 533-541.
- Brandi, C. (1972). Carta del Restauro. Carta de Roma.
- Brandi, C. (1988). *Teoría de la restauración*. Madrid: Alianza Editorial.

- Briffa, S., Sinagra, E., & Vella, D. (2012). *Teos based consolidants fro maltese globigerina limestone: Effect of hydroxyl conversion treatment* Paper presented at the 12th International Congress on the Deterioration and Conservation of Stone, New York.
- Britannica. (2007). Geografía e Historia de Bizerta (Túnez). Retrieved 14 Septiembre, 2015, from <http://www.lahistoriaconmapas.com/historia/historia2/geografia-e-historia-de-bizerta-tunez/>
- Bruggen, M. P. B. V. (1998). Preparation and Properties of Colloidal Core–Shell Rods with Adjustable Aspect Ratios. *Langmuir*, 14, 2245-2255.
- Bugani, S., Camaiti, M., Morselli, L., Van de Castele, E., & Janssens, K. (2007). Investigation on porosity changes of Lecce stone due to conservation treatments by means of x-ray nano- and improved micro-computed tomography: preliminary results. *X-Ray Spectrometry*, 36, 316-320.
- Burke, J. (2010). Taj Mahal threatened by polluted air and water *Theguardian*.
- Bustillo, M. A. (2002). Aparicion y significado de la moganita en las rocas de la silice: Una revision. *Journal of Iberian Geology*, 28, 157-166.
- Bystrzejewska-Piotrowska, G., Golimowski, J., & Urban, P. L. (2009). Nanoparticles: Their potential toxicity, waste and environmental management. *Waste Management*, 29(9), 2587-2595.
- C.T.S España. Nano Estel. Producto consolidante y fijativo para piedras naturales, ladrillo, terra cota, morteros e intonacos.
- C.T.S España. (1996). Ficha técnica Nanorestore®.
- C.T.S España. (2006a). Ficha técnica Paraloid® B72.
- C.T.S España. (2006b). Paraloid B-72 para la consolidación de madera y piedra.
- C.T.S España. (2008). NANORESTORE®. Dispersiones de nanocal en alcohol isopropílico desnaturalizado.
- C.T.S España. (2013). Ficha de seguridad Paraloid® B72.
- C.T.S España. (2015). Ficha técnica Nano Estel.
- Cáceres, I., Huguet, R., Rosell, J., Esteban-Nadal, M., Saladié, P., Díez, J. C., . . . Carbonell, E. (2010). El yacimiento de Galería. Un enclave para la obtención de recursos cárnicos en el Pleistoceno Medio. *Zona arqueológica*, 13, 186-196.
- Calia, A., Laurenzi, M., Mecchi, A. M., & Quarta, G. (2014). The study of stone for conservation purposes: Lecce stone (southern Italy). *Geological Society, London, Special Publications*, 339(1), 139-156.
- Calia, A., Masieri, M., Bald, i. G., & Mazzotta, C. (2012). *The evaluation of nanosilica performance for consolidation treatment of an highly porous calcarenite*. Paper presented at the 12th International Congress on the Deterioration and Conservation of Stone, New York.
- Camaiti, M., Dellantonio, G., & Pittertschatscher, M. (2008). *Restauro dello stemma affrescato del Cardinale Bernardo Cles presso il Castello del Buonconsiglio a Trento: nuove soluzioni per il consolidamento di intonaci dipinti distaccati dal supporto murario*. Paper presented at the Atti del XXIV Convegno di studi Scienza e Beni Culturali su Restaurare i restauri – Metodi, Compatibilita, Cantieri, Marghera (Venezia).
- Camuffo, D. (1986). Deterioration processes of Historical Monuments. In T. Schneider (Ed.), *Acidification and its Policy Implications* (pp. 189-221). Netherlands: Elsevier Science.
- Caner, E. N., Demirci, S., & Turkmenoglu, A. G. (1985). *Deterioration of dolomite by soluble salts in Divrigi Mosque-Turkey*. Paper presented at the Proceedings of the Vth international congress on deterioration and conservation of stone.
- Cappitelli, F., & Sorlini, C. (2008). Microorganisms Attack Synthetic Polymers in Items Representing Our Cultural Heritage *Applied and Environmental Microbiology*, 74(3), 564-569.
- Cappitelli, F., Zanardini, E., Ranalli, G., Mello, E., Daffonchio, D., & Sorlini, C. (2006). Improved Methodology for Bioremoval of Black Crusts on Historical Stone Artworks by Use of Sulfate-Reducing Bacteria. *Applied and Environmental Microbiology*, 72(5), 3733-3737.
- Carbonell, E., & et. al. (2014). Los yacimiento arqueológicos de la Sierra de Atapuerca. In R. Sala (Ed.), *Los cazadores recolectores del Pleistoceno y del Holoceno en Iberia y el Estrecho de Gibraltar: estado*

- actual del conocimiento del registro arqueológico* (pp. 534-560). Burgos, España: Universidad de Burgos y Fundación Atapuerca.
- Carbonell, E., Mosquera, M., Ollé, A., Rodrigues, X. P., Sahnouni, M., Sala, R., & Vergés, J. M. (2001). Morphotechnical structure of the lithic industry of Atapuerca's Lower and Middle Pleistocene sites (Burgos, Spain). *L'Anthropologie*, 105(2), 259-280.
- Cardell, C., Delalieux, F., Roumpopoulos, K., Moropoulou, A., Auger, F., & Van Grieken, R. (2003). Salt-induced decay in calcareous stone monuments and buildings in a marine environment in SW France. *Construction and Building Materials*, 17(3), 165-179.
- Carretti, E., & Dei, L. (2004). Physicochemical characterization of acrylic polymeric resins coating porous materials of artistic interest. *Progress in Organic Coatings*, 49(3), 282-289.
- Castany, G. (1982). Le Tyrrhénien de la Région de Bizerte. *Notes du service géologique*, 170-175.
- Carta de Bruselas sobre el papel del patrimonio cultural en la economía y para la creación de una red europea de su reconocimiento y difusión (2009).
- Cericol. La Torre di Pisa: una pietra miliare nella storia del restauro, grazie alle tecnologie di Cericol. Retrieved 02/01/2015, 2015
- CIAM. (1964). Carta de Venecia. Carta Internacional para la Conservación y la Restauración de Monumentos y Sitios. Venecia.
- CIE. (1986). *Colorimetry* (2nd edition ed.). Paris, France.
- Ciliberto, E., Condorelli, G. G., Delfa, S. L., & Viscuso, E. (2008). Nanoparticles of Sr(OH)₂: synthesis in homogeneous phase at low temperature and application for cultural heritage artefacts. *Applied Physics*, 92(1), 137-141.
- Cioffi, N., Torsi, L., Ditaranto, N., Sabbatini, L., Zambonin, P. G., Tantillo, G., . . . Traversa, E. (2004). Antifungal activity of polymer-based copper nanocomposite coatings. *Applied Physics Letters*, 85(12), 2417-2419.
- Cizer, Ö., Rodriguez-Navarro, C., Ruiz-Agudo, E., Elsen, J., Gemert, D., & Balen, K. (2012). Phase and morphology evolution of calcium carbonate precipitated by carbonation of hydrated lime. *Journal of Materials Science*, 47(16), 6151-6165.
- Cizer, Ö., Van Balen, K., Elsen, J., & Van Gemert, D. (2012b). Real-time investigation of reaction rate and mineral phase modifications of lime carbonation. *Construction and Building Materials*, 35, 741-751.
- CNR-ICR. (1983). NORMAL 13/83. Dosaggio dei Sali Solubili. Roma (Italy).
- CNR-ICR. (1996). NORMAL 20/85. Interventi conservativi: progettazione esecuzione e valutazione preventive. Milan (Italy).
- Colomban, P. (2009). The Use of Metal Nanoparticles to Produce Yellow, Red and Iridescent Colour, from Bronze Age to Present Times in Lustre Pottery and Glass: Solid State Chemistry, Spectroscopy and Nanostructure. *Journal of Nano Research*, 8, 109-132.
- Comisión Europea. (2002). *El Patrimonio Natural y Cultural como factor de desarrollo dle turismo sostenible en los destinos turísticos no tradicionales* D. G. d. E. U. d. Turismo (Ed.) (pp. 136).
- Comisión Europea. (2010). *European Competitiveness Report*. Bruselas: European Commission.
- Comisión Europea. (2012). *Communication from the commission to the European Parliament, the Council, the European Economic and Social Committe and the Commitee of the Regions. Promoting cultural and creative sectors for growth and jobs in the EU*. Bruselas.
- Conferencia Internacional de Atenas. (1931). Carta de Atenas. Conservación de Monumentos de Arte e Historia. Grecia.
- Consejo Superior de Antigüedades y Bellas Artes. (1987). *Carta de la Conservación y Restauración de los objetos de Arte y Cultura Italia*.
- Costa, D., & Delgado Rodrigues, J. (2008). *Consolidation treatment of salt laden materials. Methodology for their laboratory study*. Paper presented at the Proc. 11th Int. Cong. on Deterioration and Conservation of Stone, Torun.

- Costa, E., Dei, L., Gaetani, M. C., & Giovagnoli, A. I., M. . (2007). *Studio di consolidanti nanometrici per il consolidamento della pellicola pittorica dei dipinti murali*. Paper presented at the Atti del V Congresso Nazionale IGIC, Cremona.
- Cotec. (2010). Innovación en el sector del Patrimonio Histórico. Informes sobre el sistema Español de Innovación. *Fundación Cotec para la Innovación Tecnológica*.
- Crerar, D. A., Axtmann, E. V., & Axtmann, R. C. (1981). Growth and ripening of silica polymers in aqueous solutions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 45(8), 1259-1266.
- Cruz. (2015). Materiales de construcción: pétreos, aglomerantes y compuestos. from https://docs.google.com/document/d/1M3xdGkge5ov2aiOY_SS01Fd4KFRNeq9s_z7BOXhr1U/edit?pref=2&p
- CSGI. (2015). NANORESTORE PLUS®. Technical Sheet.
- Cueto, N., Benavente, D., Martínez-Martínez, J., & García-del-Cura, M. A. (2009). Rock fabric, pore geometry and mineralogy effects on water transport in fractured dolostones. *Engineering Geology*, 107(1–2), 1-15.
- Cultrone, G., & Madkour, F. (2013). Evaluation of the effectiveness of treatment products in improving the quality of ceramics used in new and historical buildings. *Journal of Cultural Heritage*, 14(4), 304-310.
- Cultrone, G., Russo, L. G., Calabrò, C., Urošević, M., & Pezzino, A. (2008). Influence of pore system characteristics on limestone vulnerability: a laboratory study. *Environmental Geology*, 54(6), 1271-1281.
- Cultrone, G., Sebastián, E., & Huertas, M. O. (2005). Forced and natural carbonation of lime-based mortars with and without additives: Mineralogical and textural changes. *Cement and Concrete Research*, 35(12), 2278-2289.
- Chandra, S., & Liping, W. (1999). Colloidal Silica in Stone Conservation. *Internationale Zeitschrift für*, 1, 15-28.
- Charola, A. E. (2000). Salts in the deterioration of porous materials: an overview. *Journal of the American Institute for Conservation*, 39(3), 327-343.
- Charola, A. E., & Lewin, S. Z. (1979). Efflorescences on building stones-SEM in the characterization and elucidation of mechanisms of formation. *Scanning Electron Microscopy*, 1, 379-386.
- Charola, A. E., Wheeler, G., & Freund, G. G. (1984). The influence of relative humidity in the polymerization of methyltrimethoxysilane. In N. S. Brommelle, E. M. Pye, P. Smith & G. Thomson (Eds.), *Adhesives and Consolidants* (pp. 81-177). London: IIC.
- Chelazzi, D., Poggi, G., Jaidar, Y., Toccafondi, N., Giorgi, R., & Baglioni, P. (2013). Hydroxide nanoparticles for cultural heritage: consolidation and protection of wall paintings and carbonate materials. *Journal of Colloid and Interface Science*, 392, 42-49.
- Chiantore, O., & Lazzari, M. (2001). Photo-oxidative stability of paraloid acrylic protective polymers. *Polymer*, 42(1), 17-27.
- Chiari, G. (1993). *Ethyl silicate treatment and humidity*. Paper presented at the 7ª Conferencia sobre o estudo e conservação da Arquitectura de terra.
- Chintamani, T., & Umeshwar, P. (1986). Environmental degradation in the marble rocks of Taj Mahal, Agra, U.P., India. *Geological Society of India*, 5, 213-220.
- D'Arienzo, L., Scarfato, P., & Incarnato, L. (2008). New polymeric nanocomposites for improving the protective and consolidating efficiency of tuff stone. *Journal of Cultural Heritage*, 9(3), 253-260.
- D'Armada, P., & Hirst, E. (2012). Nano-Lime for Consolidation of Plaster and Stone. *Journal of Cultural Heritage*, 18(1), 63-80.
- Daehne, A., & Herm, C. (2013). Calcium hydroxide nanosols for the consolidation of porous building materials - results from EU-STONECORE. *Heritage Science*, 1(1), 1-9.
- Daniele, V., Franzoni, E., Quaresima, R., Sandrolini, F., Taglieri, G., & Volpe, R. (2007a). *Risultati preliminari di trattamenti conservativi a base di nanocalce su arenarie emiliane*. Paper presented at the Scienza e Beni Culturali XXIII, Bressanone.

- Daniele, V., Quaresima, R., & Taglieri, G. (2007b). *Il contributo della microscopia elettronica nella valutazione delle modificazioni superficiali indotte mediante trattamenti con la nanocalce su litotipi di interesse storico-artistico*. Paper presented at the V Congresso Nazionale IGIC, Cremona.
- Daniele, V., & Taglieri, G. (2012). Synthesis of Ca(OH)₂ nanoparticles with the addition of Triton X-100. Protective treatments on natural stones: Preliminary results. *Journal of Cultural Heritage*, 13(1), 40-46.
- Daniele, V., Taglieri, G., & Quaresima, R. (2008). The nanolimes in Cultural Heritage conservation: Characterisation and analysis of the carbonatation process. *Journal of Cultural Heritage*, 9(3), 294-301.
- Davison, A. P. (1986). An investigation into the relationship between salt weathering debris production and temperature. *Earth Surface Processes and Landforms*, 11(3), 335-341.
- De los Santos, F., & Franzese, G. (2012). Relations between the diffusion anomaly and cooperative rearranging regions in a hydrophobically nanoconfined water monolayer. *Physical Review E*, 85.
- De Muynck, W., Boon, N., & De Belie, N. (2014). *From lab scale to in situ applications: The ascent of a biogenic carbonate based surface treatment*. Paper presented at the XIII Conference on Durability of Building Materials and Components, Sao Paulo, Brazil.
- De Muynck, W., Cox, K., Belie, N. D., & Verstraete, W. (2008a). Bacterial carbonate precipitation as an alternative surface treatment for concrete. *Construction and Building Materials*, 22(5), 875-885.
- De Muynck, W., De Belie, N., & Verstraete, W. (2010). Microbial carbonate precipitation in construction materials: A review. *Ecological Engineering*, 36(2), 118-136.
- De Muynck, W., Debrouwer, D., De Belie, N., & Verstraete, W. (2008b). Bacterial carbonate precipitation improves the durability of cementitious materials. *Cement and Concrete Research*, 38(7), 1005-1014.
- De Simone, I. (2012). *Nanomateriali per il restauro architettonico: stato dell'arte e prospettive*. Italia.
- De Witte, E., Charola, A. E., & Sherry, R. P. (1985). *Preliminary tests on commercial stone consolidants*. Paper presented at the Fifth International Congress on the Deterioration and Conservation of Stone, Lausanne.
- Dei, L., & Salvadori, B. (2006). Nanotechnology in cultural heritage conservation: nanometric slaked lime saves architectonic and artistic surfaces from decay. *Journal of Cultural Heritage*, 7(2), 110-115.
- Delgado Rodrigues, J. (2010). *Stone consolidation: Research and Practice*. Paper presented at the Int. Symp. on Works of Art and Conservation Science Today, Thessaloniki, Greece.
- Delgado Rodrigues, J., Ferreira Pinto, A., & Costa, D. (2002). Tracing of decay profiles and evaluation of stone treatments by means of microdrilling techniques. *International Journal of Heritage Studies*, 3, 117-125.
- Delgado Rodrigues, J., & Grossi, A. (2007). Indicators and ratings for the compatibility assessment of conservation actions. *Journal of Cultural Heritage*, 8, 32-43.
- Dheilly, R. M., Tudo, J., Sebaïbi, Y., & Quéneudec, M. (2002). Influence of storage conditions on the carbonation of powdered Ca(OH)₂. *Construction and Building Materials*, 16(3), 155-161.
- Di Gregorio, S. (2010). Nanorestore® for the consolidation of wall paintings. Influence of the thermohygro-metric parameters and the presence of saline contamination on the efficacy of the treatment. *CeROArt*, 6, 2-18.
- Dick, J., De Windt, W., De Graef, B., Saveyn, H., Van der Meer, P., De Belie, N., & Verstraete, W. (2006). Bio-deposition of a calcium carbonate layer on degraded limestone by *Bacillus* species. *Biodegradation*, 17(4), 357-367.
- Ditaranto, N., Loperfido, S., van der Werf, I., Mangone, A., Cioffi, N., & Sabbatini, L. (2011). Synthesis and analytical characterisation of copper-based nanocoatings for bioactive stone artworks treatment. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 399(1), 473-481.
- Doehne, E. (2002). Salt weathering: a selective review. *Geological Society of America Bulletin, Special Publications* 205, 51-64.

- Doehne, E., & Price, C. (2010). *Stone Conservation. An Overview of Current Research*. Los Angeles: The Getty Conservation Institute.
- Domaslowski, W., & Lucaszewics, J. W. (1988). *Possibilities of silica application in consolidation of stone monuments*. Paper presented at the Sixth International Congress on Deterioration and Conservation of Stone: Proceedings, Torun.
- Domingues, J., Bonelli, N., Giorgi, R., & Baglioni, P. (2014). Chemical semi-IPN hydrogels for the removal of adhesives from canvas paintings. *Applied Physics A*, 114(3), 705-710.
- Domingues, J. A. L., Bonelli, N., Giorgi, R., Fratini, E., Gorel, F., & Baglioni, P. (2013). Innovative Hydrogels Based on Semi-Interpenetrating p(HEMA)/PVP Networks for the Cleaning of Water-Sensitive Cultural Heritage Artifacts. *Langmuir*, 29(8), 2746-2755.
- Dornieden, T., Gorbushina, A. A., & Krumbein, W. E. (2000). Patina. In O. Ciferri, P. Tiano & G. Mastromei (Eds.), *Of Microbes and Art: The Role of Microbial Communities in the Degradation and Protection of Cultural Heritage* (pp. 105-119). Boston, MA: Springer US.
- Drdácký, M., Lesák, J., Niedoba, K., & Valach, J. (2015). Peeling tests for assessing the cohesion and consolidation characteristics of mortar and render surfaces. *Materials and Structures*, 48(6), 1947-1963.
- Drdácký, M., Lesák, J., Rescic, S., Slizkova, Z., Tiano, P., & Valach, J. (2012). Standardization of peeling tests for assessing the cohesion and consolidation characteristics of historic stone surfaces. *Materials and Structures*, 45, 505–520.
- Durnan, N. (2006). Limestone. In A. Henry (Ed.), *Stone Conservation: Principles and Practice* (pp. 161-181). Dorset: Donhead.
- E.C.C.O (2002). Directrices profesionales de E.C.C.O: La profesión y su código ético.
- El-Feky, O. M., Hassan, E. A., Fadel, S. M., & Hassan, M. L. (2014). Use of ZnO nanoparticles for protecting oil paintings on paper support against dirt, fungal attack, and UV aging. *Journal of Cultural Heritage*, 15(2), 165-172.
- El-Gohary, M. A. (2015). Methodological evaluation of some consolidants interference with ancient Egyptian sandstone "Edfu Mammisi as a case study". *Progress in Organic Coatings*, 80, 87-97.
- Esbert, R. M., Alonso, F. J., & Ordaz, J. (2008). La petrofísica en la interpretación del deterioro y la conservación del apiedra de edificación. *Trabajos de Geología*, 28, 87-95.
- Esbert, R. M., Ordaz, J., Alonso, F. J., Montoto, M., González, T., & Álvarez de Buergo, M. (1997). Manual de diagnosis y tratamiento de materiales pétreos y cerámicos. Colegio de aparejadores y Arquitectos técnicos de Barcelona.
- Europa Press. (9 de Marzo 2015). 'El último viaje de la fragata Mercedes' se detiene en Alicante hasta el 20 de septiembre. *20 minutos*.
- Europa Press. (2013). Más de 350.000 personas visitan la exposición sobre la restauración de la Fuente de los Leones. *Europa Press*.
- Evonic Industries. (2007). Ficha de seguridad Tegovakon® V100.
- Evonic Industries. (2009). Información técnica Tegovakon® V100.
- Falchi, L., Balliana, E., Izzo, F. C., Agostinetto, L., & Zendri, E. (2013). Distribution of nanosilica dispersions in Lecce stone. *Sciences at Ca'Foscari*, 40-46.
- Falguères, C., Bahain, J.-J., Bischoff, J. L., Pérez-González, A., Ortega, A. I., Ollé, A., . . . Arsuaga, J. L. (2013). Combined ESR/U-series chronology of Acheulian hominid-bearing layers at Trinchera Galería site, Atapuerca, Spain. *Journal of Human Evolution*, 65(2), 168-184.
- Fau, E. (7 Abril 2013). Suecia amplía el museo Vasa por el éxito del navío hundido en 1628 y hoy restaurado. *ABC*.
- Favaro, M. (2008). *Calcium alkoxides: A new promising route for consolidation of deteriorated limestone* Paper presented at the 8th EC Conference on Sustaining Europe's Cultural Heritage, Ljubljana, Slovenia.

- Favaro, M., Mendichi, R., Ossola, F., Russo, U., Simon, S., Tomasin, P., & Vigato, P. A. (2006). Evaluation of polymers for conservation treatments of outdoor exposed stone monuments. Part I: Photo-oxidative weathering. *Polymer Degradation and Stability*, 91(12), 3083-3096.
- Feller, R. L. (1978). *Standards in the evaluation of thermoplastic resins*. Paper presented at the ICOM Committee for Conservation. 5th Triennial Meeting, Zagreb.
- Feller, R. L. (1994). *Accelerated Aging: Photochemical and Thermal Aspects*. United States of America: The J. Paul Getty Trust.
- Fernández-Jalvo, Y., & Monfort, M. D. M. (2008). Experimental taphonomy in museums: Preparation protocols for skeletons and fossil vertebrates under the scanning electron microscopy. *Geobios*, 41(1), 157-181.
- Fernández, C. (2003). Las sales y su incidencia en la conservación de la cerámica arqueológica *Monte Buciero 9, La conservación del material subacuático* (pp. 303-327). Santoña (Spain): Ayuntamiento de Santoña.
- Ferreira, A. P., & Delgado, J. (2008). Stone consolidation: The role of treatment procedures. *Journal of Cultural Heritage*, 9(1), 38-53.
- Ferreira, A. P., & Delgado, J. (2012). Consolidation of carbonate stones: Influence of treatment procedures on the strengthening action of consolidants. *Journal of Cultural Heritage*, 13(2), 154-166.
- Ferreira Pinto, A. P., & Delgado Rodrigues, J. (2012). Consolidation of carbonate stones: Influence of treatment procedures on the strengthening action of consolidants. *Journal of Cultural Heritage*, 13(2), 154-166.
- Flaten, E. M., Seiersten, M., & Andreassen, J.-P. (2009). Polymorphism and morphology of calcium carbonate precipitated in mixed solvents of ethylene glycol and water. *Journal of Crystal Growth*, 311(13), 3533-3538.
- Flörke, O. W., Graetsch, H., Martin, B., Röller, K., & Wirth, R. (1991). Nomenclature of micro- and non-crystalline silica minerals, based on structure and microstructure. *Neues Jahrbuch F r Mineralogie-Abhandlungen*, 163(1), 19-42.
- Font, B., López-Polín, L., & Ollé, A. (2010). Description and characterization of the natural alteration of chert artefacts from Atapuerca (Burgos, Spain), Cansaladeta (Tarragona, Spain) and Orgnac 3 (Ardèche, France). *Annali dell'Università di Ferrara Museologia Scientifica e Naturalistica*, 6, 103-110.
- Font, J., Salvadó, N., Butí, S., & Enrich, J. (2007). Fourier transform infrared spectroscopy as a suitable technique in the study of the materials used in waterproofing of archaeological amphorae. *Archaeological Chemistry Acta*, 598(1), 119-127.
- Fort, R. (1996a). Caracterización cromática de los materiales de construcción. In F. Mingarro (Ed.), *Degradación y conservación del patrimonio arquitectónico* (pp. 213-226). Madrid: Editorial Complutense, S.A.
- Fort, R. (1996b). Análisis del sistema poroso de las rocas. In F. Mingarro (Ed.), *Degradación y conservación del patrimonio arquitectónico* (pp. 227-236). Madrid: Editorial Complutense, S.A.
- Fort, R. (1996c). El agua en los materiales pétreos: comportamiento hídrico. In F. Mingarro (Ed.), *Degradación y conservación del patrimonio arquitectónico* (pp. 237-248). Madrid: Editorial Complutense, S.A.
- Fort, R. (1996d). La conservación de la piedra monumental. In F. Mingarro (Ed.), *Degradación y conservación del patrimonio arquitectónico* (pp. 481-492). Madrid: Editorial Complutense, S.A.
- Fort, R. (1996e). Modificaciones de propiedades petrofísicas de las rocas con la utilización de consolidantes e hidrofugantes. In F. Mingarro (Ed.), *Degradación y conservación del patrimonio arquitectónico* (pp. 493-505). Madrid: Editorial Complutense, S.A.
- Fort, R. (2009). La piedra natural y su presencia en el patrimonio arquitectónico. *Enseñanzas de las Ciencias de la Tierra*, 17.1, 16-25.

- Fort, R., Bernabeu, A., García del Cura, M. A., López de Azcona, M. C., Ordoñez, S., & Mingarro, F. (2002). La Piedra de Novelda: una roca muy utilizada en el patrimonio arquitectónico. *Materiales de Construcción*, 52(266).
- Fort, R., Fernández-Revuelta, B., Varas-Muriel, M. J., Álvarez de Buergo, M., & Taborda-Duarte, M. (2008). Influence of anisotropy on the durability of Madrid-region Cretaceous dolostone exposed to salt crystallization processes. *Materiales de Construcción*, 58(289-290), 161-178.
- Fort, R., Pérez-Monserrat, E., Varas-Muriel, M. J., & Álvarez de Buergo, M. (2007). *Ruta Geomonumental: la piedra tradicional utilizada en la construcción del patrimonio arquitectónico de Madrid*. Paper presented at the IV Congreso de la Comunicación Social de la Ciencia: "Cultura Científica y Cultura Democrática", Madrid (España).
- Fort, R., Varas, M. J., Álvarez de Buergo, M., & Martin-Freire, D. (2011). Determination of anisotropy to enhance the durability of natural stone. *Journal of Geophysics and Engineering*, 8(3), S132.
- Franzoni, E., Graziani, G., Sassoni, E., Bacilieri, G., Griffa, M., & Lura, P. (2015). Solvent-based ethyl silicate for stone consolidation: influence of the application technique on penetration depth, efficacy and pore occlusion. *Materials and Structures*, 48(11), 3503-3515.
- Fratini, F., Rescic, S., & Tiano, P. (2006). A new portable system for determining the state of conservation of monumental stones. *Materials and Structures*, 39, 139-147.
- Freestone, I. C., Meeks, N., Sax, M., & Higgitt, C. (2007). The Lycurgus Cup - A Roman nanotechnology. *Gold Bulletin*, 40(4), 270-277.
- Frogner, P., & Sjöberg, L. (1996). *Dissolution of tetraethylorthosilicate coatings on quartz grains in acid solution*. Paper presented at the Eighth International Congress on Deterioration and Conservation of Stone, Berlin.
- Fundación Catedral Santa María. from <http://www.catedralvitoria.com/index.php>
- Gálvez, V., & Tanarro, C. (2010). Toxicología de las nanopartículas. *Seguridad y salud en el trabajo*, 56, 6-12.
- García-Antón, M. D., Morant Sabater, N., & Mallol Duque, C. (2002). L'approvisionnement en matières premières lithiques au Pléistocène inférieur et moyen dans la Sierra de Atapuerca, Burgos (Espagne). *L'Anthropologie*, 106(1), 41-55.
- García-Castrillo, G., Lanuza, P., & López, G. (2003). El entorno marino de los restos arqueológicos *Monte Buciero 9, La conservación del material subacuático* (pp. 95-109). Santoña, Spain: Ayuntamiento de Santoña.
- García-Guinea, J., Bustillo, M. A., Crespo, E., Finch, A., Townsend, P. D., Hole, D. E., & Correcher, V. (2009). *Spectrally-resolved luminescence of moganite from Mogan (Gran Canaria)*. Paper presented at the Conference on Micro-Raman Spectroscopy and Luminescence Studies in the Earth and Planetary Sciences, Mainz, Germany.
- García-Medrano, P., Cáceres, I., Ollé, A., & Carbonell, E. (2015). The occupational pattern of the Galería site (Atapuerca, Spain): A technological perspective. *Quaternary International*.
- Gauri, K. L., & Holdren, G. C. (1981). Pollutant effects on stone monuments. *Environmental Science & Technology*, 15(4), 386-390.
- Gibney, E. (30 December 2014). What to expect in 2015. Nature looks at what the New Year holds for science. *Nature*, 2015.
- Giorgi, R., Ambrosi, M., Toccafondi, N., & Baglioni, P. (2010). Nanoparticles for Cultural Heritage Conservation: Calcium and Barium Hydroxide Nanoparticles for Wall Painting Consolidation. *Chemistry - A European Journal*, 16, 9374-9382.
- Giorgi, R., Chelazzi, D., & Baglioni, P. (2005). Nanoparticles of Calcium Hydroxide for Wood Conservation. The Deacidification of the Vasa Warship. *Langmuir*, 21(23), 10743-10748.
- Giorgi, R., Dei, L., & Baglioni, P. (2000). A New Method for Consolidating Wall Paintings Based on Dispersions of Lime in Alcohol. *Studies in conservation*, 45(3), 154-161.

- Gómez-Heras, M., Benavente, D., Álvarez de Buergo, M., & Fort, R. (2004). Soluble salt minerals from pigeon droppings as potential contributors to the decay of stone based Cultural Heritage. *European Journal of Mineralogy*, 16, 505-509.
- Gomez-Ortiz, N., De la Rosa-Garcia, S., Gonzalez-Gomez, W., Soria-Castro, M., Quintana, P., Oskam, G., & Ortega-Morales, B. (2013). Antifungal coatings based on $\text{Ca}(\text{OH})_2$ mixed with ZnO/TiO_2 nanomaterials for protection of limestone monuments. *ACS Appl Mater Interfaces*, 5(5), 1556-1565.
- Gómez-Ortiz, N. M., González-Gómez, W. S., De la Rosa-García, S. C., Oskam, G., Quintana, P., Soria-Castro, M., . . . Ortega-Morales, B. O. (2014). Antifungal activity of $\text{Ca}[\text{Zn}(\text{OH})_3]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ coatings for the preservation of limestone monuments: An in vitro study. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 91, 1-8.
- Gómez-Villalba, L. S., López-Arce, P., Alvarez de Buergo, M., & Fort, R. (2012a). Atomic Defects and Their Relationship to Aragonite–Calcite Transformation in Portlandite Nanocrystal Carbonation. *Crystal Growth & Design*, 12(10), 4844-4852.
- Gómez-Villalba, L. S., López-Arce, P., Álvarez de Buergo, M., & Fort, R. (2011a). Structural stability of a colloidal solution of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ nanocrystals exposed to high relative humidity conditions. *Applied Physics A*, 104, 1249–1254.
- Gómez-Villalba, L. S., López-Arce, P., Álvarez de Buergo, M., Fort, R., & Zornoza-Indart, A. (2011c). Aplicación de nanopartículas a la conservación del patrimonio pétreo *La ciencia y el arte Vol. III Ciencias experimentales y Conservación del Patrimonio Histórico* (pp. 39-57). Madrid, España: IPCE. Ministerio de Cultura.
- Gómez-Villalba, L. S., López-Arce, P., & Fort, R. (2012b). Nucleation of CaCO_3 polymorphs from a colloidal alcoholic solution of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ nanocrystals exposed to low humidity conditions. *Applied Physics A*, 106(1), 213-217.
- Gómez-Villalba, L. S., López-Arce, P., Fort, R., & Álvarez de Buergo, M. (2010). La aportación de la nanociencia a la conservación de bienes del patrimonio cultural. *Patrimonio Cultural de España*, 4, 43-55.
- Gómez-Villalba, L. S., López-Arce, P., Zornoza-Indart, A., Alvarez de Buergo, M., & Fort, R. (2011b). Evaluation of a consolidation treatment in dolostones by mean of calcium hydroxide nanoparticles in high relative humidity conditions. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, 50(2), 59-66.
- Gómez-Villalba, L. S., López-Arce, P., Zornoza-Indart, A., Álvarez de Buergo, M., & Fort, R. (2012). Carbonatación de Nanocristales de Portlandita obtenidos por síntesis Coloidal: Experiencias sobre su estabilidad en rocas carbonáticas. *Macla*, 10, 62-63.
- Gómez, G. (1996a). Bioalteración de los monumentos históricos. In F. Mingarro (Ed.), *Degradación y conservación del patrimonio arquitectónico* (pp. 399-404). Madrid: Editorial Complutense, S.A.
- Gómez, G. (1996b). Deposición de compuestos orgánicos sobre monumentos. In F. Mingarro (Ed.), *Degradación y conservación del patrimonio arquitectónico* (pp. 405-412). Madrid: Editorial Complutense, S.A.
- Gómez, L. S. (1996). Gehlenite-Akermanite Series-(Melilite Group) In Slags of High Kiln. *Acta Microscópica*, 5, 144-145.
- González-Muñoz, M. T., Rodríguez-Navarro, C., Jimenez-Lopez, C., & Rodríguez- Gallego, M. (2008). Method and product for protecting and reinforcing construction and ornamental materials. WO 2008/009771 A1.
- González, E., & Leal, J. (2008). Comportamiento de consolidantes de metales sometidos a envejecimiento acelerado *Bienes culturales: revista del Instituto del Patrimonio Histórico Español*, 8, 223-232.
- Gorbushina, A. A., & Petersen, K. (2000). Distribution of microorganisms on ancient wall paintings as related to associated faunal elements. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 46, 277-284.

- Grassi, S., Carretti, E., Pecorelli, P., Iacopini, F., Baglioni, P., & Dei, L. (2007). The conservation of the Vecchietta's wall paintings in the Old Sacristy of Santa Maria della Scala in Siena: The use of nanotechnological cleaning agents. *Journal of Cultural Heritage*, 8(2), 119-125.
- Grassi, S., Favaro, M., Tomasin, P., & Dei, L. (2009). Nanocontainer aqueous systems for removing polymeric materials from marble surfaces: A new and promising tool in cultural heritage conservation. *Journal of Cultural Heritage*, 10(3), 347-355.
- Grau, O. (26 Junio 2015). La economía de Túnez, tocada de muerte. *elPeriodico*.
- Graziani, G., Sassoni, E., & Franzoni, E. (2015). Consolidation of porous carbonate stones by an innovative phosphate treatment: mechanical strengthening and physical-microstructural compatibility in comparison with TEOS-based treatments. *Heritage Science*, 3(1), 1-6.
- Graziani, L., & D'Orazio, M. (2015). Biofouling Prevention of Ancient Brick Surfaces by TiO₂-Based Nano-Coatings. *Coatings*, 5(3), 357-365.
- Grimaldi, D. M., Nora, A. P., & Porter, J. H. (2012). *he preservation of sandstone reliefs at the archeological site of Tajin, Mexico, using colloidal silica*. Paper presented at the 12th International Congress on the Deterioration and Conservation of Stone, New York.
- Grissom, C. A., Charola, A. E., Boulton, A., & Mecklenburg, M. F. (1999). Evaluation over time of an ethyl silicate consolidant applied to ancient lime plaster. *Studies in conservation*, 44(2), 113-120.
- Gritsov, A. G., Zhuravlev, L. T., Gerasimova, G. A., & Khazin, L. G. (1988). Molecular dynamics of water: Adsorption of water on β -tridymite. *Journal of Colloid and Interface Science*, 126(2), 397-407.
- Grossi, C. M., Brimblecombe, P., Esbert, R. M., & Alonso, F. J. (2007). Color changes in architectural limestones from pollution and cleaning. *Color Research & Application*, 32(4), 320-331.
- Grossi, C. M., & Esbert, R. M. (1994). Las sales solubles en el deterioro de rocas monumentales. *Materiales de Construcción*, 44(235), 15-29.
- Grossi, C. M., & Murray, M. (1999). Characteristics of carbonate building stones that influence the dry deposition of acidic gases. *Construction and Building Materials*, 13(3), 101-108.
- Grupo Español de Conservación. Paraloid B-72.
- Gu, J.-D. (2003). Microbiological deterioration and degradation of synthetic polymeric materials: recent research advances. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 52(2), 69-91.
- Hale, P. A., & Shakoor, A. (2003). A Laboratory Investigation of the Effects of Cyclic Heating and Cooling, Wetting and Drying, and Freezing and Thawing on the Compressive Strength of Selected Sandstones. *Environmental & Engineering Geoscience*, 4(2), 117-130.
- Hansen, E., Doehne, E., Fidler, J., Larson, J., Martin, B., Matteini, M., . . . Sebastián, E. (2003). A review of selected inorganic consolidants and protective treatments for porous calcareous materials. *Reviews in Conservation*, 4, 13-25.
- Heaney, P., & Post, J. E. (1992). The widespread distribution of a novel silica polymorph in microcrystalline quartz varieties. *Science*, 255(441-443).
- Hernanz, A., Bratu, I., Marutoiu, O. F., Marutoiu, C., Gavira-Vallejo, J. M., & Edwards, H. G. M. (2008). Micro-Raman spectroscopic investigation of external wall paintings from St. Dumitru's Church, Suceava, Romania. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 392(1), 263-268.
- Heselmeyer, K., Fischer, U., Krumbein, W. E., & Warsheid, T. (1991). Application of *Desulfovibrio vulgaris* for the bioconversion of rock gypsum crusts into calcite. *BIOforum*, 1(89).
- Ho, D. W. S., & Lewis, R. K. (1987). Carbonation of concrete and its prediction. *Cement and Concrete Research*, 17(3), 489-504.
- Huang, C.-H., Tsaor, J.-R., & Yang, C.-H. (2012). Does world heritage list really induce more tourists? Evidence from Macau. *Tourism Management*, 33(6), 1450-1457.
- IBZ. Ficha técnica CaLoSil.
- IBZ. Hoja de datos técnicos CaLoSiL®.
- IBZ. (2015). SiOXaL. Technical Leaflet.
- ICOMOS. (1976). *Carta de Turismo Cultural*. Bruselas.

- ICOMOS. (1999). *Carta Internacional sobre Turismo Cultural. La gestión del turismo en los sitios con patrimonio significativo*. Mexico.
- ICOMOS. (2003). *Principios para el análisis, conservación y restauración de las estructuras del patrimonio*. Zimbabwe.
- Iller, R. K. (1955). *The colloid chemistry of silica and silicates*. Ithaca, New York: Cornell University Press.
- Illescas, J. F. (2012). *Nuevos nanomateriales para la conservación del Patrimonio Monumental Andaluz*. (PhD), Universidad de Cádiz, Cádiz.
- Illescas, J. F., & Mosquera, M. J. (2011). Surfactant-Synthesized PDMS/Silica Nanomaterials Improve Robustness and Stain Resistance of Carbonate Stone. *The Journal of Physical Chemistry*, *115*, 14624–14634.
- Inkpen, R. J., Viles, H. A., Moses, C., Baily, B., Collier, P., Trudgill, S. T., & Cooke, R. U. (2012). Thirty years of erosion and declining atmospheric pollution at St Paul's Cathedral, London. *Atmospheric Environment*, *62*, 521-529.
- Instituto del Patrimonio Cultural de España. (2011). *Plan Nacional de Conservación Preventiva*. Ministerio de Educación, Cultura y Deporte.
- Iñigo, A. C., Alonso, R., & Vicente-Tavera, S. (2001). Dissolution of salts crystallised in building materials using ultrasound: an alternative to NORMAL (1983) standard methodology. *Ultrasonics Sonochemistry*, *8*(2), 127-130.
- Ion, R. M., Turcanu-Caruțiu, D., Fierăscu, R.-C., Fierăscu, I., Bunghez, I.-R., Ion, M.-L., . . . Rădițoiu, V. (2015). Caoxite-hydroxyapatite composition as consolidating material for the chalk stone from Basarabi–Murfatlar churches ensemble. *Applied Surface Science*, *358, Part B*, 612-618.
- ISO. (1998). 4287. Geometrical product specifications (GPS)-surface texture: Profile method-terms, definitions and surface texture parameters 4287. Germany.
- ISO. (1999). 2470-2. Paper, board and pulps–Measurement of diffuse blue reflectance factor (ISO brightness) 2470-2. Geneva, Switzerland.
- ISO. (2006). 4892-2. Plastics - Methods of exposure to laboratory light sources. Switzerland.
- Jimenez-Lopez, C., Rodriguez-Navarro, C., Piñar, G., Carrillo-Rosúa, F. J., Rodriguez-Gallego, M., & Gonzalez-Muñoz, M. T. (2007). Consolidation of degraded ornamental porous limestone stone by calcium carbonate precipitation induced by the microbiota inhabiting the stone. *Chemosphere*, *68*(10), 1929-1936.
- Jo, B.-W., Kim, C.-H., Tae, G.-h., & Park, J.-B. (2007). Characteristics of cement mortar with nano-SiO₂ particles. *Construction and Building Materials*, *21*(6), 1351-1355.
- Jroundi, F., Gonzalez-Muñoz, M. T., Garcia-Bueno, A., & Rodriguez-Navarro, C. (2014). Consolidation of archaeological gypsum plaster by bacterial biomineralization of calcium carbonate. *Acta Biomaterialia*, *10*(9), 3844-3854.
- Karan, S., Samitsu, S., Peng, X., Kurashima, K., & Ichinose, I. (2012). Ultrafast Viscous Permeation of Organic Solvents Through Diamond-Like Carbon Nanosheets. *Science*, *335*(6067), 444-447
- Kingma, K.J., & Hemley, R. J. (1994). Raman spectroscopic study of microcrystalline silica. *American Mineralogist*, *79*, 269–273.
- Koestler, R. J., & Santoro, E. D. (1988). *Assesment of the susceptibility to biodeterioration of selected polymers and resins*: Getty Conservation Institute.
- Kreyling, W. G., Semmler-Behnke, M., & Möller, W. (2006). Health implications of nanoparticles. *Journal of Nanoparticle Research*, *8*(5), 543-562.
- La Iglesia, A., García del Cura, M. A., Ordoñez, S., & Bernabeu, A. (1997). Estudio de los filosilicatos de la "Piedra Bateig" (Neógeno de la provincia de Alicante). *Geogaceta*, *23*, 79-82.
- Labahn, O., & Kohlhaas, B. (1985). *Prontuario del cemento*. Editores Técnicos Asociados (Reverte Ed.). Barcelona (Spain).
- Lambert, S. (2009). *Is conservation science doing all it could? The case of ethyl silicate (TEOS)*. Paper presented at the The Role of Science in Conservation: Conservation Matters, Cardiff.

- Laurie, A. P. (1925). Stone decay and the preservation of buildin. *Journal of the Chemical Society*, 27, 86-92.
- Lazzari, M., & Chiantore, O. (2000). Thermal-ageing of paraloid acrylic protective polymers. *Polymer*, 41(17), 6447-6455.
- Lazzarini, L., & Tabasso, M. L. (1986). *Il restauro della pietra* (A. Milani Ed.). Padova: CEDAM.
- Ley 16/1985, de 25 de junio, del Patrimonio Histórico Español, BOE» núm. 155 C.F.R. § BOE-A-1985-12534 (1985).
- Li, H., Xiao, H.-g., & Ou, J.-p. (2004). A study on mechanical and pressure-sensitive properties of cement mortar with nanophase materials. *Cement and Concrete Research*, 34(3), 435-438.
- Li, H., Zhang, M.-h., & Ou, J.-p. (2006). Abrasion resistance of concrete containing nano-particles for pavement. *Wear*, 260(11–12), 1262-1266.
- Licchelli, M., Malagodi, M., Weththimuni, M., & Zanchi, C. (2014). Nanoparticles for conservation of bio-calcarene stone. *Applied Physics A*, 114(3), 673-683.
- Licchelli, M., Malagodi, M., Weththimuni, M. L., & Zanchi, C. (2013). Water-repellent properties of fluoroelastomers on a very porous stone: Effect of the application procedure. *Progress in Organic Coatings*, 76(2–3), 495-503.
- Lienhart, D. A. (1988). The geographic distribution of intensity and frequency of freeze-thaw cycles. *Bulletin of the Association of Engineering Geologists*, 25(4), 465-469.
- Linnow, K., Halsberghe, L., & Steiger, M. (2007). Analysis of calcium acetate efflorescences formed on ceramic tiles in a museum environment. *Journal of Cultural Heritage*, 8(1), 44-52.
- López-Arce, P. (2012). Daños por cristalización de sales *La conservación de los geomateriales usados en patrimonio* (pp. 97-105). Madrid: Universidad Complutense de Madrid.
- López-Arce, P., Doehne, E., Greenshields, J., Benavente, D., & Young, D. (2009b). Treatment of rising damp and salt decay: the historic masonry buildings of Adelaide, South Australia. *Materials and Structures*, 42(6), 827-848.
- López-Arce, P., Doehne, E., Martin, W., & Pinchin, S. (2008). Magnesium sulfate salts and historic building materials: experimental simulation of limestone flaking by relative humidity cycling and crystallization of salts. *Materiales de Construcción*, 58(289-290).
- López-Arce, P., Fort, R., Gómez-Heras, M., Pérez-Monserrat, E., & Varas-Muriel, M. J. (2011c). Preservation strategies for avoidance of salt crystallization in El Paular Monastery cloister. *Environmental Earth Sciences*, 63, 1487–1509.
- López-Arce, P., & Garcia-Guinea, J. (2005). Weathering traces in ancient bricks from historic buildings. *Building and Environment*, 40(7), 929-941.
- López-Arce, P., Garcia-Guinea, J., Benavente, D., Tormo, L., & Doehne, E. (2009). Deterioration of dolostone by magnesium sulphate salt: An example of incompatible building materials at Bonaval Monastery, Spain. *Construction and Building Materials*, 23(2), 846-855.
- López-Arce, P., Garcia-Guinea, J., Gracia, M., & Obis, J. n. (2003). Bricks in historical buildings of Toledo City: characterisation and restoration. *Materials Characterization*, 50(1), 59-68.
- López-Arce, P., Gomez-Villalba, L. S., Martinez-Ramirez, S., Álvarez de Buergo, M., & Fort, R. (2011a). Influence of relative humidity on the carbonation of calcium hydroxide nanoparticles and the formation of calcium carbonate polymorphs. *Powder Technology*, 205(1), 263–269.
- López-Arce, P., Gomez-Villalba, L. S., Pinho, L., Fernández-Valle, M. E., Álvarez de Buergo, M., & Fort, R. (2010). Influence of porosity and relative humidity on consolidation of dolostone with calcium hydroxide nanoparticles: Effectiveness assessment with non-destructive techniques. *Materials Characterization*, 61(2), 168–184.
- López-Arce, P., & Zornoza-Indart, A. (2015). Carbonation acceleration of calcium hydroxide nanoparticles: induced by yeast fermentation. *Applied Physics A*, 120(4), 1475-1495.
- López-Arce, P., Zornoza-Indart, A., Gomez-Villalba, L., Pérez-Monserrat, E. M., Alvarez de Buergo, M., Vivar, G., & Fort, R. (2013a). Archaeological ceramic amphorae from underwater marine environments:

- Influence of firing temperature on salt crystallization decay. *Journal of the European Ceramic Society*, 33(10), 2031-2042.
- López-Arce, P., Zornoza-Indart, A., Gómez-Villalba, L. S., & Fort, R. (2011d). *Increase of durability of carbonate stones consolidated with nanoparticles of Ca(OH)₂*. Paper presented at the 12th International congress on durability of building materials and components, Porto, Portugal.
- López-Arce, P., Zornoza-Indart, A., Gómez-Villalba, L. S., & Fort, R. (2013b). Short- and Longer-Term Consolidation Effects of Portlandite (CaOH)₂. *Journal of Materials in Civil Engineering*, 25(11), 1655-1665.
- López-Arce, P., Zornoza-Indart, A., Vázquez-Calvo, C., Gomez-Heras, M., de Buergo, M. A., & Fort, R. (2011b). Evaluation of Portable Raman for the Characterization of Salt Efflorescences at Petra, Jordan. *Spectroscopy Letters*, 44(7-8), 505-510.
- López-Polín, L. (2012). Possible interferences of some conservation treatments with subsequent studies on fossil bones: A conservator's overview. *Quaternary International*, 275, 120-127.
- Louis, M., Garcí'a del Cura, M. A., Spairani, Y., & Blas, D. (2001). Los Palacios Civiles de la calle Gravina de Alicante: las piedras utilizadas en su construcción y su alteración por sales. *Materiales de Construcción*, 51(262).
- Lubbadeh, J. (2009). Visitar los tesoros sumergidos. *El Correo de la UNESCO*, pp. 11-13.
- Lukaszewicz, J. W. (1996). *The influence of pre-consolidation with ethyl silicate on soluble salts*. Paper presented at the Proceedings / of the 8th International congress on deterioration and conservation of stone, Berlin.
- Luque, A., Cultrone, G., Sebastián, E., & Cazalla, O. (2008). Evaluación de la eficacia de tratamientos en el incremento de la durabilidad de una calcarenita bioclástica (Granada, España). *Materiales de Construcción*, 58(292), 115-128.
- Macarrón, A. M. (1995). *Historia de la conservación y la restauración desde la antigüedad hasta finales del siglo XIX*. Madrid: Tecnos.
- Macarrón, A. M. (2008). *Conservación del Patrimonio Cultural. Criterios y normativas*: Editorial Síntesis.
- Macchia, A., Greco, E., Cagno, S., Prestileo, F., Vandevoorde, D., Cnudde, V., . . . Verhaeven, E. (2013). YOUTH in the CONSERVATION of CULTURAL HERITAGE, YOCOCU 2012 Validation of in situ Applicable Measuring Techniques for Analysis of the Water Adsorption by Stone. *Procedia Chemistry*, 8, 317-327.
- Macchia, A., Greco, E., Cagno, S., Prestileo, F., Vasanelli, E., Sileo, M., . . . Aiello, M. A. (2013). YOUTH in the CONSERVATION of CULTURAL HERITAGE, YOCOCU 2012 Non-destructive Techniques to Assess Mechanical and Physical Properties of Soft Calcarenitic Stones. *Procedia Chemistry*, 8, 35-44.
- Madathingal, R. R., & Wunder, S. L. (2011). Thermal degradation of poly(methyl methacrylate) on SiO₂ nanoparticles as a function of SiO₂ size and silanol density. *Thermochimica Acta*, 526(1-2), 83-89.
- Malaga-Starzec, K., Åkesson, U., Lindqvist, J. E., & Schouenborg, B. (2006). Microscopic and macroscopic characterization of the porosity of marble as a function of temperature and impregnation. *Construction and Building Materials*, 20(10), 939-947.
- Manoli, F., & Dalas, E. (2000). Spontaneous precipitation of calcium carbonate in the presence of ethanol, isopropanol and diethylene glycol. *Journal of Crystal Growth*, 218(2-4), 359-364.
- Manoudis, P. N., Karapanagiotis, I., Tsakalof, A., Zuburtikudis, I., & Panayiotou, C. (2008). Superhydrophobic Composite Films Produced on Various Substrates. *Langmuir*, 24, 11225-11232.
- Manoudis, P. N., Tsakalof, A., Karapanagiotis, I., Zuburtikudis, I., & Panayiotou, C. (2009). Fabrication of super-hydrophobic surfaces for enhanced stone protection. *Surface & Coatings Technology*, 203, 1322-1328.
- Maravelaki-Kalaitzaki, P., Kallithrakas-Kontos, N., Korakaki, D., Agioutantis, Z., & Maurigiannakis, S. (2006). Evaluation of silicon-based strengthening agents on porous limestones. *Progress in Organic Coatings*, 57(2), 140-148.

- Margiotta, S., & Negri, S. (2004). *Ila ricerca dell'acqua perduta. Nuove conoscenze del sottosuolo nel Salento leccese* (Congedo Ed.).
- Márquez, B., Ollé, A., & Sala, R. (1999). Análisis microscópico de los instrumentos de Galería (Sierra de Atapuerca). Actividades desarrolladas y formas de uso. In C. Diéz, A. Rosas & E. Carbonell (Eds.), *Atapuerca : ocupaciones humanas y paleoecología del yacimiento de Galería* (pp. 353-369). Zamora: Consejería de Educación y Cultura.
- Márquez, B., Ollé, A., Sala, R., & Vergés, J. M. (2001). Perspectives méthodologiques de l'analyse fonctionnelle des ensembles lithiques du Pléistocène inférieur et moyen d'Atapuerca (Burgos, Espagne). *L'Anthropologie*, 105, 281-299.
- Martin, J. E., & Odinek, J. (1992). On the turbidity of silica gels: Aggregation in the presence of coulomb interactions. *Journal of Colloid and Interface Science*, 154(2), 461-480.
- Martínez, M. J. (2000). *Historia y teoría de la conservación y restauración artística*: Tecnos.
- Matienzo, L. J., & Snow, C. E. (1986). The Chemical Effects of Hydrochloric Acid and Organic Solvents on the Surface of Ivory. *Studies in conservation*, 31(3), 133-139.
- Matteini, M., & Moles, A. (2001). *La química en la restauración. Los materiales del arte pictórico* (I. A. d. P. Histórico Ed.). Hondarribia (Gipúzcoa): Nerea S.A.
- McGreevy, J. P., & Smith, B. (1982). Salt weathering in hot deserts: Observation on the design of simulation experiments. *Geografiska Annaler. Series A, Physical Geography*, 64 (3/4), 161-170.
- McKinley, J. M., Warke, P., Lloyd, C. D., Ruffell, A. H., & Smith, B. J. (2006). Geostatistical analysis in weathering studies: case study for Stanton Moor building sandstone. *Earth Surface Processes and Landforms*, 31(8), 950-969.
- McKinley, J. M., & Warke, P. A. (2007). Controls on permeability: implications for stone weathering. *Geological Society, London, Special Publications*, 271(1), 225-236.
- Melo, M. J., Bracci, S., Camaiti, M., Chiantore, O., & Piacenti, F. (1999). Photodegradation of acrylic resins used in the conservation of stone. *Polymer Degradation and Stability*, 66(1), 23-30.
- Méndez, L., López, A., Betancourt, R., Alcaraz, C., Paredes, A. R., Silva-Herzog, D., . . . Paz, L. (2011). Efecto del hidróxido de calcio puro y en nanopartículas sobre cultivos celulares. *Ciencias de la Salud de la UAde C*, 24-27.
- Mendiña, J., Fort, R., & García del Cura, M. A. (2005). *Las piedras utilizadas en la construcción de los bienes de interés cultural de la Comunidad de Madrid anteriores al siglo XIX*: IGME.
- Merino, J. M. (1994). *Tipología Lítica* (Vol. 9): SOCIEDAD DE CIENCIAS ARANZADI.
- Miller, A. Z., Rogerio-Candelera, M. A., Dionísio, A., Macedo, M. F., & Saiz-Jiménez, C. (2012). Assessing the influence of surface roughness on the epilithic colonisation of limestones by non-contact techniques. *Materiales de Construcción*, 62(307), 411-424.
- Miller, A. Z., Sanmartín, P., Pereira-Pardo, L., Dionísio, A., Saiz-Jimenez, C., Macedo, M. F., & Prieto, B. (2012). Bioreceptivity of building stones: A review. *Science of The Total Environment*, 426, 1-12.
- Mingarro, F. (1996a). Disgregación mecánica de materiales. In F. Mingarro (Ed.), *Degradación y conservación del patrimonio arquitectónico* (pp. 321-332). Madrid: Editorial Complutense, S.A.
- Mingarro, F. (1996b). Física del aire. In F. Mingarro (Ed.), *Degradación y conservación del patrimonio arquitectónico* (pp. 353-370). Madrid: Editorial Complutense, S.A.
- Mingarro, F. (1996c). Química del aire. In F. Mingarro (Ed.), *Degradación y conservación del patrimonio arquitectónico* (pp. 371-384). Madrid: Editorial Complutense, S.A.
- Mingarro, F. (1996e). Procesos de alteración. In F. Mingarro (Ed.), *Degradación y conservación del patrimonio arquitectónico* (pp. 385-398). Madrid: Editorial Complutense, S.A.
- Ministerio de Educación, Cultura y Deporte. (2014). *Estadísticas Culturales 2014*. Ministerio de Educación, Cultura y Deporte.
- Ministerio de Cultura. (2009). *Libro Verde. Plan Nacional de Protección del Patrimonio Cultural Subacuático Español*. Cartagena: Ministerio de Cultura.

- Mitchell, R., & Gu, J. D. (2000). Changes in the biofilm microora of limestone caused by atmospheric pollutants. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 46, 299-303.
- Monahan, E. C. (1986). The ocean as a source for atmospheric particles. In P. Buat-Ménard (Ed.), *The Role of Air Sea Exchange in Geochemical Cycling* (Vol. 185, pp. 129-155). Reidel, Dordrecht: Mathematical and Physusal Sciences.
- Moorehead, D. R. (1986). Cementation by the carbonation of hydrated lime. *Cement and Concrete Research*, 16(5), 700-708.
- Moropoulou, A., Bakolas, A., & Bisbikou, K. (1995). Recent Advances in Thermal Analysis and Calorimetry Characterization of ancient, byzantine and later historic mortars by thermal and X-ray diffraction techniques. *Thermochemica Acta*, 269, 779-795.
- Mosquera, M., & Carbonell, E. (1992). La talla Itálica en Atapuerca (Burgos). *Trabajos de Prehistoria*, 49, 131-154.
- Mosquera, M. J. (2013). Nuevos productos para restauración y conservación del Patrimonio Cultural RIIPAC: *Revista sobre Patrimonio Cultural: Regulación, Propiedad Intelectual e Industrial*, 2, 153-172.
- Mosquera, M. J., Bejarano, M., de la Rosa-Fox, N., & Esquivias, L. (2003). Producing Crack-Free Colloid-Polymer Hybrid Gels by Tailoring Porosity. *Langmuir*, 19(3), 951-957.
- Mosquera, M. J., de los Santos, D. M., Montes, A., & Valdez-Castro, L. (2008a). New Nanomaterials for Consolidating Stone. *Langmuir*, 24(6), 2772-2778.
- Mosquera, M. J., de los Santos, D. M., & Rivas, T. (2010). Surfactant-Synthesized Ormosils with Application to Stone Restoration. *Langmuir*, 26(9), 6737-6745.
- Mosquera, M. J., Santos, D. M. d. I., Valdez-Castro, L., & Esquivias, L. (2008b). New route for producing crack-free xerogels: Obtaining uniform pore size. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 354(2-9), 645-650.
- Mottershead, D., Gorbushina, A., Lucas, G., & Wright, J. (2003). The influence of marine salts, aspect and microbes in the weathering of sandstone in two historic structures. *Building and Environment*, 38(9-10), 1193-1204.
- Müller, N. S., Kilikoglou, V., Day, P. M., & Vekinis, G. (2010). The influence of temper shape on the mechanical properties of archaeological ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, 30(12), 2457-2465.
- Muñoz., C. (2010). El patrimonio cultural ante la crisis económica. *Patrimonio Cultural de España, La economía del Patrimonio Cultural*(3), 9-13.
- Museo de la Evolución Humana. (2015). Noticias. El Sistema Atapuerca incrementa sus visitas en 2014 en un 23 por ciento y el MEH en casi un 30 por ciento.
- Musi , S., Filipovi -Vincekovi , N., & Sekovani , L. (2011). Precipitation of amorphous SiO₂ particles and their properties. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 28, 89-94.
- Mustoe, G. E. (1982). The origin of honeycomb weathering. *Geological Society of America Bulletin*, 93, 108-115.
- Naidu, S., Liu, C., & Scherer, G. W. (2015). Hydroxyapatite-based consolidant and the acceleration of hydrolysis of silicate-based consolidants. *Journal of Cultural Heritage*, 16(1), 94-101.
- Natali, I., Carretti, E., Angelova, L., Baglioni, P., Weiss, R. G., & Dei, L. (2011). Structural and mechanical properties of "peelable" organoaqueous dispersions with partially hydrolyzed poly(vinyl acetate)-borate networks: applications to cleaning painted surfaces. *Langmuir*, 27(21), 13226-13235.
- Natali, I., Tempesti, P., Carretti, E., Potenza, M., Sansoni, S., Baglioni, P., & Dei, L. (2014). Aragonite Crystals Grown on Bones by Reaction of CO₂ with Nanostructured Ca(OH)₂ in the Presence of Collagen. Implications in Archaeology and Paleontology. *Langmuir*, 30(2), 660-668.
- Natali, I., Tomasin, P., Becherini, F., Bernardi, A., Ciantelli, C., Favaro, M., . . . Bonazza, A. (2015). Innovative consolidating products for stone materials: field exposure tests as a valid approach for assessing durability. *Heritage Science*, 3(1), 1-13.

- Navazo, M., Colina, A., Domínguez-Bella, S., & Benito-Calvo, A. (2008). Raw stone material supply for Upper Pleistocene settlements in Sierra de Atapuerca (Burgos, Spain): flint characterization using petrographic and geochemical techniques. *Journal of Archaeological Science*, 35(7), 1961-1973.
- Nieto, X. (2009). El Centre d'Arqueologia subaquàtica de Catalunya (CASC) i l'arqueologia subaquàtica a Catalunya. In X. Nieto & M. A. Cau (Eds.), *Arqueologia Nàutica Mediterrània. Monografies del CASC 8* (pp. 79-100).
- Noiriel, C., Renard, F., Doan, M.-L., & Gratier, J.-P. (2010). Intense fracturing and fracture sealing induced by mineral growth in porous rocks. *Chemical Geology*, 269(3-4), 197-209.
- O'Brien, P. (1990). An experimental study of the effects of salt erosion on pottery. *Journal of Archaeological Science*, 17(4), 393-401.
- Obst, M., Dynes, J. J., Lawrence, J. R., Swerhone, G. D. W., Benzerara, K., Karunakaran, C., . . . Hitchcock, A. P. (2009). Precipitation of amorphous CaCO₃ (aragonite-like) by cyanobacteria: A STXM study of the influence of EPS on the nucleation process. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 73, 4180-4198.
- Ogino, T., Suzuki, T., & Sawada, K. (1987). The formation and transformation mechanism of calcium carbonate in water. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 51(10), 2757-2767.
- Olin, J. S., & Franklin, A. D. (1982). *Archaeological ceramics : papers presented at a seminar on Ceramics as Archaeological Material held at the Smithsonian Institution, Washington, D.C. and the National Bureau of Standards, Gaithersburg, Maryland, 29 September-1 October 1980, one of the Smithsonian Institution/National Bureau of Standards seminars on the Application of the Materials and Measurement Sciences to Archaeology and Museum Conservation ... / editors Jacqueline S. Olin, Alan D. Franklin*. Washington, D.C.: Washington, D.C. : Smithsonian Institution Press.
- Ollé, A. (2003). *Variabilitat i patrons funcionals en els sistemes tècnics de mode 2. Anàlisi de les deformacions d'ús en los conjunts lítics del Riparo Esterno de Grotta Paglicci (Rignano Garganico, Foggia), Áridos (Arganda, Madrid) i Galería-TN (Sierra de Atapuerca, Burgos)*. Universitat Rovira i Virgili, Tarragona.
- Ollé, A., Mosquera, M., Rodríguez, X. P., de Lombera-Hermida, A., García-Antón, M. D., García-Medrano, P., . . . Carbonell, E. (2013). The Early and Middle Pleistocene technological record from Sierra de Atapuerca (Burgos, Spain). *Quaternary International*, 295, 138-167.
- OMT. (2015). Panorama OMT del turismo internacional.
- ONU. (1987). *Nuestro futuro común*. Tokio, Japon.
- Ordaz, J., & Esbert, R. M. (1988). Glosario de términos relacionados con el deterioro de las piedras de construcción. *Materiales de Construcción*, 38(209), 39-45.
- Ordoñez, S. (1996a). Petrofísica: aspectos generales. In F. Mingarro (Ed.), *Degradación y conservación del patrimonio arquitectónico* (pp. 193-212). Madrid: Editorial Complutense, S.A.
- Ossola, F., Tomasin, P., De Zorzi, C., El Habra, N., Chiurato, M., & Favaro, M. (2012). New calcium alkoxides for consolidation of carbonate rocks. Influence of precursors' characteristics on morphology, crystalline phase and consolidation effects. *New Journal of Chemistry*, 36(12), 2618-2624.
- Oxford Instruments Analytical. (2003). Nanotechnology. Technology and market dynamics-a unique opportunity. In O. I. Analytical (Ed.).
- Pamplona, M., M., K., Sneathlage, R., & Barros, L. A. (2007). Drilling resistance: overview and outlook. *Z. dt. Ges. Geowiss*, 158(3), 665-676.
- Papida, S., Murphy, W., & May, E. (2000). Enhancement of physical weathering of building stones by microbial populations. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 46(4), 305-317.
- Paskoff, R., & Sanlaville, P. (1983). *Les côtes de la Tunisie : Variation du niveau marin depuis le Tyrrhénien*. Lyon.
- Paskoff, R., & Sanlaville, P. (1986). Oscillations climatiques en Tunisie littorale depuis le dernier interglaciaire jusqu'au début de l'Holocène. *Bulletin de l'Association française pour l'étude du quaternaire*, 78-83.
- Patankar, N. A. (2009). Hydrophobicity of Surfaces with Cavities: Making Hydrophobic Substrates from Hydrophilic Materials? *Journal of Adhesion Science and Technology*, 23, 413-433.

- Pérez-Arantegui, J., Molera, J., Larrea, A., Pradell, T., Vendrell-Saz, M., Borgia, I., . . . Viti, C. (2001). Luster Pottery from the Thirteenth Century to the Sixteenth Century: A Nanostructured Thin Metallic Film. *Journal of the American Ceramic Society*, 84, 42-46.
- Perić, J., Vučak, M., Krstulović, R., Brečević, L., & Kralj, D. (1996). Phase transformation of calcium carbonate polymorphs. *Thermochimica Acta*, 277, 175-186.
- Pineda, A. (Cartographer). (1997). Mapa Geológico de España Escala 1:5000. Hoja de Burgos (200) 19-10. 2_ Serie (MAGNA).
- Pinho, L. (2013). *Titania-Silica composite Materials for Self-Cleaning Application on Monumental Stones*. Universidad de Cádiz, Cádiz.
- Pinho, L., & Mosquera, M. J. (2011). Titania-Silica Nanocomposite Photocatalysts with Application in Stone Self-Cleaning. *The Journal of Physical Chemistry*, 115(46), 22851-22862.
- Pinna, D., Salvadori, B., & Galeotti, M. (2012). Monitoring the performance of innovative and traditional biocides mixed with consolidants and water-repellents for the prevention of biological growth on stone. *Science of The Total Environment*, 423, 132-141.
- Pinna, D., Salvadori, B., & Porcinai, S. (2011). Evaluation of the application conditions of artificial protection treatments on salt-laden limestones and marble. *Construction and Building Materials*, 25, 2723-2732.
- Pinto, A. P. F., & Rodrigues, J. D. (2008). Stone consolidation: The role of treatment procedures. *Journal of Cultural Heritage*, 9(1), 38-53.
- Pittaluga, D., Fratini, F., Nielsen, A., & Rescic, S. (2012). *Industrial archeological sites and architectonic remains: the problem of consolidation in humid areas*. Paper presented at the Proceedings of Scienza e Beni Culturali XXVIII, Bressanone, Italy.
- Pizzorusso, G., Fratini, E., Eiblmeier, J., Giorgi, R., Chelazzi, D., Chevalier, A., & Baglioni, P. (2012). Physicochemical characterization of acrylamide/bisacrylamide hydrogels and their application for the conservation of easel paintings. *Langmuir*, 28(8), 3952-3961.
- Prieto, B., & Silva, B. (2005). Estimation of the potential bioreceptivity of granitic rocks from their intrinsic properties. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 56(4), 206-215.
- Qing, Y., Zenan, Z., Deyu, K., & Rongshen, C. (2007). Influence of nano-SiO₂ addition on properties of hardened cement paste as compared with silica fume. *Construction and Building Materials*, 21(3), 539-545.
- Qing, Y., Zenan, Z., Li, S., & Rongshen, C. (2006). A comparative study on the pozzolanic activity between nano-SiO₂ and silica fume. *Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed.*, 21(3), 153-157.
- Quagliarini, E., Bondioli, F., Goffredo, G. B., Cordoni, C., & Munafò, P. (2012). Self-cleaning and de-polluting stone surfaces: TiO₂ nanoparticles for limestone. *Construction and Building Materials*, 37, 51-57.
- Quam, R. Yacimientos de la Sierra de Atapuerca: Patronato de Turismo de la Provincia de Burgos.
- Ranalli, G., Chiavarini, M., Guidetti, V., Marsala, F., Matteini, M., Zanardini, E., & Sorlini, C. (1997). The III International Symposium on Biodeterioration and Biodegradation The use of microorganisms for the removal of sulphates on artistic stoneworks. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 40(2), 255-261.
- Remmers. (2007). Ficha técnica KSE300
- Riccardi, M. P., Messiga, B., & Duminuco, P. (1999). An approach to the dynamics of clay firing. *Applied Clay Science*, 15(3-4), 393-409.
- Riederer, J. (1988). The decay and conservation of marbles on archaeological monuments. In N. H. a. M. Waelkens (Ed.), *Classical Marble: Geochemistry, Technology, Trade* (Vol. 153, pp. 465-474). Netherlands: Kluwer Academic Publishers.
- RILEM. (1980). Recommandations provisoires de la commission 25-PEM Protection et érosion des monuments. Essais recommandés pour mesurer l'alteration des pierres et évaluer l'efficacité des méthodes de traitement. *RILEM, Matériaux de Constructions*, 13(75).

- Rodgers, K. A., & Cressey, G. (2001). The occurrence, detection and significance of moganite among some silica sinters. *Mineralogical Magazine*, 65, 157-167.
- Rodrigues da Costa, D. M., & Delgado Rodrigues, J. (2011). *The Effect of Water on the Durability of Granitic Materials Consolidated With Ethyl Silicates*. Paper presented at the CCI Symposium. Adhesives and Consolidants for conservation: Research and Applications, Ottawa.
- Rodrigues, J. D., & Grossi, A. (2007). Indicators and ratings for the compatibility assessment of conservation actions. *Journal of Cultural Heritage*, 8(1), 32-43.
- Rodriguez-Navarro, C., & Doehne, E. (1999). Salt weathering: influence of evaporation rate, supersaturation and crystallization pattern. *Earth Surface Processes and Landforms*, 24(3), 191-209.
- Rodriguez-Navarro, C., Doehne, E., & Sebastian, E. (1999). Origins of honeycomb weathering: The role of salts and wind. *Geological Society of America Bulletin*, 111(8), 1250-1255.
- Rodriguez-Navarro, C., Jround, F., Schiro, M., Ruiz-Agudo, E., & González-Muñoz, M. T. (2012). Influence of Substrate Mineralogy on Bacterial Mineralization of Calcium Carbonate: Implications for Stone Conservation. *Applied and Environmental Microbiology*, 78(11), 4017-4029.
- Rodriguez-Navarro, C., Rodriguez-Gallego, M., Ben Chekroun, K., & Gonzalez-Munoz, M. T. (2003). Conservation of ornamental stone by Myxococcus xanthus-induced carbonate biomineralization. *Appl Environ Microbiol*, 69(4), 2182-2193.
- Rodriguez-Navarro, C., Ruiz-Agudo, E., Ortega-Huertas, M., & Hansen, E. (2005). Nanostructure and Irreversible Colloidal Behavior of Ca(OH)₂: Implications in Cultural Heritage Conservation. *Langmuir*, 21(24), 10948-10957.
- Rodriguez-Navarro, C., & Sebastian, E. (1996). Role of particulate matter from vehicle exhaust on porous building stones (limestone) sulfation. *Science of The Total Environment*, 187(2), 79-91.
- Rodriguez-Navarro, C., Suzuki, A., & Ruiz-Agudo, E. (2013). Alcohol Dispersions of Calcium Hydroxide Nanoparticles for Stone Conservation. *Langmuir*, 29(36), 11457-11470.
- Rodriguez, M. (4 de junio 2014). Copias de ánforas para difundir el patrimonio submarino. *El País*.
- Romanus, K., Baeten, J., Poblome, J., Accardo, S., Degryse, P., & Jacobs, P. (2009). Wine and olive oil permeation in pitched and non-pitched ceramics: relation with results from archaeological amphorae from Sagalassos. *Turkish Journal of Archaeological Science*, 36(3), 900-909.
- Romero, H. L., Gálvez, J. C., Lucea, I., & Moragues, A. (2012). *Durabilidad y propiedades mecánicas del hormigón autocompactante con adición de microsílíce y nanosílíce*. Paper presented at the 3º Congreso Iberoamericano sobre Hormigón Autocompactante. (HAC 2012), Madrid.
- Rovella, N., Andaloro, M., Crisci, G. M., Russa, M. F. L., Pelosi, C., Pogliani, P., & Ruffolo, S. A. (2014). *Cappadocian rupestrian churches and conservative strategies: From the lab to the archeological site*. Paper presented at the VIII Congresso Nazionale di Archeometria Scienze e Beni Culturali: stato dell'arte e prospettive, Bologna, Italy.
- Ruffolo, S. A., La Russa, M. F., Malagodi, M., Oliviero Rossi, C., Palermo, A. M., & Crisci, G. M. (2010). ZnO and ZnTiO₃ nanopowders for antimicrobial stone coating. *Applied Physics A*, 100(3), 829-834.
- Ruijgrok, E. C. M. (2006). The three economic values of cultural heritage: a case study in the Netherlands. *Journal of Cultural Heritage*, 7(3), 206-213.
- Ruivo, A., Gomes, C., Lima, A., Botelho, M. L., Melo, R., Belchior, A., & Pires de Matos, A. (2008). Gold nanoparticles in ancient and contemporary ruby glass. *Journal of Cultural Heritage*, 9, 134-137.
- Ruiz-Agudo, E., Mees, F., Jacobs, P., & Rodriguez-Navarro, C. (2007). The role of saline solution properties on porous limestone salt weathering by magnesium and sodium sulfates. *Environmental Geology*, 52(2), 269-281.
- Saitoh, Y., Hattori, J., Chinone, S., Nihei, N., Tsuda, Y., Kurahashi, H., & Kobayashi, M. (2004). Yeast-generated CO₂ as a convenient source of carbon dioxide for adult mosquito sampling. *J Am Mosq Control Assoc*, 20(3), 261-264.

- Sala, R. (1993). *Introducció d'un model reològic de les deformacions microscòpiques per ús en objectes lítics. Primers resultats al Complex del Plistocè Mig de la Sierra de Atapuerca*. Universitat de Barcelona, Barcelona.
- Sala, R. (1997). *Formes d'ús i criteris d'efectivitat en conjunts de mode 1 i mode 2: Anàlisi de les deformacions per ús dels instruments lítics del Plistocè inferior (TD6) i mitjà (TG11) de la Sierra d'Atapuerca.*, Universitat Rovira i Virgili, Tarragona.
- Saldoval del Rio, F. (1996). Estructura cristalina de las arcillas y tecnología de su cocción In F. Mingarro (Ed.), *Degradación y conservación del patrimonio arquitectónico: Cursos de verano de El Escorial de la Universidad Complutense de Madrid, 1994* (pp. 139-152).
- Salvadori, B., & Dei, L. (2001). Synthesis of Ca(OH)₂ Nanoparticles from Diols. *Langmuir*, 17(8), 2371-2374.
- Sancha, N. (29 de marzo de 2016). El jefe sirio de Antigüedades asegura que el 80% de la ruinas de Palmira está en buen estado. *El País*.
- Sanchez-Moral, S., Garcia-Guinea, J., Luque, L., Gonzalez-Martin, R., & López-Arce, P. (2004). Carbonation kinetics in roman-like lime mortar. *Materiales de Construcción*, 54, 23-37.
- Sassoni, E., Franzoni, E., Pigino, B., Scherer, G. W., & Naidu, S. (2013). Consolidation of calcareous and siliceous sandstones by hydroxyapatite: Comparison with a TEOS-based consolidant. *Journal of Cultural Heritage*, 14(3, Supplement), 103-108.
- Sawicki, M., & Thomas, R. (2011). *Tendency in aging behaviour of gilded surfaces formed with synthetic polymers*. Paper presented at the CCI Symposium- Adhesives and consolidants for conservation: Research and applications, Ottawa.
- Scalarone, D., Lazzari, M., & Chiantore, O. (2012). Acrylic protective coatings modified with titanium dioxide nanoparticles: Comparative study of stability under irradiation. *Polymer Degradation and Stability*, 97(11), 2136-2142.
- Scardino, A. J., Guenther, J., & de Nys, R. (2008). Attachment point theory revisited: the fouling response to a microtextured matrix. *Biofouling*, 24(1), 45-53.
- Scardino, A. J., Harvey, E., & De Nys, R. (2006). Testing attachment point theory: diatom attachment on microtextured polyimide biomimics. *Biofouling*, 22(1), 55 – 60.
- Schäf, O., Ghobarkar, H., Garnier, A., Vagner, C., Lindner, J. K. N., Hanss, J., & Reller, A. (2006). Synthesis of nanocrystalline low temperature silica polymorphs. *Solid State Sciences*, 8(6), 625-633.
- Scherer, G. W., & Wheeler, G. (2009). Silicate Consolidants for Stone *Key Engineering Materials*, 391, 1-25.
- Seinfeld, J. H., & Pandis, S. N. (1998). *Atmospheric chemistry and physics: from air pollution to climate change*: Wiley.
- Semenov, S. A., & Mitja, A. V. (1981). *Tecnología prehistórica: estudio de las herramientas y objetos antiguos a través de las huellas de uso*. Madrid (Spain): Akal.
- Sequeira, S., Casanova, C., & Cabrita, E. J. (2006). Deacidification of paper using dispersions of Ca(OH)₂ nanoparticles in isopropanol. Study of efficiency. *Journal of Cultural Heritage*, 7(4), 264-272.
- Shaffer, R. J. (1932). *The Weathering of Natural Building Stones* (2004 Edition ed.).
- Sierra-Fernandez, A., Gomez-Villalba, L. S., Milosevic, O., Fort, R., & Rabanal, M. E. (2014). Synthesis and morpho-structural characterization of nanostructured magnesium hydroxide obtained by a hydrothermal method. *Ceramics International*, 40(8, Part A), 12285-12292.
- Silva, B., Rivas, T., & Prieto, B. (1999). Consolidating and water repellent treatments applied to wet and salt contaminated granite. *Materiales de Construcción*, 50(257), 15-31.
- Slížková, Z., & Frankeová, D. (2012). *Consolidation of porous limestone with nanolime laboratory study*. Paper presented at the 12th International Congress on the Deterioration and Conservation of Stone, New York (EEUU).
- Smallegange, R. C., Schmied, W. H., van Roey, K. J., Verhulst, N. O., Spitzen, J., Mukabana, W. R., & Takken, W. (2010). Sugar-fermenting yeast as an organic source of carbon dioxide to attract the malaria mosquito *Anopheles gambiae*. *Malaria Journal*, 9(1), 1-15.

- Smith, B. J., & Prikryl, R. (2007). Diagnosing decay: the value of medical analogy in understanding the weathering of building stones. *The Geological Society of London*, 271, 1-8.
- Steinbuechel, A., & Flemming, H.-C. (1998). Biodegradable Polymers and Macromolecules Relevance of biofilms for the biodeterioration of surfaces of polymeric materials*. *Polymer Degradation and Stability*, 59(1), 309-315.
- Stepien, P., Kozłowski, R., & Tokarz, M. (1993). Gypstop—colloidal silica for protective coating of porous building materials: Practical experience at the Wawel Castle, Cracow, Poland. In C. A. Brebbia & R. J. B. Frewer (Eds.), *Structural Repair and Maintenance of Historical Buildings III* (pp. 304-3010). Southampton and Boston: Computational Mechanics Publications.
- Stoimenov, P. K., Klinger, R. L., Marchin, G. L., & Klabunde, K. J. (2002). Metal Oxide Nanoparticles as Bactericidal Agents. *Langmuir*, 18(17), 6679-6686.
- Suchanek, W., & Yoshimura, M. (1998). Processing and properties of hydroxyapatitebased biomaterials for use as hard tissue replacement implants. *Journal of Material Research*, 13, 94-117.
- Taniguchi, N. (1974). *On the basic concept of Nano-technology*. Paper presented at the International Conference on Production Engineering Tokyo.
- Tarriño, A. (2001). *El sílex en la Cuenca Vasco Cantábrica y Pirineo Navarro: Caracterización y su aprovechamiento en la Prehistoria*. Universidad del País Vasco-Euskal Herriko Unibertsitatea.
- Tchernia, A., & Brun, J. P. (1999). *Le vin Roman antique*. Grenoble (France): Glénat.
- Thickett, N. L., & Bradley, S. M. (2000). *Assessment of the performance of silane treatments applied to Egyptian limestone sculptures displayed in a museum environment*. Paper presented at the Ninth International Congress on Deterioration and Conservation of Stone, Amsterdam.
- Thorn, A. (2011). *The Consolidation and Bonding of Water-Saturated Siliceous Stone With Lithium Silicate A Preliminary Evaluation*. Paper presented at the CCI Symposium. Adhesives and Consolidants for Conservation: Research and Applications, Ottawa.
- Tiano, P. (1998). Biodegradation of Cultural Heritage: Decay Mechanisms and Control Methods. *Science and Technology for Cultural Heritage*, 7, 19-38.
- Tiano, P., Accolla, P., & Tomaselli, L. (1995). Phototrophic biodeteriogens on lithoid surfaces: An ecological study. *Microbial Ecology*, 29(3), 299-309.
- Tiano, P., Biagiotti, L., & Mastromei, G. (1999). Bacterial bio-mediated calcite precipitation for monumental stones conservation: methods of evaluation. *Journal of Microbiological Methods*, 36(1-2), 139-145.
- Tomaselli, L., Lamenti, G., Bosco, M., & Tiano, P. (2000). Biodiversity of photosynthetic micro-organisms dwelling on stone monuments. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 46(3), 251-258.
- Török, Á., Licha, T., Simon, K., & Siegesmund, S. (2011). Urban and rural limestone weathering; the contribution of dust to black crust formation. *Environmental Earth Sciences*, 63(4), 675-693.
- Torraca, G. (1976). *Treatment of stone in monuments: A review of principles and processes*. Paper presented at the The Conservation of Stone I: Proceedings of the International Symposium, Bologna.
- Torraca, G. (2009). *Lectures on Materials Science for Architectural Conservation*. Los Angeles: The Getty Conservation Institute.
- Tserepi, A. D., Vlachopoulou, M.-E., & Gogolides, E. (2006). Nanotexturing of poly(dimethylsiloxane) in plasmas for creating robust super-hydrophobic surfaces. *Nanotechnology*, 17, 3977-3983.
- Tuan, T. H., & Navrud, S. (2008). Capturing the benefits of preserving cultural heritage. *Journal of Cultural Heritage*, 9(3), 326-337.
- Tulliani, J.-M., & Cestari, C. B. (2005). Study of the degradation causes affecting stucco sculptures from the Valentino Castle in Turin. *Materials and Structures*, 38(3), 425-432.
- Unesco. Sitio arqueológico de Atapuerca. Retrieved 13 septiembre, 2015, from <http://whc.unesco.org/es/list/989>
- Unesco. (1972). *Convención sobre la Protección del Patrimonio Mundial Cultural y Natural* París.
- Unesco. (2001). *Convención para la protección del Patrimonio Cultural Subacuático*. París.

- Unesco, ICCROM, ICOMOS, & UICN. (2014). *Gestión del Patrimonio Mundial Cultural Unesco* (Ed.)
- Urosevic, M., Sebastián-Pardo, E., & Cardell, C. (2010). Rough and polished travertine building stone decay evaluated by a marine aerosol ageing test. *Construction and Building Materials*, 24, 1438–1448.
- Urosevic, M., Sebastián, E., & Cardell, C. (2013). An experimental study on the influence of surface finishing on the weathering of a building low-porous limestone in coastal environments. *Engineering Geology*, 154, 131-141.
- Van Balen, K. (2005). Carbonation reaction of lime, kinetics at ambient temperature. *Cement and Concrete Research*, 35(4), 647-657.
- Van Balen, K., & Van Gemert, D. (1994). Modelling lime mortar carbonation. *Materials and Structures*, 27(7), 393-398.
- Van den Eynde, V. C., Mateos, F. J., & Paradelo, R. (2013). Degradability of building stone: Influence of the porous network on the rate of dissolution of carbonate and evaporitic rocks. *Journal of Cultural Heritage*, 14(2), 89-96.
- Van der Werf, I. D., Ditaranto, N., Picca, R. A., Sportelli, M. C., & Sabbatini, L. (2015). Development of a novel conservation treatment of stone monuments with bioactive nanocomposites. *Heritage Science*, 3(1), 1-9.
- Van Dijken, J. P., Weusthuis, R. A., & Pronk, J. T. (1993). Kinetics of growth and sugar consumption in yeasts. *Antonie Van Leeuwenhoek*, 63(3-4), 343-352.
- Varas-Muriel, M. J., Fort, R., Martínez-Garrido, M. I., Zornoza-Indart, A., & López-Arce, P. (2014). Fluctuations in the indoor environment in Spanish rural churches and their effects on heritage conservation: Hygro-thermal and CO₂ conditions monitoring. *Building and Environment*, 82, 97-109.
- Veerle, C., Geert, S., Matthieu, B., Jan, D., Björn, D. S., Tom, S., . . . Patric, J. (2009). Multi-disciplinary characterisation of a sandstone surface crust. *Science of The Total Environment*, 407(20), 5417-5427.
- Villegas, R., Martín, L., Vale, J. F., Bello, M. A., & Alcalde, M. (1996). *Characterization and conservation of stone used in the Cathedral of Almería (Spain)*. Paper presented at the 8th International Congress on Deterioration and Conservation of Stone, Berlin.
- Villegas, R., Sameño, M., & Baglioni, R. (2003). Tipología de Materiales para Tratamiento. Vol. 1 *etodología de Diagnóstico y la Evaluación de Tratamientos para la Conservación de los Edificios Históricos* (pp. 168-193). Granada, España: Comares.
- Villegas, T. (2011). *El Patrimonio Cultural Subacuático legado por la humanidad Unesco* (Ed.) (pp. 8).
- Visser, J. H. M. (2014). Influence of the carbon dioxide concentration on the resistance to carbonation of concrete. *Construction and Building Materials*, 67, Part A, 8-13.
- Walker, G. M., & Van Dijk, P. (2006). Physiological and Molecular Responses of Yeasts to the Environment. In A. Querol & G. Fleet (Eds.), *Yeasts in Food and Beverages* (pp. 111-152). Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg.
- Warke, P., & Smith, B. (2007). Complex weathering effects on durability characteristics of building stone. *Geological Society Special Publication*, 271, 211-224.
- Warnes, A. R. (1926). *Building stones, their properties, decay, and preservation*: E. Benn limited.
- Warscheid, T., & Braams, J. (2000). Biodeterioration of stone: a review. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 46(4), 343-368.
- Warscheid, T., Oelting, M., & Krumbein, W. E. (1991). Physico-chemical aspects of biodeterioration processes on rocks with special regard to organic pollutants. *International Biodeterioration*, 28(1), 37-48.
- Warscheid, T., Petersen, K., & Krumbein, W. E. (1989). Die Besiedlung unterschiedlicher Sandsteine durch chemoorganotrophe Bakterien und deren Einfub auf den Prozeb der Gesteinszerstörung. *Deutsche Geologische Gesellschaft*, 140, 209-217.

- Weiss, N., Slavid, I., & Wheeler, G. (2000). *Development and Assessment of Conversion Treatment for Calcareous Stone*. Paper presented at the 9th International Congress on Deterioration and Conservation of Stone, Amsterdam.
- West, H. W. H. (1970). Clay products. In J. W. Simpson & P. J. Horrobin (Eds.), *The weathering and performance of building materials* (pp. 105–133). New York: Medical and Technical.
- Wheeler, G. (2005). *Alkoxysilanes and the Consolidation of Stone*. Los Angeles: Getty Conservation Institute.
- Winkler, E. M. (1966). Important agents of weathering for building and monumental stone. *Engineering Geology*, 1(5), 381-400.
- Winkler, E. M. (1997). *Stone in Architecture Properties, Durability*. Berlin: Springer-Verlag Berlin Heidelberg.
- Yang, T., Keller, B., Magyari, E., Hametner, K., & Günther, D. (2003). Direct observation of the carbonation process on the surface of calcium hydroxide crystals in hardened cement paste using an Atomic Force Microscope. *Journal of Materials Science*, 38(9), 1909-1916.
- Young, G. J. (1958). Interaction of water vapor with silica surfaces. *Journal of Colloid Science*, 13(1), 67-85.
- Yuan, J., Zhou, S., You, B., & Wu, L. (2005). Organic Pigment Particles Coated with Colloidal Nano-Silica Particles via Layer-by-Layer Assembly. *Chemistry of Materials*, 17(14), 3587-3594.
- Zhuravlev, L. T. (2000). The surface chemistry of amorphous silica. Zhuravlev model. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 173(1–3), 1-38.
- Ziegenbalg, G., & Piaszczyński, E. (2012). *The combined application of calcium hydroxide nano-sols and silic acid ester. A promising way to consolidate stone and mortar*. Paper presented at the 12th International Conference on the deterioration and conservation of stone, Columbia University, New York.
- Zoghalmi, K., & Gomez-Gras, D. (2010). *Provenance of the building materials used in the construction of the monumental complex of Bizerta city "Hippo Acra", (Tunisia)*. Paper presented at the 8th International Symposium on the conservation of Monuments in the Mediterranean Basin, Patras (Greece).
- Zoghalmi, K., López-Arce, P., & Zornoza-Indart, A. (2016). Differential stone decay at the Spanis Tower Façade of Bizerte (Tunisia). *Journal of Materials in Civil Engineering, Accepted for publication in August 2016*.
- Zornoza-Indart, A. (2012). Técnicas de desalación *La conservación de los geomateriales usados en patrimonio* (pp. 143-154). Madrid: Universidad Complutense de Madrid
- Zornoza-Indart, A., & Lopez-Arce, P. (2016). Silica nanoparticles (SiO₂): Influence of relative humidity in stone consolidation. *Journal of Cultural Heritage*, 18, 258-270.
- Zornoza-Indart, A., López-Arce, P., Álvarez de Buergo, M., & Fort, R. (2012b). *Computed Tomography and Nuclear Magnetic Resonance to study the internal structure and measure weathering*. Paper presented at the European Geoscience Union International Congress. Weathering and Bioweathering: Techniques to measure and implication in soil formation, Viena (Austria).
- Zornoza-Indart, A., López-Arce, P., & Fort, R. (2014b). *Mecanismos de deterioro de materiales pétreos y cerámicos sumergidos en agua marina y optimización de métodos de desalación*. Paper presented at the Reunión científica del programa geomateriales. Durabilidad y conservación de geomateriales del patrimonio construido, Madrid, Spain.
- Zornoza-Indart, A., López-Arce, P., Gómez-Villalba, L. S., Varas, M. J., & Fort, R. (2012c). *Consolidation of deteriorated carbonate stones with nanoparticles of Ca(OH)₂*. Paper presented at the 12th International Conference on the deterioration and conservation of stone, New York (EEUU).
- Zornoza-Indart, A., López-Arce, P., Gómez-Villalba, M. S., Álvarez de Buergo, M., Fort, R., Vivar, G., . . . Bettuzzi, M. (2011). *Salt weathering in desalinated and non-desalinated ceramic amphorae from underwater marine environments*. Paper presented at the Salt weathering on buildings and stone sculptures. SWBSS 2011, Limassol, Cyprus.
- Zornoza-Indart, A., Lopez-Arce, P., Leal, N., Simão, J., & Zoghalmi, K. (2016a). Consolidation of a Tunisian bioclastic calcarenite: From conventional ethyl silicate products to nanostructured and nanoparticle based consolidants. *Construction and Building Materials*, 116, 188-202.

- Zornoza-Indart, A., Lopez-Arce, P., Leal, N., Simão, J., & Zoghiami, K. (2016b). Marine aerosol weathering of Mediterranean Calcarene stone: durability of ethyl silicate, nano $\text{Ca}(\text{OH})_2$, nano SiO_2 and nanostructured consolidating products. *Construction and Building Materials*, under review.
- Zornoza-Indart, A., López-Arce, P., & López-Polín, L. (2016c). Traditional and new nanoparticle based consolidating products used for the treatment of stone tools: essays on chert artifacts from Sierra de Atapuerca sites (Burgos, Spain). *Journal of Cultural Heritage*, under review.
- Zornoza-Indart, A., López-Arce, P., & López-Polín, L. (2016d). Durability of traditional and new nanoparticle based consolidating products for the treatment of archaeological stone tools: chert artifacts from Atapuerca sites (Burgos, Spain). *Journal of Cultural Heritage*, under review.
- Zornoza-Indart, A., López-Arce, P., San Andres, M., de la Roja, M., Vivar, G., Álvarez de Buergo, M., & Fort, R. (2012a). *Waterproofing materials used in Betic, Italic and Tarraconensian archaeological amphorae*. Paper presented at the IRUG 10th, Barcelona, Spain.
- Zornoza-Indart, A., López-Arce, P., Simão, J., Leal, J., & Zoghiami, K. (2014a). Accelerated aging experiments with saline fog, involving ventilation in calcarenitic monument rocks. *Comunicações Geológicas*, 101, 1181-1185.
- Zornoza-Indart, A., López-Arce, P., Zoghiami, K., Álvarez de Buergo, M., & Fort, R. (2012d). *Efficiency of salt removal using different poultices and application methods: The case of the Spanish fort of Bizerte, Tunisia*. Paper presented at the Global Stone, Alentejo, Portugal.
- Zornoza-Indart, A., López-Arce, P., Zoghiami, K., Álvarez de Buergo, M., & Fort, R. (2013). *Different environmental conditions in the consolidation of stone with organosilicic and inorganic nano $\text{Ca}(\text{OH})_2$: The case of the Spanish Fort of Bizerte, Tunisia*. Paper presented at the InART'13, Evora, Portugal.

APPENDIX I

List of publications

1.1. International papers in Indexed Scientific Journals

1. Zornoza-Indart, A., López-Arce, P., & López-Polín, L. (2016). Durability of traditional and new nanoparticle based consolidating products for the treatment of archaeological stone tools: chert artifacts from Atapuerca sites (Burgos, Spain). *Journal of Cultural Heritage, under review (sent in August 2016)*.
2. Zornoza-Indart, A., López-Arce, P., & López-Polín, L. (2016). Traditional and new nanoparticle based consolidating products used for the treatment of stone tools: essays on chert artifacts from Sierra de Atapuerca sites (Burgos, Spain). *Journal of Cultural Heritage, under review (sent in July 2016)*.
3. Zornoza-Indart, A., Lopez-Arce, P., Leal, N., Simão, J., & Zoghiami, K. (2016). Marine aerosol weathering of Mediterranean Calcarene stone: durability of ethyl silicate, nano $\text{Ca}(\text{OH})_2$, nano SiO_2 and nanostructured consolidating products. *Construction and Building Materials, under review (sent in April 2016)*.
4. Zoghiami, K., López-Arce, P., & Zornoza-Indart, A. (2016). Differential stone decay at the Spanis Tower Façade of Bizerte (Tunisia). *Journal of Materials in Civil Engineering, in press (cepted for publication in August 2016)*.
5. Zornoza-Indart, A., Lopez-Arce, P., Leal, N., Simão, J., & Zoghiami, K. (2016). Consolidation of a Tunisian bioclastic calcarenite: From conventional ethyl silicate products to nanostructured and nanoparticle based consolidants. *Construction and Building Materials, 116*, 188-202.
6. Zornoza-Indart, A., & Lopez-Arce, P. (2016). Silica nanoparticles (SiO_2): Influence of relative humidity in stone consolidation. *Journal of Cultural Heritage, 18*, 258-270.
7. López-Arce, P., & Zornoza-Indart, A. (2015). Carbonation acceleration of calcium hydroxide nanoparticles: induced by yeast fermentation. *Applied Physics A, 120(4)*, 1475-1495.
8. Zornoza-Indart, A., López-Arce, P., Simão, J., Leal, J., & Zoghiami, K. (2014). Accelerated aging experiments with saline fog, involving ventilation in calcarenitic monument rocks. *Comunicações Geológicas, 101*, 1181-1185.
9. Varas-Muriel, M. J., Fort, R., Martínez-Garrido, M. I., Zornoza-Indart, A., & López-Arce, P. (2014). Fluctuations in the indoor environment in Spanish rural churches and their effects on heritage conservation: Hygro-thermal and CO_2 conditions monitoring. *Building and Environment, 82*, 97-109.
10. López-Arce, P., Zornoza-Indart, A., Gómez-Villalba, L. S., & Fort, R. (2013). Short- and Longer-Term Consolidation Effects of Portlandite ($\text{Ca}(\text{OH})_2$). *Journal of Materials in Civil Engineering, 25(11)*, 1655-1665.
11. López-Arce, P., Zornoza-Indart, A., Gomez-Villalba, L., Pérez-Monserrat, E. M., Alvarez de Buergo, M., Vivar, G., & Fort, R. (2013). Archaeological ceramic amphorae from underwater marine environments: Influence of firing temperature on salt crystallization decay. *Journal of the European Ceramic Society, 33(10)*, 2031-2042.
12. López-Arce, P., Zornoza-Indart, A., Vázquez-Calvo, C., Gomez-Heras, M., de Buergo, M. A., & Fort, R. (2011). Evaluation of Portable Raman for the Characterization of Salt Efflorescences at Petra, Jordan. *Spectroscopy Letters, 44(7-8)*, 505-510.

13. Gómez-Villalba, L. S., López-Arce, P., Zornoza-Indart, A., Alvarez de Buergo, M., & Fort, R. (2011). Evaluation of a consolidation treatment in dolostones by mean of calcium hydroxide nanoparticles in high relative humidity conditions. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, 50(2), 59-66.

1.2. International Conferences

1. Zoghalmi, K., López-Arce, P., & Zornoza-Indart, A. (2016). *Assessment with Non Destructive Techniques of the differential stone erosion in the Spanish tower façade (Bizerte, Tunisia)*. Paper presented at the World Multidisciplinary Earth Sciences Symposium WMESS 2015, Prague, Czech Republic.

2. Zornoza-Indart, A., López-Arce, P., Simão, J., Leal, J., & Zoghalmi, K. (2014). *Accelerated aging experiments with saline fog, involving ventilation in calcarenitic monument rocks*. Paper presented at the IX Congresso Nacional de Geologia, 2º Congresso de Geologia dos Países de Língua Portuguesa, Porto, Portugal.

3. Zornoza-Indart, A., López-Arce, P., & Fort, R. (2014). *Mecanismos de deterioro de materiales pétreos y cerámicos sumergidos en agua marina y optimización de métodos de desalación*. Paper presented at the Reunión científica del programa geomateriales. Durabilidad y conservación de geomateriales del patrimonio construido, Madrid, Spain.

4. Zornoza-Indart, A., López-Arce, P., Zoghalmi, K., Álvarez de Buergo, M., & Fort, R. (2013). *Different environmental conditions in the consolidation of stone with organosilicic and inorganic nano $\text{Ca}(\text{OH})_2$: The case of the Spanish Fort of Bizerte, Tunisia*. Paper presented at the InART'13, Evora, Portugal.

5. Zornoza-Indart, A., López-Arce, P., Zoghalmi, K., Álvarez de Buergo, M., & Fort, R. (2012). *Efficiency of salt removal using different poultices and application methods: The case of the Spanish fort of Bizerte, Tunisia*. Paper presented at the Global Stone, Alentejo, Portugal.

6. Zornoza-Indart, A., López-Arce, P., Gómez-Villalba, L. S., Varas, M. J., & Fort, R. (2012). *Consolidation of deteriorated carbonate stones with nanoparticles of $\text{Ca}(\text{OH})_2$* . Paper presented at the 12th International Conference on the deterioration and conservation of stone, New York, EEUU.

7. Zornoza-Indart, A., López-Arce, P., Álvarez de Buergo, M., & Fort, R. (2012). *Computed Tomography and Nuclear Magnetic Resonance to study the internal structure and measure weathering*. Paper presented at the European Geoscience Union International Congress. Weathering and Bioweathering: Techniques to measure and implication in soil formation, Viena, Austria.

8. Zornoza-Indart, A., López-Arce, P., San Andres, M., de la Roja, M., Vivar, G., Álvarez de Buergo, M., & Fort, R. (2012). *Waterproofing materials used in Betic, Italic and Tarraconensian archaeological amphorae*. Paper presented at the IRUG 10th, Barcelona, Spain.

9. Gómez-Villalba, L. S., López-Arce, P., Zornoza-Indart, A., Álvarez de Buergo, M., & Fort, R. (2012). Carbonatación de Nanocristales de Portlandita obtenidos por síntesis Coloidal: Experiencias sobre su estabilidad en rocas carbonáticas. *Macla*, 10, 62-63.

10. Zornoza-Indart, A., López-Arce, P., Gómez-Villalba, M. S., Álvarez de Buergo, M., Fort, R., Vivar, G., Morigi, M.P., Bettuzzi, M. (2011). *Salt weathering in desalinated and non-desalinated ceramic amphorae from underwater marine environments*. Paper presented at the Salt weathering on buildings and stone sculptures. SWBSS 2011, Limassol, Cyprus.

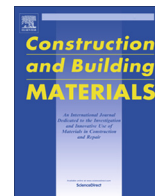
11. López-Arce, P., Zornoza-Indart, A., Gómez-Villalba, L. S., & Fort, R. (2011). *Increase of durability of carbonate stones consolidated with nanoparticles of $\text{Ca}(\text{OH})_2$* . Paper presented at the 12th International congress on durability of building materials and components, Porto, Portugal.

1.3. Book chapters

1. Zornoza-Indart, A. (2012). Técnicas de desalación *La conservación de los geomateriales usados en patrimonio* (pp. 143-154). Madrid, España: Universidad Complutense de Madrid.
2. Gómez-Villalba, L. S., López-Arce, P., Álvarez de Buergo, M., Fort, R., & Zornoza-Indart, A. (2011). Aplicación de nanopartículas a la conservación del patrimonio pétreo *La ciencia y el arte Vol. III Ciencias experimentales y Conservación del Patrimonio Histórico* (pp. 39-57). Madrid, España: IPCE.

APPENDIX II

International papers in Indexed Scientific Journals



Consolidation of a Tunisian bioclastic calcarenite: From conventional ethyl silicate products to nanostructured and nanoparticle based consolidants



Ainara Zornoza-Indart^{a,*}, Paula Lopez-Arce^b, Nuno Leal^c, Joaquim Simão^c, Karima Zoghalmi^d

^a Restoration of Historical Constructions, Urban Evolution and Refurbishment, Doctoral Programme, H.T.S. Architecture, University of the Basque Country (UPV/EHU), Plaza Oñati 2, Donostia-San Sebastian 20018, Spain

^b Museo Nacional de Ciencias Naturales (CSIC), Geology Department, C/ Jose Gutierrez Abascal 2, Madrid 28006, Spain

^c GeoBioTec – GeoBioSciences, GeoTechnologies and GeoEngineering, Faculty of Sciences and Technology, NOVA University of Lisbon, 2829-516 Caparica, Portugal

^d University Tunis el Manar, Faculty of Sciences of Tunis, Department of Geology, Laboratoire de ressources minerales et environnement, 2092 El Manar Tunis, Tunisia

H I G H L I G H T S

- Differences in the consolidation effect and in the physical properties.
- Alkoxysilanes: produce a layer which occludes the pores and remains hydrophobic after 1 month.
- Nano $\text{Ca}(\text{OH})_2$ and SiO_2 produce changes due to the creation of micropores.
- Nano SiO_2 in dry RH: moderate physical changes, less shrinkage and color changes.
- Nano $\text{Ca}(\text{OH})_2$: barely change physical properties, lowest surface-internal consolidation effectiveness.

A R T I C L E I N F O

Article history:

Received 14 February 2016

Received in revised form 12 April 2016

Accepted 26 April 2016

Keywords:

Stone

Consolidation

Relative humidity

Ethyl silicate

Calcium hydroxide nanoparticles

Silica nanoparticles

A B S T R A C T

Mediterranean calcarenite stones are exposed to several weathering processes related to the climate and environment, producing alteration features conducting to loss of cohesion in their structures. Samples of these building materials were collected from the Spanish Fort of Bizerte (Tunisia) to carry out laboratory tests in order to assess the consolidation effect of the nowadays most frequently used products and most innovative consolidation materials based in nanoparticles. Stone specimens were consolidated with the most employed alkoxysilane product (ethyl silicate), with a surfactant-templated novel sol-gel product (that avoids the tendency to crack) and with inorganic products based on calcium hydroxide nanoparticles ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) and silica nanoparticles (SiO_2) under very humid and dry environmental conditions. Samples were characterized by scanning electron microscopy, peeling test, superficial hardness, drilling resistance, water absorption by capillarity and under vacuum, water desorption and spectrophotometry, before and after one month of the application of the products to evaluate their consolidation effect under different environmental conditions. The results show great differences in the consolidation effect and in the changes produced in the physical properties of the substrate after using alkoxysilane products (even nanostructured) or products based in nanoparticles. In the case of alkoxysilane and nanostructured products, especially exposed to high RH conditions, the mechanical properties of the substrate, internal and surface, increase. In both cases a layer on the substrate which occludes the pores is generated maintaining a hydrophobic behavior after one month causing drastic changes in the hydric behavior with visually detectable aesthetic changes. In the case of inorganic nanoparticles, changes in the porosity of the substrate caused by the creation of micropores occur in both cases. In the case of SiO_2 nanoparticles, moderate physical changes occur in dry conditions resulting in less shrinkage and color changes. Finally, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ nanoparticles are the products with the lowest surface and internal consolidation effectiveness which barely change the physical properties of the stone.

© 2016 Elsevier Ltd. All rights reserved.

* Corresponding author.

E-mail address: azornoza001@ikasle.ehu.eus (A. Zornoza-Indart).

1. Introduction

In addition of the important socio-cultural legacy role, Cultural Heritage is nowadays one of the most important economic incomes related to the tourism industry. In spite of its huge economic value, the passage of time, as well as the exposure to diverse deterioration processes, heritage leads to the need of some kind of intervention for its conservation. In the research of more effective and more stable treatments, the application of nanomaterials (inorganic nanoparticles, nanocomposites and nanoporous structures) to the Cultural Heritage conservation has generated innovative treatments and procedures. These practices are applied particularly in the conservation of building materials from architectural heritage (i.e. mortars, plasters, stone materials, both with structural or ornamental purposes, ceramics) such as cleaning agents, consolidating products, biocides, water-repellent and self-cleaning surfaces, being nowadays the most important field on scientific conservation. From the mid 20th century, in the development of consolidating products applied to stone materials, the application of synthetic organic polymers (such as acrylic or epoxy resins) caused many drawbacks (incompatibility with the substrates, chromatic changes and long-term ageing). The most widely used stone consolidants over the past thirty years have undoubtedly been the alkoxysilanes (referred to in the literature as silanes, silicon esters, silicic acid esters, ortho silicates or alkyl silicates), being tetraethoxysilanes the most frequently type used by restorers also known as silicic acid tetraethyl ester, tetraethylorthosilicate, and mainly renowned as ethyl silicates or TEOS, i.d. partially polymerized tetraethoxysilane [1]. Silanes are hydrolyzed by water to form silanols, which then polymerize through a sol-gel process, in a condensation reaction to give a silicone polymer in which amorphous silica is obtained inside the porous structure of the stone. Although they have some advantages over organic consolidating products (including their low viscosity and high chemical stability) they have some drawbacks. For example, their tendency to crack, their temporal hydrophobic behavior and the stone substrate-gel incompatibilities. Regarding the influence of the environmental conditions during gel polymerization of alkoxysilanes, some authors remarked relative humidity as one of the most important variables affecting the process [1–3]. Wheeler et al. [4] have reported the successful use of silane coupling agents—compounds intended primarily to promote adhesive links between two materials of radically different chemical composition. Wheeler found two coupling agents that gave substantial strength increases to both limestone and sandstone, but at the expense of significant darkening [5].

The application of nanotechnologies allowed the development of new products for the consolidation of stone materials based on colloidal dispersions of inorganic nanoparticles obtaining more compatible and long-term stable products. Nanotechnology techniques are providing novel nanostructured products derived from alkoxysilanes enhancing their effectiveness and preventing their drawbacks.

In the case of inorganic nanoparticles, calcium hydroxide ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) nanoparticles are the most used products for the treatment of stone materials and wall paintings. When exposed to atmospheric carbon dioxide (CO_2), under relative humidity conditions, they react, producing calcium carbonate (CaCO_3) and releasing water as a result of the carbonation process. There are many known factors and conditions that control the precipitation of CaCO_3 polymorphs, such as pH, temperature, saturation, conductivity, and the presence of impurities and additives that determine mineral precipitation and phase transformations, together with morphological and structural changes. The variables that play a role on the $\text{Ca}(\text{OH})_2$ nanoparticles carbonation and the resulting

minerals are essential to the final physical properties of the stone, in short-term as well as long-term periods of time [6]. Many works refer that the best results are achieved by using $\text{Ca}(\text{OH})_2$ nanoparticles applied under high relative humidity conditions [7–10] and, López-Arce and Zornoza-Indart [11] have concluded that, on diverse types of limestones, supplementary source of CO_2 favors and accelerates carbonation of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ nanoparticles improving the mechanical properties of stone substrates. Calcium hydroxide ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) nanoparticles have been applied to improve the petrophysical properties of lime mortars and carbonate stones, acting as a cementing product to avoid decohesion of construction and building materials [6,12] or to consolidate archaeological wall paintings [13].

Although there is fewer research in the case of the SiO_2 nanoparticles, their effectiveness in comparison with alkoxysilanes and $\text{Ca}(\text{OH})_2$ nanoparticles consolidants on limestones [14–16], archaeological materials [17,18], historical mortars [19], and in ignimbrites [20] have been studied. Furthermore, Zornoza-Indart and López-Arce [21] studies confirm the influence of relative humidity on the silica gel generation.

In the case of nanostructured products from alkoxysilanes, Mosquera et al. [22] have designed a novel consolidating product in which the sol-gel transition occurs in the presence of a neutral surfactant (n-octylamine) using it as a template for the silica pores. This provides an efficient mean of avoiding cracking of the gel while it is drying inside the stone. As the gel cracking occurs, which is a consequence of the capillary pressure gradient through the porous network, a transparent gel is created. In this gel a uniform capillary pressure prevails, making coarser and uniform the pore size of the gel network (with a 80% of mesoporous size pores). The surfactant interacts weakly with the silica precursor by hydrogen bonds, allowing it to be removed by drying in ambient air. Regarding its application to stone material (biocalcarenite), it has been concluded that the surfactant is self-removed six months after its application [22]. Comparing the results obtained with commercial ethyl silicates (Tegovakon® V100) and the nanostructured product, in spite of the penetration depth through the stone is similar (about 4 cm), the nanostructured product reduces the porosity values and increases the mechanical resistance more than the ethyl silicate while the reduction of water vapor permeability is lower. Also, the addition of an organosiloxane (PDMS) to achieve hydrophobic properties has been studied, showing that the mesoporous gel obtained increases the pores size, enhancing the surfactant elimination and creating a dual roughness scale (micro and nano), improving resistance and the surface hydrophobic characteristics, besides increasing its flexibility, thus preventing cracking. Besides, by preventing cracking, water penetration into the stone porous structure is also avoided [23,24].

Although the literature contains many papers describing the use of silanes on stone, there are few that attempt to come to grips with the underlying chemistry or the associated sol-gel technology [25]. Nanostructured materials such as microemulsions, micellar solutions, dispersions of alkaline nanoparticles and chemical gels, can be used to effectively counteract the degradation processes without altering the physico-chemical properties of the treated works of art, and to minimize or completely avoid drawbacks [26].

The goal of this research is to assess the consolidation effect of a very common Mediterranean calcarenite stone with the nowadays most frequently used conventional ethyl silicate products and the most innovative consolidating materials based on nanostructured and nanoparticles. The relative humidity of the consolidation environment (very humid and dry) was attended to know its influence on the physical properties achieved by the stone after consolidation and hence in the efficacy of the consolidation process.

2. Materials and methods

2.1. Materials and sample preparation

2.1.1. Stone specimens

The consolidating products have been applied on a bioclastic calcarenite that corresponds to a quaternary eolian sandstone widely used in the architectural heritage of Bizerte (Tunisia). These Tyrrhenian to Würm age [27,28] eolianite deposits outcrop along all the northern coast of Bizerte (Fig. 1a) and belongs to Cap-Blanc geological formation which is 35,000 BP in age according to Paskoff and Sanlaville [29]. Several quarries were identified, being the most important the R'mel and Oued Eddamous quarries [30].

Cubic specimens ($5 \times 5 \times 5$ cm) were used for the laboratory experiments, extracted from loosen deteriorated stone ashlars of the 16th century Spanish Fort of Bizerta (Tunisia) (Fig. 1b). The samples have high open-porosity values (about 47%), and the pore size distribution displays a majority of large pores (53% above $100 \mu\text{m}$ radius), 29% of pores with radius in the range between 1 and $100 \mu\text{m}$, 8% between 1 and $10 \mu\text{m}$ and other 8% between 0.1 and $1 \mu\text{m}$ [31]. The stone is severely weathered, showing honeycomb deterioration patterns, decohesion and loss of material, partially caused by marine aerosol action (Fig. 1c). Besides, the monument itself shows moisture signs, joint mortars disaggregation and inappropriate restoration interventions.

2.1.2. Consolidating products

Four types of consolidating products have been applied by brush (Table 1): first, one of the most used conventional alkoxy silane consolidants in the restoration field (ethyl silicate: Tegovakon[®] V100, by Evonik Industries AG) with an active content of about 98.5%; second, a nanostructured consolidant composed by a polymeric precursor (silica oligomer: Wacker[®] Tes 40 WN, by Wacker Chemie AG) with the addition of a surfactant (n-octylamine, by Sigma–Aldrich), to prevent cracking of the formed gel synthesized by the Chemical Physics Department of the University of Cádiz (Spain), “UCA2o” as original reference [32]. This type of product was chosen to compare the results of consolidation effect between the achievement of a coarser and a more uniform pore size of the nanogel network and the gel formed by the most used commercial ethyl silicate product. Finally, the two inorganic products based on colloidal nanoparticles dispersions were chosen because they are products available in the market to be used by restorers. However, due to the lack of inves-

Table 1

Stone specimens, applied consolidating products and environmental conditions.

Specimen	Applied consolidating product		Environmental conditions
	Consolidant type	Commercial product	
B2-1 B2-2	Blank specimen		
B2-4 B2-5 B2-6 B2-7 B2-8 B2-9	Ethyl silicate Nanostructured Nano SiO_2	Tegovakon [®] V100 Wacker [®] Tes 40 WN plus n-octylamine NanoEstel	Dry environment $23 \pm 4 \text{ }^\circ\text{C}$ $40 \pm 2\% \text{ RH}$
B2-10 B2-11 B2-12 B2-13	Ethyl silicate Nanostructured	Tegovakon [®] V100 Wacker [®] Tes 40 WN plus n-octylamine	Very humid environment $23 \pm 4 \text{ }^\circ\text{C}$ $95 \pm 2\% \text{ RH}$
B2-16 B2-17	Nano SiO_2	NanoEstel	
B2-14 B2-15	Nano $\text{Ca}(\text{OH})_2$	Nanorestore [®]	Very humid environment $23 \pm 4 \text{ }^\circ\text{C}$ $84 \pm 2\% \text{ RH}$ $\geq 2500 \text{ ppm}$

tigation in their real application (best application methods, product amount, long-term compatibility, optimal environmental conditions, etc) and then absence of a proper communication between the scientific and professional communities, these new products are not actually applied on site. One of them is made up of calcium hydroxide ($\text{Ca}(\text{OH})_2$ nanoparticles in isopropyl alcohol (Nanorestore[®], C.T.S.) at a 5 g/L concentration; the other one consists in a colloidal dispersion of silica nanoparticles in water (NanoEstel, C.T.S.). Following the technical data sheet from

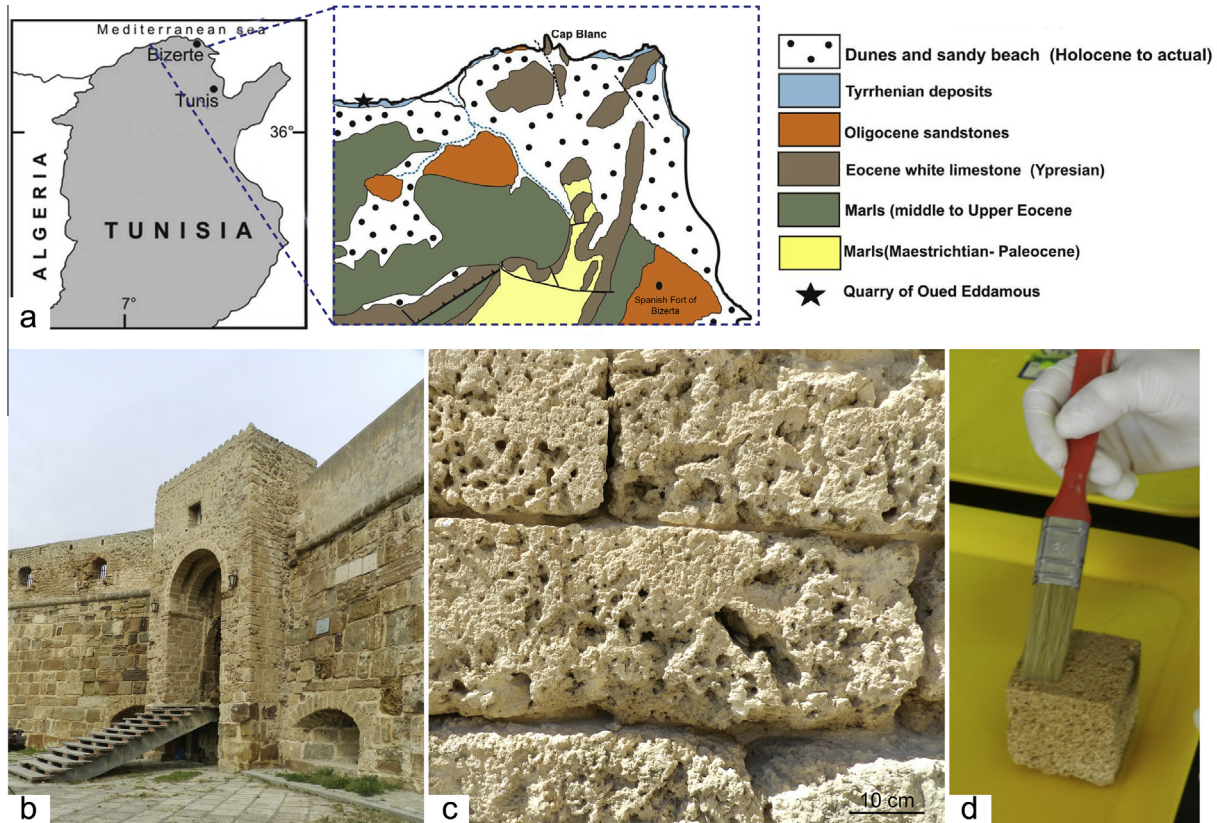


Fig. 1. Provenance of stone specimens used as a substrate for stone consolidation. a) Location geological map of bioclastic calcarenite from quaternary eolian sandstone (eolianite deposits) outcrop of the northern coast of Bizerte (Tunisia) [30 modified]; b) Façade of the Spanish Fort of Bizerta (Tunisia); c) Alveolar weathering in decayed stone ashlars; d) Brush application of the different consolidating products in $5 \times 5 \times 5$ cm cubic specimens.

the manufacturer, the SiO₂ nanoparticles were diluted one time in order to obtain a concentration of 150 g/L (15% dry residue). Before using the products, ultrasonic dispersion was performed introducing both products during 5 min in an ultrasonic bath (Selecta model Ultrasounds-H).

The amount of product necessary to consolidate each specimen was calculated by means of the total amount of water absorbed at atmospheric pressure (37 ± 2 ml) applying finally 40 ml of each product by brush (Fig. 1c)

2.1.3. Experimental conditions

Two exposure environments, dry (RH = 40 ± 2%) and very humid (RH = 84 ± 2% and 95 ± 2%) were selected to consolidate the stone samples during 30 days, and to determine the influence of these environmental conditions in the efficacy of the consolidation process (Table 1). The closed containers were sealed with a plastic film with small holes to allow the release of alcohol evaporation. This caused an increase and decrease of the targeted RH since RH and temperature of the laboratory environment was approximately 20 ± 5 °C and 50 ± 10% RH. Six samples treated with the ethyl silicate, the nanostructured product, and the silica nanoparticles, two for each consolidating product, were submitted to the dry environment (HR = 40 ± 2% by means of a closed container with a saturated salt solution of MgCl₂). Other six samples, treated with the same three products, two samples for each consolidating product, were submitted to a very humid environment (HR = 95 ± 2% by means of a closed container with water). Finally, two samples treated with Ca(OH)₂ nanoparticles were only exposed to a very humid environment (HR = 84 ± 2%). Only humid environmental conditions were chosen for the application of the Ca(OH)₂ nanoparticle product because of the limited number of specimens extracted from the loosen deteriorated stone ashlar of the monument and, because better results were obtained in its application in humid environments [6–10]. The equilibrium relative humidity (RH_{eq}) of supersaturated MgSO₄ × 7H₂O salt solution, placed at the bottom underneath the samples, was used to keep the humidity constant and, to accelerate the nanoparticle carbonation by means of a yeast fermentation system that was connected to the chamber to maintain a CO₂ concentration above 2500 ppm [11]. The CO₂ concentration inside the room and inside the container connected to the yeast system was registered by a CO₂ detector (Telaire® 7001, Goleta, CA, USA) connected to a Hobo® Data Logger to register CO₂ (0–10,000 ± 1 ppm on display and 0–2500 ppm on data logger, with accuracy of ± 50 ppm or ± 5% of reading up to 5000 ppm), T range 0–50 ± 1 °C, and relative humidity (RH) range 0–95%. Environmental control devices, iButtons® model DS1923-F5, were introduced in each chamber and placed in the laboratory room to measure T and RH during the experiment, using the software OneWireViewer version 3.04.

2.2. Analytical techniques and experimental procedure

Thin-sections were prepared from stone fragments of the collected ashlar and observed under polarizing light optical microscopy (PLOM) to study the petrography. The samples were impregnated with epoxy resin and the porosity was filled with it. Then, 30 μm thin-sections of the samples were prepared and dyed with alizarin red to distinguish calcite from dolomite. These thin sections were studied with an Olympus BX51 polarized light microscope fitted with an Olympus DP 12 (6V/2.5Å) digital camera.

XRD was used to determine the main mineralogical phases of the substrate (stone sample) by means of a Phillips PW-1710 diffractometer with CuKα radiation to study the total powder fraction. The measurements were conducted by step scanning 2θ from 2° and 68°, scan step size 0.02°, scanning rate 2°/min, continuous mode and beam intensity of 40 kV and 40 mA. Diffrac plus Evaluation software by Bruker was used for the mineralogical identification and to perform the semi-quantitative analyses.

The stone specimens exposed to dry and very humid environment were analyzed with several techniques before and after 30 days of the consolidating products application.

Scanning electron microscopy (SEM) JEOL JSM 6400 was used to observe the surface morphology of the stone samples before and after treatments. The analysis conditions were 0.2–40 kV accelerating voltage, 6 × 10⁻¹ A current, 10⁻⁵ Torr vacuum, 35 Å resolution, 8 mm and 35 kV working distance, and 20 kV accelerating voltage for image acquisition.

Peeling test was carried out on the surface of the stone samples to study the decrease of released material with transparent double-side adhesion tape (Tesa®), 1.5 cm wide × 5 cm long, 2 zones per sample (10 sequence in each one) and 90 s per each sequence [33].

Surface micro hardness was measured by means of a metal hardness tester Equotip 3 (Proceq), standardized according to the standard test ASTM A956 [34]. An impact device "D" was used to obtain HLD values with a range of measurements between 1 and 999 HLD, accuracy ± 4 HL (0.5% at 800 HL), with impact energy of 11.5 N.mm⁻² and automatic correction for impact direction. Ten measures were performed on each specimen, over the consolidants absorption face. Drilling resistance analyses were carried out with a Drilling Resistance Measurement System (DRMS) Cordless by Sint Technology (Italy). The drilling conditions were 15 mm/min penetration speed and 200 rpm rotation speed up to 25 mm penetration depth. Three measurements were performed in the stone surface where the consolidating product was applied.

Water absorption under vacuum was performed to determine changes on apparent density (kg/m³), bulk density (kg/m³), open porosity (%) and to quantify the amount of water absorbed by the specimens once they reach saturation (%) as described in standard test UNE-EN 1936:2007 [35].

Water absorption by capillarity and water desorption were carried out to calculate the capillary coefficients through the stone according to the standard test UNE-EN 15801:2010 [36] using g/(m² s^{1/2}) instead of kg/(m² s^{1/2}).

Spectrophotometry was performed with a spectrophotometer MINOLTA CM-700d using the CieLab color space; Standard illuminant was D65 and observer angle, 10°. The measured parameters were L*, which accounts for luminosity, a* and b* coordinates (a* being the red-green parameter and b* the blue-yellow), total chroma difference ΔC* provided as a result of the formula ΔC* = (Δa*)² + (Δb*)²^{1/2}, total color difference ΔE* provided as a result of the formula ΔE* = ((ΔL*)² + (Δa*)² + (Δb*)²)^{1/2}, white (WI) and yellow (YI) indexes were measured according to ASTM E313-73 [37] and brightness measured according to ISO 2470-2 [38].

3. Results and discussion

3.1. Characterization of stone substrate

Thin-sections show that the stone is mainly composed by calcareous bioclasts, represented essentially by red algae, gastropods and Echinoid's spikes fragments. Detrital fraction is essentially represented by quartz. No clay minerals were observed. The stone is partially cemented by calcite and porosity is characterized by large pores very well connected (Figs. 2a–b).

XRD results show the main mineralogical phases of a stone substrate sample, mainly composed by calcite (magnesian calcite, Mg_{0.64}Ca_{0.936}(CO₃)) and quartz (SiO₂) (Fig. 2c). There are some small peaks that could be attributed to hydromagnesite (Mg₅(CO₃)₄(OH)₂·4H₂O) as a weathering product, since the stone has been collected from a historic building. The semi-quantitative analyses provide a 61% of calcite, 29% of quartz and 10% of hydromagnesite.

Fig. 2(d) show a SEM image (magnification 100×) of the surface of the calcarenite specimens where the weathering patterns, involving dissolution and loss of material, can be seen. Also, the size and shape of pores, as well as their dimension variety can be observed.

3.2. Scanning electron microscopy (SEM)

Fig. 3 shows the SEM images of the surface of treated samples obtained with a magnification of 45×, 500× 1000× and 6000× where different morphological features can be observed depending on the consolidating product applied and the relative humidity (RH) of the consolidation environment. The samples treated with ethyl silicate shows the development of a dense layer that covers the whole surface. In the dry consolidation environment (Fig. 3a) a thick and homogeneous layer with small fissures in smooth areas can be observed together with little fractures located in intergranular zones where a higher amount of product is accumulated. However, in the surface of the sample consolidated in a very humid environment (Fig. 3b) the surface layer formed by the consolidated product is almost totally fractured. The samples consolidated with the nanostructured product display clear differences depending on the RH of the consolidation environment. In the case of dry RH (Fig. 3c) the consolidating product has been cracked giving rise to a heterogeneous surface due to the loss of the product in some areas. Whereas in the samples exposed to the very humid environment (Fig. 3d) a compact and homogeneous layer with no fissures or fractures can be observed. Regarding to the morphology of the developed surface layer, this seems smoother, finer and more plastic than that produced by the ethyl silicate product which seems more compact and thicker. The differences in the appearance of cracks as a function of the environmental RH maybe caused by the evaporation rate of solvent. In the dry environment this rate is faster reducing so the interaction time between the silicone oligomer and the octylamine. In the research work related to the

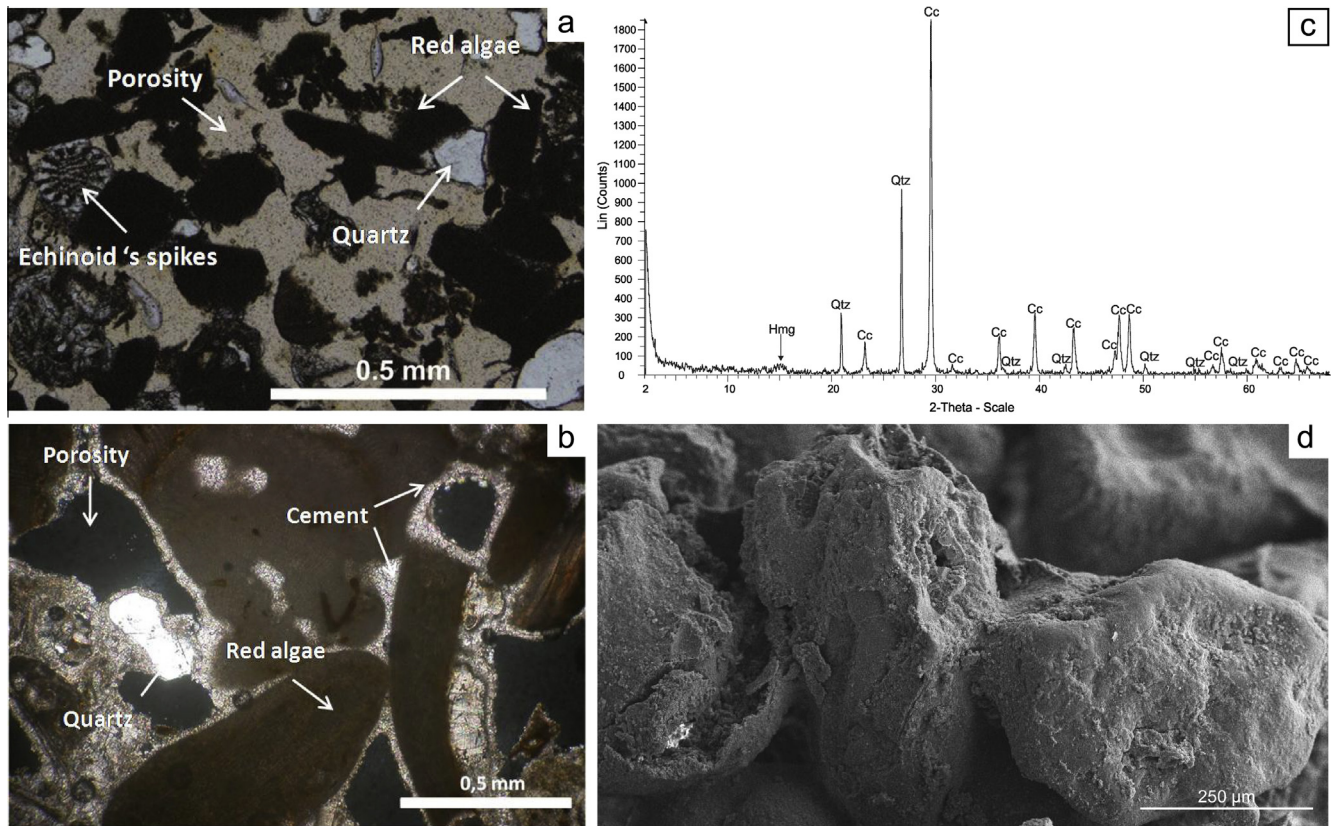


Fig. 2. Petrographic, mineralogical and morphological characterization of the stone substrate. a) Image of stone thin-section under polarizing light optical microscopy (parallel nicols); b) Image of stone thin-section under polarizing light optical microscopy (crossed nicols); c) XRD pattern showing quartz (Qtz), magnesian calcite (Cc) and hydromagnesite (Hmg); d) Scanning electron microscopy image of the stone calcarenite sample.

synthesis of this consolidating product no fractures of the final gel were observed under environmental conditions of 60% RH and 20 °C temperature [32]. Regarding to the samples treated with SiO₂ nanoparticles under dry environmental conditions (Fig. 3e) the silica gel produced successive layers that cover the mineral grains of the stone substrate formed by small silica particles. In the more humid environment (Fig. 3f) this product covers and masks to a greater extent the grain minerals of the rock, creating a more compact layer with fissures and fractures produced in some areas where the product is accumulated. The generation of micro-fissures caused by the agglomeration of nanosilica in the pores and cavities of the substrate surface has also been observed by other authors [14,16,19]. Although in the technical data sheets of the product is specified that the formed silica gel is similar to that obtained from the ethyl silicate products, these results show that in spite of this gel exposed to very humid environments is morphologically similar (compact gel, that covers the mineral grains and creates accumulations of the product in cavities giving rise to its cracking) an homogeneous surface layer is produced in both cases leading to a micro and nano roughness of the surface. This morphology has also been observed in the research work carried out by Borsoi et al. [19]. Finally, Fig. 3(g) show the surface of the samples treated with Ca(OH)₂. The product shows the characteristic morphology developed under a high relative humidity (75–90% RH) already observed in previous research works showing large amount of ACC covering the stone surface together with aggregated microcrystals of calcium carbonate [39,8,11] been possible to note the partial filling of the pores due to the treatment [10]. Spherulitic particles (below 1 μm in diameter) are surrounded by an amorphous smooth film that resemble to vaterite crystals and amorphous calcium carbonate (ACC) respectively. ACC is an

hydrated phase which corresponds to the less stable calcium carbonate (CaCO₃) polymorph. Ogino et al. [40] found that amorphous CaCO₃ is initially formed and transformed to a mixture of several crystalline CaCO₃ polymorphs that gradually transform through the dissolution of the metastable phases (vaterite at low temperature or aragonite at high temperature) and growth of the most stable phase, calcite.

3.3. Peeling test

The results of the peeling or adhesion test after one month of application of consolidating products are compiled in Table 2. In all cases a reduction of the released material is produced after the application of the products because the consolidation effect in the surface increases the surface cohesion of the samples.

A higher reduction has been obtained in all the products applied in a very humid environment increasing so the efficiency of the consolidating product. The highest reductions are observed in the case of the ethyl silicate product, in which the released material is reduced 83% in the dry environment (from 7.25 mg of the control samples down to 1.20 mg the samples consolidated) and 94% in the very humid environment (down to 0.43 mg). The nanostructured product is the following more effective product, being very similar to the ethyl silicate product, reducing 78% the amount of released material in the dry environment (1.58 mg) and 95% (0.35 mg) in the very humid environment. Therefore, regarding to the consolidating efficacy, the addition of a surfactant does not modify the efficacy of the product in this sense. The silica nanoparticles increase as well the surface cohesion although in a minor degree, reducing the released material 81% in the dry environment (1.3 mg) and 88% (0.85 mg) in the humid environment. The

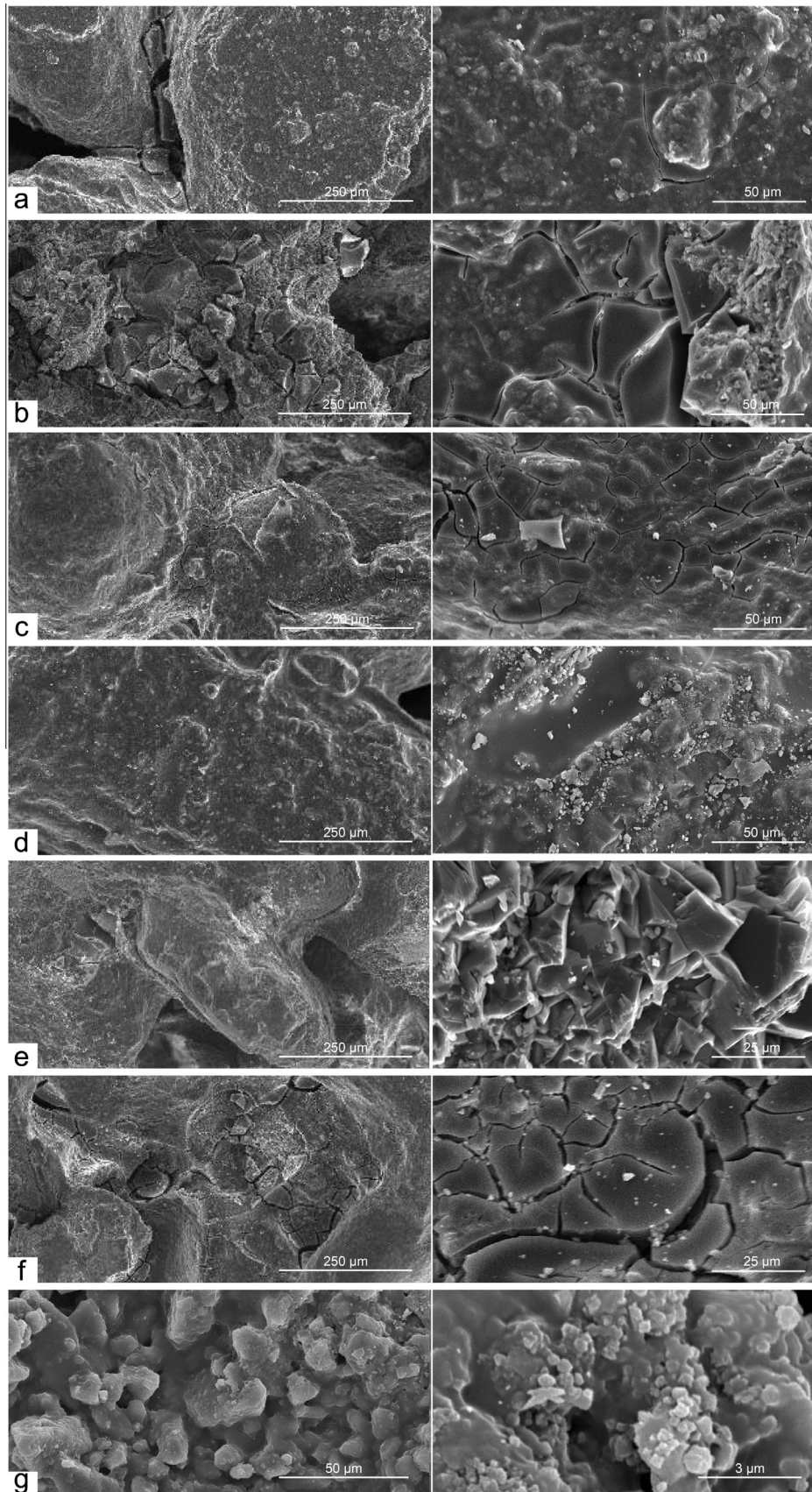


Fig. 3. Scanning Electron Microscopy images of calcarenite specimens after one month of the application of consolidating products and relative humidity (RH) conditions showing the product application face ($\times 45$, $\times 500$, $\times 1000$ and $\times 6000$ magnifications). a) Ethyl silicate at dry conditions ($40 \pm 2\% \text{RH}$); b) Ethyl silicate at very humid conditions ($95 \pm 2\% \text{RH}$); c) Nanostructured product at dry conditions; d) Nanostructured product at very humid conditions; e) Nano SiO_2 at dry conditions; f) Nano SiO_2 at very humid conditions; g) Nano $\text{Ca}(\text{OH})_2$ at very humid conditions.

Table 2
Released material (mg) by peeling tests of blank specimens and specimens after 1 month of the application of the consolidating products exposed to dry and very humid environments.

		Released material (mg)							
		Blank specimen	Dry 40% RH			Very humid 84–95% RH			
			Ethyl silicate	Nanostructured	Nano SiO ₂	Ethyl silicate	Nanostructured	Nano Ca(OH) ₂	Nano SiO ₂
Test sequence	1	2.88	0.83	0.38	0.55	0.23	0.10	2.40	0.50
	2	2.28	0.38	0.45	0.40	0.07	0.23	0.98	0.15
	3	0.55	0.00	0.33	0.23	0.13	0.02	0.60	0.15
	4	0.33	0.00	0.42	0.13	0.00	0.00	0.70	0.05
	5	0.65	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.30	0.00
	6	0.20	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.15	0.00
	7	0.28	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.32	0.00
	8	0.08	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.08	0.00
	9	0.03	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.05	0.00
	10	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Released material (mg)	7.25	1.20	1.58	1.30	0.43	0.35	5.58	0.85	
Decrease of released material (%)		–83	–78	–81	–94	–95	–23	–88	

product based on Ca(OH)₂ nanoparticles is the less effective as far as surface adhesion is concerned reducing only 23% the amount of released material after one month of its application. Regarding to the differences according to the sequences of the test, in the case of the ethyl silicate, nanostructured product and SiO₂ nanoparticles, the material stops the release from the fourth sequence while the control sample still releases material with lack of cohesion from the surface until the tenth sequence. In the case of Ca(OH)₂ nanoparticles lesser consolidating efficacy is also observed because the material is released until the ninth sequence.

3.4. Surface microhardness and microdrilling resistance

The results show an increase of surface hardness in all cases (Table 3) in spite the high standard deviations due to the original heterogeneity of the samples that display more and less compacted or damaged areas (from natural cementation of the rock). Because the surface hardness is related to the mineral composition and their degree of cohesion, an increase of hardness imply higher cohesion degree of the substrate. The highest increase in the surface hardness values is observed in the samples consolidated with the ethyl silicate and nanostructured products. In the former case, a higher increase is produced in the case of samples treated in the dry environment. The opposite occurs in the samples treated with the nanostructured product having a higher increase in the humid environment. However, this increase is much lower in the case of

the dry environment. In the case of the silica nanoparticles product, the increase of surface micro-hardness values is greater in the dry than in the humid environment. In the research work of Borsoi et al. [19] an increase of surface hardness was also observed in samples treated with silica nanoparticles, although lower values were obtained. This lower increase could be due to the lower concentration of the product used by these authors (concentration 1:8) together with the nature of their substrates (damaged mortars with lower initial cohesion). The Ca(OH)₂ nanoparticles also produce a similar increase to the SiO₂ nanoparticles, with lower values compared to the obtained with the ethyl silicate and nanostructured products.

The results of micro-drilling resistance are also compiled in Table 3. The same as surface hardness, an increase in the drilling resistance is produced in all the treated samples. This means that the consolidating product has penetrated into the pore system of the substrates, giving rise to an increase in the mechanical properties not only in the surface, also in depth.

In the case of the ethyl silicate and nanostructured products, a higher increase is produced when these are applied in very humid environments, 233% and 133% respectively, facing the increase of 67% and 33% produced in the dry environment. Mosquera et al. [22] treated stone samples with Tegovakon® V100 and a nanostructured product similar to the one applied in the present research under laboratory environmental conditions (60%HR y 25 °C). The compression strength of the samples treated with

Table 3
Surface hardness (HLD) and drilling resistance (Force, N) values and variation (Δ) of stone specimens before and after 1 month of the application of the consolidating products exposed to dry and very humid environments.

Consolidating product	Specimen	Surface hardness (HLD)		Δ (%)	Force (N)		Δ (%)	
		Before	After		Before	After		
Dry 40% RH	Ethyl silicate	B2-4	155 ± 126	212 ± 42	37	3 ± 1	5 ± 1	67
		B2-5	153 ± 81	270 ± 32	76			
	Nanostructured	B2-6	155 ± 66	156 ± 34	1	4 ± 1	33	
		B2-7	158 ± 109	215 ± 11	36			
	Nano SiO ₂	B2-8	214 ± 94	248 ± 30	16	7 ± 0	133	
		B2-9	123 ± 89	187 ± 18	52			
		B2-10	214 ± 94	213 ± 45	46			
	Very humid 84–95% RH	Ethyl silicate	B2-11	162 ± 74	176 ± 45	9	10 ± 2	233
			B2-12	93 ± 74	258 ± 60	177		
Nanostructured		B2-13	83 ± 56	159 ± 14	92	7 ± 2	133	
		B2-14	68 ± 41	93 ± 15	37			
Nano Ca(OH) ₂		B2-15	193 ± 132	219 ± 4	17	5 ± 1	67	
		B2-16	173 ± 131	221 ± 55	28			
Nano SiO ₂		B2-17	186 ± 122	219 ± 4	18	4 ± 1	33	

Tegovakon® V100 slightly changed compared to the samples treated with the second product which showed 33% mechanical strength increase. Similar results were later obtained by other authors [32] that also obtained an increase of surface hardness and drilling resistance in samples treated with their nanostructured product facing a commercial ethyl silicate.

In the case of the product based on SiO₂ nanoparticles, a higher increase is produced when this is applied in the dry environment (133%) compared to the humid environment (33%). In the research conducted by Borsoi et al. [19] a 70% increase of compression strength was obtained in lime mortar samples treated with SiO₂ nanoparticles. Finally, the product based on Ca(OH)₂ nanoparticles produces a 67% increase in the drilling resistance. The increase in the surface hardness and drilling resistance values imply an increase in the mechanical properties, superficially and profoundly, that could involve a durability increase of the substrate against extrinsic environmental decay agents such as wind, rain, salt crystallization, biodeterioration or anthropogenic activities.

3.5. Water absorption under vacuum

The results from the water absorption test under vacuum are shown in Table 4. These show the high porosity of the substrate (45 ± 2%) which has favored the penetration of the consolidating products avoiding their agglomeration and saturation on the surface. In all cases the modifications are very similar in both consolidation environments. In the samples treated with Ca(OH)₂ nanoparticles there are no modifications in the porosity, saturation, bulk or apparent density values. However, in samples treated with SiO₂ nanoparticles a slight decrease (4%) is produced in the porosity and saturation values, due to the filling of the pores reducing the porosity of the substrate and the amount of absorbed water. The substitution of porosity filled with air by the silica product that has a lower density (i.e. density of quartz is 2.65 g/cm³) than the main component of our rock samples (calcite, 2.7 g/cm³) implies a decrease of bulk density, and 6% increase of apparent density (relation between volume and dried mass including porosity). In the case of the samples treated with ethyl silicate and the nanostructured product higher modifications are produced specially in the latter product. In both cases the porosity decreases (6 and 7% in the dry and humid environment respectively in the former product, and 13 and 11% respectively in the latter product). A higher decrease in the bulk density values (4 and 3% in the former case and 9 and 11% in the latter) and a higher increase of apparent density (9 and 8% in the former and 10% in the latter) is also produced. Therefore, this suggests a higher filling of pores and a greater compaction of the whole sample in the case than samples treated with nanoparticles, together with a more efficacy filling in the case of the nanostructured compared to the ethyl silicate product.

3.6. Water absorption by capillarity and water desorption

The water capillarity imbibition kinetics is shown before and after the consolidation of samples in a dry environment (Fig. 4) and in a very humid environment (Fig. 5). Before consolidation the capillarity absorption takes place in two stages. In the first place, the filling with water of the smallest pores is produced followed by a second stage of water filling of the largest pores. Similar modifications in the hydric behavior are observed in the samples treated with ethyl silicate and the nanostructured product in both consolidation environments. As in the case of water absorption under vacuum, the greatest modifications are produced in the nanostructured product. In both cases a drastic reduction of capillary coefficient takes place slowing down the water absorption rate (Table 5, Figs. 4a and c and 5a and c). This reduction is higher in the samples treated with the nanostructured product, -62 ± 36% in the dry environment and -75 ± 2% in the very humid environment, in the face of the -67 ± 1% and -45 ± 11% respectively drop in the case of the ethyl silicate product. This situation slows down the absorption rate dragging out the saturation process of the samples. Previous to the application of treatments, the samples reached water saturation in 8 min and due to the large size of the pores, in the moment that saturation began the water evaporation process started. However, the application of consolidating products slows down the water saturation process, since after 24 h the treated samples carry on absorbing water and stretching on the soaking of samples. With regard to the amount of absorbed water (Table 5), in both cases this is drastically reduced with 75 ± 1% drop in the case of the ethyl silicate product in the dry environment and 71 ± 8% in the humid environment. In the nanostructured product this is reduced 88 ± 2% in both environments. This decrease of amount of absorbed water was also observed in the research work of Pinho and Mosquera [41], where the water capillary absorption values after 48 h the application of a similar product was dropped 96%, proving the ability of preventing the water penetration through the pore system and the hydrophobic behavior of the surface treated. In the research works carried out by Illescas [32] it was also concluded that the amount of absorbed water and the capillarity water absorption coefficient were reduced in a greater extent in the nanostructured product than in the commercial ethyl silicate product.

The evaporation rate (water desorption) is also reduced in the samples treated with both products (Table 5, Figs. 4b and d and Figs. 5b and d) giving rise to greater drops in the samples treated with the nanostructured product (-79 ± 2% in the dry and -83 ± 11% in the humid environment facing the drop of -70 ± 13% and -75 ± 11% respectively in the samples treated with the ethyl silicate). This deceleration in the evaporation rate means a stretching on the soaking of samples. The greatest hydric changes produced in the nanostructured product (especially in the humid environment) maybe due to the lack of fractures and fissures in its surface consolidating layer preventing so in a large extent the

Table 4

Values of water absorption under vacuum before and after 1 month of the application of the consolidating products exposed to dry and very humid environments.

Consolidating product	Specimen	Open porosity (%)			Saturation (%)			Real density (kg/m ³)			Apparent density (kg/m ³)			
		Before	After	Δ (%)	Before	After	Δ (%)	Before	After	Δ (%)	Before	After	Δ (%)	
Dry 40% HR	Ethyl silicate	B2-5	45	38	-7	31	23	-8	2702	2598	-4	1480	1618	9
	Nanostructured	B2-7	45	32	-13	31	20	-11	2689	2398	-11	1473	1623	10
	Nano SiO ₂	B2-9	46	42	-4	32	28	-4	2672	2648	-1	1437	1529	6
Very humid 84–95% HR	Ethyl silicate	B2-11	41	35	-6	26	21	-5	2705	2636	-3	1582	1704	8
	Nanostructured	B2-13	43	32	-11	28	19	-9	2699	2464	-9	1527	1685	10
	Nano Ca(OH) ₂	B2-15	42	41	-1	26	26	0	2709	2708	0	1583	1599	1
	Nano SiO ₂	B2-17	44	40	-4	29	25	-4	2700	2677	-1	1513	1602	6

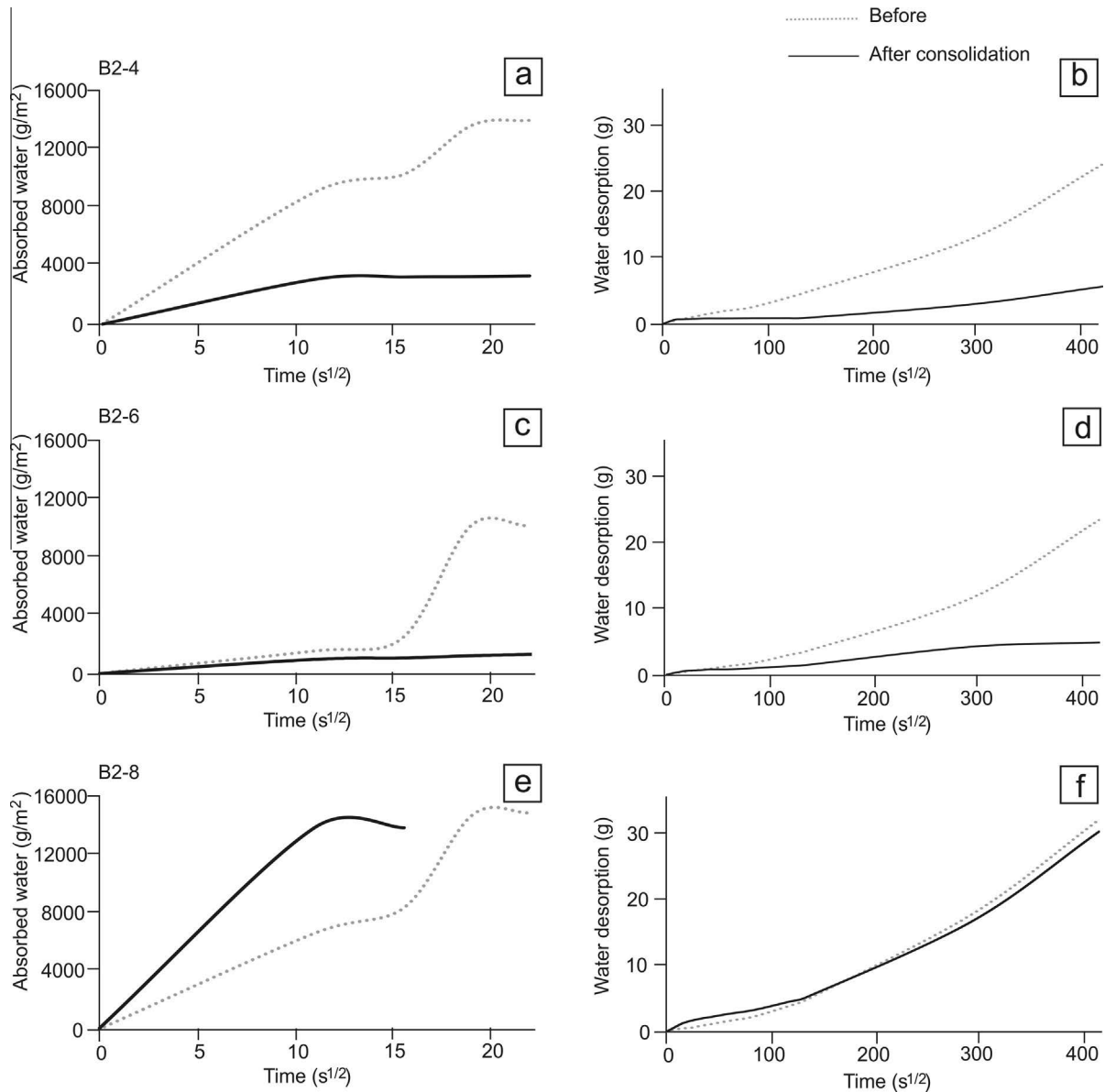


Fig. 4. Capillarity curves obtained during water absorption and water desorption (water loss or evaporation) of stone specimens before and after 1 month of applied consolidating products at dry conditions ($40 \pm 2\%$ RH). a) and b) B2-4 specimen, ethyl silicate; c) and d) B2-6 specimen, nanostructured product; e) and f) B2-8 specimen, nano SiO_2 .

water penetration through the pore system of the substrate. In addition to the reduction and occlusion of the pores by the consolidating product layers created in the substrate the reduction in the absorbed water quantity and the reduction in its absorption and desorption rate is due to the temporally hydrophobic behavior of the products due to the effect of ethoxy groups which remain in the stone until curing reactions are completed [42]. The time this hydrophobic behavior is maintained varies according to the researches (applied commercial product and substrate type) and authors. This has been observed after three weeks [43], five weeks [44], one month [45], 28 days [46] and several months [1,42,47]. However, the Tegovakon[®] V100 data sheet given by the manufacturer is specified that after one month of its use is possible to apply water based treatments assuming therefore that after a month of its application the product must have lost its hydrophobic behavior. In spite of the greater hydrophobic behavior of the substrate due to the changes produced in its hydric behavior as long as this area is the one that interacts with the treated surface (e.g. by rain-

water or marine aerosol) causing the drop of amount of absorbed water, these changes can also imply future decays of the treated substrate. This can occur because there is a lesser amount of absorbed water but a slower evaporation rate entailing higher water retention and a stretching on the soaking of the treated samples.

First of all, this can bring deterioration of the consolidated substrate because the water retention time inside the pore system is extended favoring so physico-chemical, mechanical and biological weathering. Besides, this water retention favors the appearance of microorganisms, some cyanobacteria and algae developed under the stone crusts where the water is retained and the evaporation is slower [48]. In second place, in those substrates where total consolidation was not possible to be reached (e.g. stone ashlar or sculptures with considerable thickness) a differential hydric behavior between consolidated areas (where water absorption will be slower and in a lower amount) and areas without consolidation will take place. When rising damp (i.e. rising of capillary water)

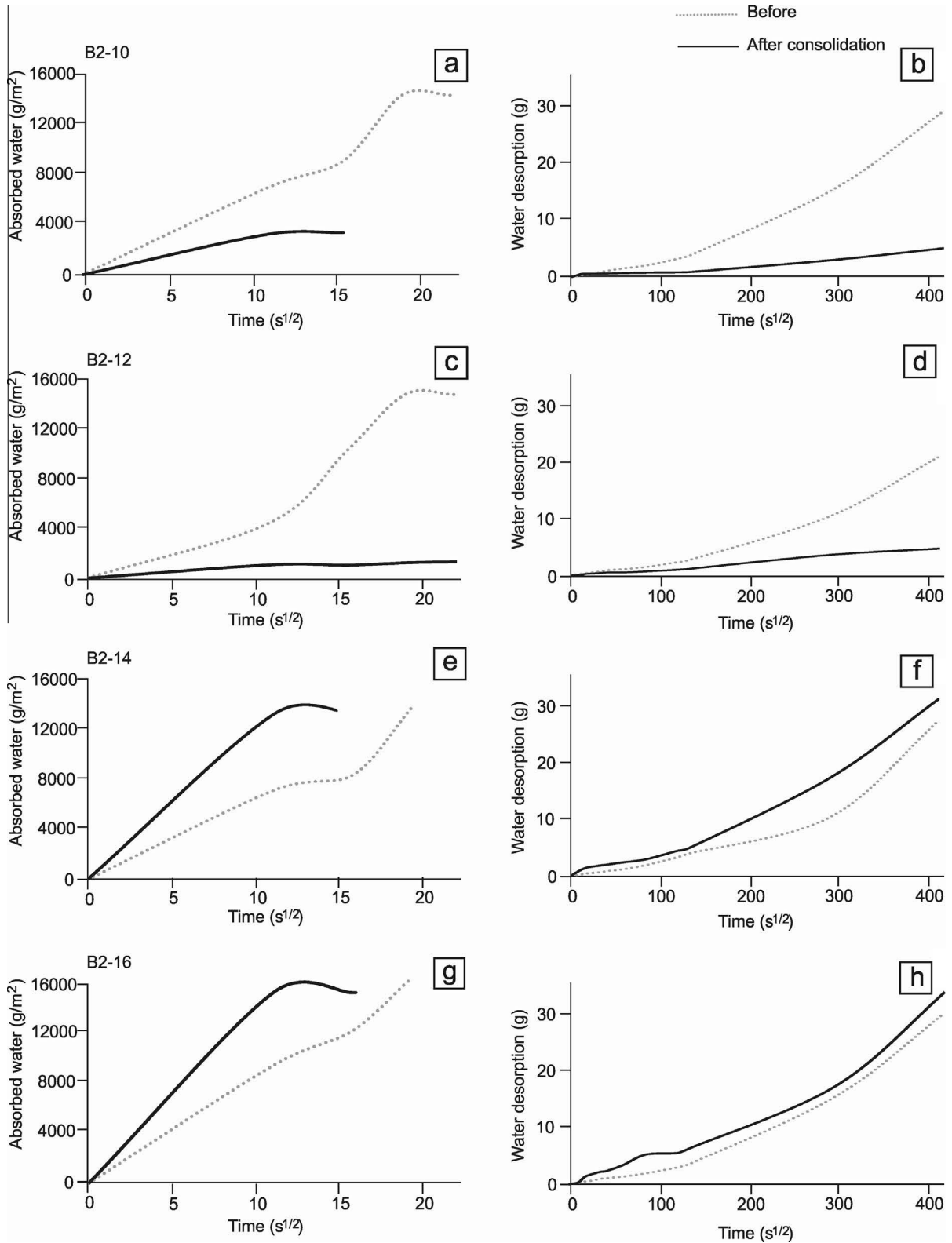


Fig. 5. Capillarity curves obtained during water absorption and water desorption (water loss) of stone specimens before and after 1 month of applied consolidating products at very humid conditions ($84/95 \pm 2\%$ RH). a) and b) B2-10 specimen, ethyl silicate; c) and d) B2-12 specimen, nanostructured product; e) and f) B2-14 specimen, nano Ca (OH)₂; g) and h) B2-16 specimen, nano SiO₂.

occurs the unconsolidated areas are soaked in a faster way with higher amount of absorbed water. This situation can generate water retentions at the interface of both areas because the water will penetrate in a slower extent and in lesser degree in the consol-

idated areas. The water will be retained there and eventually it can causes decay of the substrate.

In third place, this hydric behavior modification in those treated areas can condition the performance of later treatments, such as

Table 5
Water absorption by capillarity and water desorption values and variations (Δ) of stone specimens before and after 1 month of the application of the consolidating products exposed to dry and very humid environments.

Consolidating product		Specimen	Total water absorption by capillarity (g)				Capillarity coefficient (g/(m ² s ^{0.5}))				
			Before	After	Δ (%)	Average (%)	Before	After	Δ (%)	Average (%)	
Dry 40% RH	Ethyl silicate	B2-4	35	8	-77	-75±3	830	282	-66	-67±1	
		B2-5	36	10	-72		786	252	-68		
	Nanostructured	B2-6	37	5	-86	-88±2	137	87	-37	-62±36	
		B2-7	38	4	-89		568	68	-88		
	Nano SiO ₂	B2-8	36	34	-6	-5	588	1231	110	122±18	
		B2-9	39	37	-5		567	1329	134		
	Very humid 84–95% RH	Ethyl silicate	B2-10	35	8	-77	-71±8	625	291	-53	-45±11
			B2-11	35	12	-66		552	346	-37	
		Nanostructured	B2-12	36	5	-86	-88±2	393	94	-76	-75±2
B2-13			37	4	-89		504	133	-74		
Nano Ca(OH) ₂		B2-14	35	34	-3	-3	663	1230	85	117±44	
		B2-15	35	34	-3		496	1230	148		
Nano SiO ₂		B2-16	41	38	-7	-9±2	869	1404	62	46±22	
		B2-17	37	33	-11		930	1215	31		
Consolidating product		Specimen	Capillarity desorption coefficient (g/(m ² s ^{0.5}))								
			Before	After	Δ (%)	Average (%)					
Dry 40% RH	Ethyl silicate	B2-4	22	5	-79	-70 ± 13					
		B2-5	20	8	-61						
	Nanostructured	B2-6	20	5	-78	-79 ± 2					
		B2-7	18	4	-81						
	Nano SiO ₂	B2-8	29	28	-3	-2 ± 2					
		B2-9	27	27	0						
	Very humid 84–95% RH	Ethyl silicate	B2-10	26	4	-83	-75 ± 11				
			B2-11	24	8	-68					
		Nanostructured	B2-12	18	5	-75	-83 ± 11				
B2-13			30	3	-90						
Nano Ca(OH) ₂		B2-14	23	28	20	14 ± 10					
		B2-15	26	28	7						
Nano SiO ₂		B2-16	27	30	11	17 ± 8					
		B2-17	22	27	22						

consecutive layers of consolidating product which penetration will be slower and hard going or, desalination treatments, either by the application of the product as a pre-consolidating treatment for further desalination or by the subsequent appearance of soluble salts which required to be removed. In the case of later desalination treatments where the water penetration is necessary to dissolve the salt ions, this cannot be supplied because it will not penetrate into the substrate. In fact, Bläuer and Häfner [49] already observed that some pre-consolidating treatments (i.e. silicic acid esters) reduce the efficacy of following desalination treatments.

Some studies have been conducted to accelerate curing to try to limit this drawback. Naidu et al. [47] studied the application of a mixture of ethanol and water to the subsequent application of the ethyl silicate product (Conservare® OH) to accelerate the hydrolysis of the gel accelerating the curing and improving the hydrophilic properties of the stone for field application.

In the case of the consolidating product based on SiO₂ nanoparticles applied in this work, an increase in the capillary water absorption coefficient (C) is produced after both consolidation environments. This increment is much higher in those samples treated in the dry environment (122 ± 18%) compared to those treated in very humid air (46 ± 22%). This means that the water absorption of the samples is faster which may be due to the development of microporosity (pores with diameters in the range between 1.99 ± 0.40 nm in the dry environment and 1.46 ± 0.31 nm in the humid environment) in the pore system of the substrate modified by the SiO₂ nanoparticles [21]. Furthermore, in the case of treated samples, the water absorption is produced in just one continuous stage which can be due to the creation of micropores (diameter ≤ 2 nm, according to IUPAC, The International Union of Pure and Applied Chemistry) inside pores with larger sizes.

Even though this product creates micropores with similar size to those formed in the ethyl silicate product [22] the observed behavior is totally opposite to this one. Whereas the ethyl silicate reduces the water absorption rate the SiO₂ nanoparticles increase it. This difference may be produced by the formation of a surface consolidating film (as it was observed under SEM), that in spite of being microporous it does not generate a microporosity inside the pores of the substrate but it fills, block the pores and remains temporally hydrophobic hampering the water penetration. Even if the absorption is faster, the total amount of water absorbed by capillary until reach the saturation of the stone specimens is smaller (Table 5). This is 5% lower in samples consolidated in the dry environment and even smaller in samples from the humid environment. The capillary desorption results (Table 5 and Figs. 4f and 5h) show an increase of the desorption rate (i.e. evaporation velocity or rate of speed of capillary water evaporation). In the case of the consolidating product applied in very humid environment 17 ± 8% increase of this parameter is produced, whereas in the dry environment there are very scarce variations. A very similar hydric behavior is obtained in the samples treated with Ca(OH)₂ nanoparticles where the amount of absorbed water is also reduced (3%) and the water absorption rate is increased (117 ± 44%). This reduction in the amount of water means that part of the pores have been filled by the nanoparticles, whereas the increase in its absorption rate may be caused by the modification and decrease of pore sizes of the substrate. In a previous research work [11] obtained an increase of capillary pores between 0.1 and 10 μm produced by these type of nanoparticles, leading to the raise of capillary suction forces. In the research of Daniele et al. [10] the changes in water absorption after the treatment of stones with Ca(OH)₂ nanoparticles is conclude to be due the partial filling of the macropores of the substrate and their transformation into smaller pores. The

same as aforementioned product, an increase in the evaporation rate is also produced with the $\text{Ca}(\text{OH})_2$ nanoparticles.

These slight changes in the amount of absorbed water and the increase of absorption and evaporation rates do not seem to be enough to produce drastic differences in the hydric behavior of the substrate which could result in water accumulations at the interface between consolidated and no consolidates areas. This therefore prevents future decay of the stone caused by differential hydric behaviors.

3.7. Spectrophotometry

The changes in the colorimetric parameters suffered by the samples by the application of the consolidating products on the surface of the substrate are compiled in Table 6. Similar changes are produced in the ethyl silicate and the nanostructured products together with other similar changes in the case of the products based on inorganic nanoparticles, although these are lower to those produced in the aforementioned products.

In the samples treated with ethyl silicate greater changes are detected with a worst chromatic behavior in the case of the application in very humid environments. In both environments the luminosity (L^*) is reduced (-5.79 ± 3.23 in samples treated in the dry environment and -7.85 ± 1.67 in the humid environment). In both cases there is an increase in a^* parameter, which means that surface color slightly shifts to red tonalities, and an increase in b^* and C^* parameters which means that surface color turns to yellowish. Both increments are much greater in the very humid environment. These variations involve a total color difference (ΔE^*) of 7.42 ± 3.14 in the dry environment and 9.03 ± 2.62 in the humid environment, so these are visible with the naked eye, because ΔE^* is over 5 [50] or greater than 3 according to other authors [51,52]. This means an incompatibility according to the suitability criteria of a product used as a restoration treatment in architectural heritage. An increase in the yellow index (YI) is also produced in both environments due to the yellowish tonality of the product and, a decrease in the white index (WI) and brightness, due to the surface layer developed by the product on the stone substrate. Once again, the greatest changes are produced in the samples treated in the very humid environment. Similar results are obtained in the surfaces treated with the nanostructured product, although in this case the greatest variations are produced when the application was done in the dry environment. In both environments luminosity parameter decreases, especially in the dry environment (-11.5 ± 0.48) due to development of a surface layer of consolidating product. The color turns to magenta and yellow tonalities since a^* , b^* , C^* and YI parameters increase. The shift to a yellowish tonality, greater than the observed in samples treated with ethyl silicate, has been linked to the yellow color of octylamine [41] and the formation of Si-N chemical bonds (Si coming from the product and from the silica and silicates present in the substrate and N from the n-octylamine) [28]. All parameters undergo greater mod-

ifications in the dry environment, so ΔE^* is also superior in this environment (13.54 ± 1.5) compared to the difference produced in the very humid environment (6.60 ± 4.49). However, in both cases this difference is visible with the naked eye according to the commented criteria. These results are similar to those obtained by Illescas [32] where the chromatic changes observed after the application of the product in two stone substrates (calcarenite from Santa Pudia and San Cristobal, Spain) produce greater visible chromatic changes on the surface compared to those obtained with the commercial ethyl silicate. WI and brightness parameters decrease in the manner of ethyl silicate. From these results can also be drawn that samples treated with nano SiO_2 and initially exposed to the dry environment, do not experience chromatic variations, because a^* , b^* and C parameters barely change, whereas slight increases are observed in the very humid environment. In both cases, there is an increase in the Luminosity (L^*) value, being this greater in the very humid environment just as the other parameters. There is also an increase in the brightness value due to the deposition of new components on the stone surface. In both environments ΔE^* is below 3, although slightly higher in the humid environment (2.16 ± 0.2) compared to the difference produced in the dry setting (1.30 ± 0.35). Therefore, due to the suitability criteria used to assess conservation treatments, the variations here produced would not be visually detected and these would not significantly affect the colorimetric parameters of the substrate. In previous research works carried out by other authors that also used nanosilica products, no perceptible chromatic changes were observed at first sight, neither in the case of its application in Carrara marble [53] nor in the case of ignimbrite rocks [20], plastered surfaces [17] or lime mortars [19]. The most significant and similar variations produced in both environments happen with the decrease of YI (own color of the substrate) and the increase of WI (that may be caused by the chromatic changes generated in the gel itself) [21]. The decrease in YI value is not caused by a change in the chromatic coordinates of the substrate (since a^* and b^* parameters undergo barely variations) but this could be triggered by a masking produced due to the whitish color and the increase in brightness and reflectance parameters of the silica gel formed on the substrate surface. In the case of the samples treated with $\text{Ca}(\text{OH})_2$, scarce chromatic changes are produced on the surface of the substrate, showing a very reduced ΔE^* value (1.90 ± 0.36) which is imperceptible at first sight, as has been observed in previous research works [6,7,11].

4. Conclusions

Several conclusions, summarized in Table 7, can be drawn from the obtained results in superficial morphology and physic and aesthetic properties in the treated stones after one month of the application of the consolidating products

Table 6

Average variations (Δ) promoted on chromatic parameters (L^* , lightness; a^* position between red and green; b^* position between yellow and blue; C^* , Chroma; E^* , total color; YI, yellow index; WI, white index and brightness) on the stone specimens after one month of the application of the consolidating products exposed to dry and very humid environments.

Consolidating product		ΔL^*	Δa^*	Δb^*	ΔC^*	ΔE^*	ΔYI	ΔWI	$\Delta \text{Brightness}$
Dry 40% HR	Ethyl silicate	-5.79 ± 3.23	2.84 ± 1.05	3.55 ± 0.47	4.35 ± 0.81	7.42 ± 3.14	8.43 ± 2.25	-4.13 ± 0.52	-5.87 ± 3.08
	Nanostructured	-11.5 ± 0.48	3.52 ± 1.39	6.12 ± 1.62	7.00 ± 2.04	13.54 ± 1.5	15.29 ± 2.5	-4.75 ± 2.13	-10.36 ± 1.13
	Nano SiO_2	0.97 ± 0.79	-0.28 ± 0.69	-0.37 ± 0.32	-0.44 ± 0.53	1.30 ± 0.35	-70.80 ± 1	70.21 ± 2.11	1.01 ± 0.35
Very humid 84–95% HR	Ethyl silicate	-7.85 ± 1.67	2.30 ± 0.82	3.67 ± 2.35	4.25 ± 2.5	9.03 ± 2.62	9.69 ± 4.19	-3.52 ± 4.44	-7.24 ± 2.84
	Nanostructured	-5.26 ± 5.33	1.58 ± 0.51	3.02 ± 0.27	3.39 ± 0.44	6.60 ± 4.49	7.26 ± 2.99	-4.34 ± 1.46	-5.57 ± 4.08
	Nano $\text{Ca}(\text{OH})_2$	-1.04 ± 1.46	-0.44 ± 0.16	-0.92 ± 0.98	-1.02 ± 0.87	1.90 ± 0.36	-0.99 ± 2.08	2.21 ± 1.11	-0.36 ± 1.61
	Nano SiO_2	1.35 ± 0.25	0.91 ± 0.03	1.35 ± 0.6	1.59 ± 0.55	2.16 ± 0.2	-64.07 ± 5	63.60 ± 6.41	0.96 ± 0.5

Table 7
Summary of the changes produced in the superficial morphology, physic and aesthetic properties of the treated stones after one month of the application of the consolidating products.

Dry environment (40% H.R.)				
Technique or method	Ethyl silicate	Nanostructured	Nano SiO ₂	
SEM	- Dense coat - Accumulation between grains - Small fissures	- Heterogeneous - Coat loss - Fractures	- Homogeneous - No fissures - Micro, nano roughness	
Peeling test	Decrease of released material (-83%)	Decrease of released material (-78%)	Decrease of released material (-81%)	
Ultrasonic velocity	No change	No change	Increase 7 ± 3%	
Superficial hardness	Increase 57 ± 28%	Increase 18 ± 25%	Increase 34 ± 26%	
DRMS	Increase 67%	Increase 33%	Increase 133%	
OSR	Decrease 17%	Decrease 18%	Decrease 3%	
Water absorption under vacuum*	Decrease P and S, d bulk dl/increase d ap.	Greatest variations: decrease P and S, d bulk/increase d ap.	Slightly change	
Water absorption by capillarity	Dramatically slow down speed and amount	Dramatically slow down speed and amount	- Increase speed - Amount slightly decrease	
Water desorption	Slows down	Slows down dramatically	Accelerates	
Spectrophotometry*	- $-\Delta E^* = 7.42 \pm 3.14$ - Yellowish tonality	- $-\Delta E^* = 13.54 \pm 1.5$ - Yellowish tonality	- $-\Delta E^* = 1.30 \pm 0.35$ - Whitish tonality	
Very humid environment (84–95% H.R.)				
Technique or method	Ethyl silicate	Nanostructured	Nano SiO ₂	Nano Ca(OH) ₂
SEM	- Dense coat - Fractured	- Dense and homogeneous coat - No fissures	Dense coat with accumulations and fractures	/
Peeling test	Decrease of released material(-94%)	Decrease of released material(-95%)	Decrease of released material(-88%)	Decrease of released material(-23%)
Ultrasonic velocity	Increase 8 ± 6%	Increase 10 ± 3%	Increase 7 ± 1%	No change
Superficial hardness	Increase 27 ± 26%	Increase 134 ± 61%	Increase 23 ± 7%	Increase 27 ± 14%
DRMS	Increase 233%	Increase 133%	Increase 67%	Increase 33%
OSR	Decrease 4%	Decrease 15%	Decrease 3%	Decrease 3%
Water absorption under vacuum *	Decrease P and S, d bulk/increase d ap.	Greatest variations: decrease P and S, d real/increase d ap.	Slightly change	No change
Water absorption by capillarity	Dramatically slow down speed and amount	Dramatically slow down speed and amount	- Increase speed - Amount slightly decrease	- Increase speed - Amount slightly decrease
Water desorption	Slows down	Slows down dramatically	Accelerates	Accelerates
Spectrophotometry*	- $-\Delta E^* = 9.03 \pm 2.62$ - Yellowish tonality	- $-\Delta E^* = 6.60 \pm 4.49$ - Yellowish tonality	- $-\Delta E^* = 2.16 \pm 0.2$ - Whitish tonality	- $-\Delta E^* = 1.90 \pm 0.36$ - No tonality change

(*) P: porosity; S: saturation; d: density; d ap.: apparent density; ΔE^* : total color difference; DRMS: drilling resistance measurements; OSR: Optical surface roughness.

4.1. 1-Ethyl silicate

The greatest difference regarding to the application of the consolidating product in dry or humid environmental conditions lies in the morphology and texture of the covering generated on the surface of the stone substrate. The cover or layer is thicker and displays lesser number of fractures in the dry environment compared to the humid setting. However, the greatest internal and superficial consolidating efficacy is produced when the product is applied in the very humid environment, giving rise to higher micro-drilling resistance that may be caused by a deeper penetration of the product due to a slower evaporation rate of the solvent. In both cases the consolidating layer not only fills the pores but it blocks them, preventing the water absorption and dropping so the amount of absorbed water after its application. Also, after one month the hydrophobic behavior of the product is maintained. This slows down the water absorption and desorption rates, increasing the water retention and stretching on the soaking of the treated substrate (although with a much lower amount of water). The chromatic changes produced in both environments are visible at first sight and the surface color turns to yellow.

4.2. 2- Nanostructured product

The consolidating effect of this product shows differences depending on the relative humidity (RH) of the consolidation environment. This shows a better improvement of internal and superficial mechanical properties, a larger filling of pores, as well as

lesser aesthetical changes (although visually perceptible) with the generation of a homogeneous covering without fractures in the very humid consolidation environment. This can be due to an extended interaction between the oligomer and the octylamine, which gives rise to the development of a mesoporous gel and a deeper penetration of the product caused by the slower evaporation rate of the solvent. In spite of the good consolidating efficacy, its application shows negative results in the chromatic change obtained in the substrate. A visually noticeable change by the shift to yellow color in a greater extent than the produced in the aforementioned product, probably caused by the addition of octylamine and the generation of a covering over the substrate that blocks the pores. This product keeps hydrophobic characteristic after one month modifying the hydric behavior, drastically dropping the amount of absorbed water and the absorption and desorption rates, increasing the water retention a longer period of time.

4.3. - SiO₂ nanoparticles

The efficacy of SiO₂ nanoparticles as a consolidating product also shows differences depending on the RH of the exposure environment. In both dry and humid conditions, the applied nanoparticles penetrate into the stone, fill the pores and create micropores inside the pore system of the substrate. This makes the micro-drilling resistance and the water absorption and desorption rates to increase, whereas the total amount of capillary water absorbed decreases, without producing retention of moisture in the pore system because the water absorption and evaporation

rate through the stone is faster. The surface cohesion of the substrate is also increased, consolidating the surface, dropping the amount of released material and increasing the surface hardness without producing a covering of the surface because the pores of the substrate are filled without being blocked. The consolidating efficacy and physical variations are generally greater in the dry environmental condition, giving rise to lesser chromatic changes, in no case visually perceptible and, preventing the appearance of fissures in areas where the product is accumulated. This may be due to the adsorption and desorption capacity of the formed gel, producing lesser contractions and chromatic changes in the dry environment. In this case the RH (40%) is similar to the average environmental RH of dry continental climates as the region of Madrid (Spain) or to typical laboratory conditions, in the face of the very humid environment (95%) where the turning to a lower RH can produce modifications in the silica gel caused by its dehydration.

4.4. $\text{Ca}(\text{OH})_2$ nanoparticles

The $\text{Ca}(\text{OH})_2$ nanoparticles constitute the product that presents a lesser consolidating efficacy, both superficial and internal, since smaller changes in the physical properties of the substrate are produced compared to the other products. Even though a slight increase in the micro-drilling resistance and the amount of absorbed water is produced. The water absorption and desorption rates increase due to the generation of micropores, in the manner of SiO_2 nanoparticles. These slight changes mean small variations in the internal structure of the substrate and a lower inner consolidating efficacy. Regarding to the surface consolidating efficacy, an increase in the surface cohesion is produced, decreasing the amount of released material just like a slight increase in surface hardness, without the formation of a covering layer over the substrate that could blocking the pores, masking the surface or modifying the chromatic parameters of the substrate.

By comparison of all results obtained from the application of the four consolidating products, a very different performance can be obtained in the physical (hydraulic behavior, pore system and surface texture) and aesthetical properties of the substrate depending on the type of applied product (ethyl silicate and nanostructured products and products based on colloidal inorganic nanoparticles).

Therefore, further research should be done to figure out if the changes produced by the two former products (increase of mechanical properties, changes in the hydraulic behavior and blocking of porosity, as well as the development of the covering layer over the stone surface) could modify the type and degree of damage that could be produced in the substrate or if these could cause a differential decay between consolidated and no consolidated areas. In the case of the products based on colloidal nanoparticles, further studies should also be carry out to know if the moderate or slight changes produced in the physical properties would be strong enough to slow down decay and to increase so the durability of the treated substrate. The modification of porosity due to the creation of micropores that could cause additional weathering by salt crystallization processes should be investigated as well.

Acknowledgments

This work has been carried out at Instituto de Geociencias (CSIC, UCM) and supported by Rafael Fort and GEOMATERIALES (S2009/MAT-1629) Program. The work was also supported by a JAE-PreDoc fellowship program (2010–2014) of the Spanish National Research Council (CSIC) and the Adaptability and Employment Program of the European Social Fund (ESF 2007–2013). The work was carried out from a collaboration between Universidad Complutense de Madrid (UCM) and Faculty of Sciences of Bizerte

(Tunisia) under the AECID AP/042080/11 project. Special thanks to Maria Jesús Mosquera and Luis Pinho of the Departamento de Química-Física, Universidad de Cádiz (Spain) for providing the surfactant-templated novel sol-gel product. Thanks also to Ana Vicente for the SEM analyses performed at the ICTS, Centro Nacional de Microscopia Electronica (UCM), and Maria Jose Varas (UCM) for founding the analyses.

References

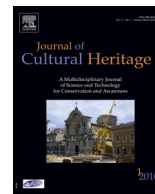
- [1] G. Wheeler, Alkoxysilanes and the consolidation of stone, Research in Conservation, Getty Conservation Institute, Los Angeles, 2005.
- [2] A.E. Charola, G. Wheeler, G.G. Freund, The influence of relative humidity in the polymerization of methyltrimethoxysilane, in: N.S. Brommelle, E.M. Pye, P. Smith, G. Thomson (Eds.), Adhesives and Consolidants, IIC, London, 1984, pp. 81–177.
- [3] D.M. Rodrigues da Costa, J.D. Rodrigues, The effect of water on the durability of granitic materials consolidated with ethyl silicates, Paper presented at the Adhesives and consolidants for conservation: Research and applications, Ottawa, Canada, 2011.
- [4] G.S. Wheeler, S.A. Fleming, S. Ebersole, Comparative strengthening effect of several consolidants on Wallace sandstone and Indiana limestone, 7th International Congress on Deterioration and Conservation of Stone, 1033–41, Laboratório Nacional de Engenharia Civil, Lisbon, 1992.
- [5] C.A. Price, Stone Conservation. An Overview of Current Research, Getty Conservation Institute, Los Angeles, 1996.
- [6] P. López-Arce, A. Zornoza-Indart, L.S. Gomez-Villalba, R. Fort, Short- and longer-term consolidation effects of portlandite ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) nanoparticles in carbonate stones, J. Mater. Civil Eng. 25 (2013) 1655–1665.
- [7] P. López-Arce, L.S. Gomez-Villalba, L. Pinho, M.E. Fernández-Valle, M. Alvarez de Buergo, R. Fort, Influence of porosity and relative humidity on consolidation of dolostone with calcium hydroxide nanoparticles: effectiveness assessment with non-destructive techniques, Mater. Charact. 61 (2010). 168–18.
- [8] P. Lopez-Arce, L.S. Gomez-Villalba, S. Martinez-Ramirez, M. Alvarez de Buergo, R. Fort, Influence of relative humidity on the carbonation of calcium hydroxide nanoparticles and the formation of calcium carbonate polymorphs, Powder Technol 205 (2011) 263–269.
- [9] L.S. Gomez-Villalba, P. Lopez-Arce, M. Alvarez de Buergo, R. Fort, Structural stability of a colloidal solution of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ nanocrystals exposed to high relative humidity conditions, in: Appl. Phys. A 104 (2011) 1249–1254.
- [10] V. Daniele, G. Taglieri, R. Quaresima, The nanolimes in cultural heritage conservation: characterisation and analysis of the carbonation process, J. Cult. Heritage 9 (3) (2008) 294–301.
- [11] P. Lopez-Arce, A. Zornoza-Indart, Carbonation acceleration of calcium hydroxide nanoparticles: induced by yeast fermentation, Appl. Phys. A 120 (2015) 1475–1495.
- [12] A. Arizzi, L.S. Gomez-Villalba, P. Lopez-Arce, G. Cultrone, R. Fort, Lime mortar consolidation with nanostructured calcium hydroxide dispersions: the efficacy of different consolidating products for heritage conservation, Eur. J. Mineral. 27 (2015) 311–323.
- [13] R. Giorgi, L. Dei, P. Baglioni, A New Method for Consolidating Wall Paintings Based on Dispersions of Lime in Alcohol Stud Conserv. Stud. Conserv. 45 (2000) 154–161.
- [14] A. Calia, M. Masieri, G. Baldi, C. Mazzotta, The evaluation of nanosilica performance for consolidation treatment of an highly porous calcarenite, Paper presented at the 12th International Congress on the Deterioration and Conservation of Stone, New York, 2012.
- [15] M. Licchelli, M. Weththimuni, C. Zanchi, Nanoparticles for the consolidation of Lecce stone, Paper presented at the Atti del XXIV Congresso Nazionale della Società Chimica Italiana, Lecce, Italy, 2011.
- [16] M. Licchelli, M. Malagodi, M. Weththimuni, C. Zanchi, Nanoparticles for conservation of bio-calcarenite stone, Appl. Phys. A 114 (2014) 673–683.
- [17] D. Pittaluga, F. Fratini, A. Nielsen, S. Rescic, Industrial archeological sites and architectonic remains: the problem of consolidation in humid areas, in: A. Ricerche (Ed.), Proceedings of Scienza e Beni Culturali XXVIII, Bressanone, Italy, 2012, pp. 303–312.
- [18] D.M. Grimaldi, A.P. Nora, J.H. Porter, The preservation of sandstone reliefs at the archeological site of Tajin, Mexico, using colloidal silica, Paper presented at the 12th International Congress on the Deterioration and Conservation of Stone, New York, 24 October, 2012.
- [19] G. Borsoi, M.D.R. Veiga, A. Santos, Effect of nanostructured lime-based and silica-based products on the consolidation of historical renders, Paper presented at the 3rd Historical Mortars Conference, Glasgow, Scotland, 11–14 September, 2013.
- [20] N. Rovella, M. Andaloro, G.M. Crisci, M.F.L. Russa, C. Pelosi, P. Pogliani, S.A. Ruffolo, Cappadocian rupestrian churches and conservative strategies: from the lab to the archeological site, Paper presented at the VIII Congresso Nazionale di Archeometria Scienze e Beni Culturali: stato dell'arte e prospettive, Bologna, Italy, 2014.
- [21] A. Zornoza-Indart, P. Lopez-Arce, Silica nanoparticles (SiO_2): Influence of relative humidity in stone consolidation, J. Cult. Heritage (2015), <http://dx.doi.org/10.1016/j.culher.2015.06.002>.

- [22] M.J. Mosquera, D.M. De los Santos, A. Montes, L. Valdez-Castro, New nanomaterials for consolidating stone, *Langmuir* 24 (2008) 2772–2778.
- [23] M.J. Mosquera, D.M. De los Santos, T. Rivas, Surfactant-synthesized ormosils with application to stone restoration, *Langmuir* 26 (2010) 6737–6745.
- [24] J.F. Illescas, M.J. Mosquera, Surfactant-synthesized PDMS/silica nanomaterials improve robustness and stain resistance of carbonate stone, *J. Phys. Chem.* 115 (2011) 14624–14634.
- [25] E. Doehne, A. Price Clifford, *Stone Conservation: An Overview of Current Research*, second Ed., Getty Conservation Institute, Los Angeles, 2010.
- [26] P. Baglioni, D. Chelazzi, R. Giorgi, *Nanotechnologies in the Conservation of Cultural Heritage: A Compendium of Materials and Techniques*, Springer, Netherlands, 2014.
- [27] G. Castany, *Le Tyrhénién de la Région de Bizerte*, Notes du service géologique, 1982, pp. 170–175.
- [28] R. Paskoff, P. Sanlaville, Les côtes de la Tunisie: Variation du niveau marin depuis le Tyrhénién. Lyon, 1983.
- [29] R. Paskoff, P. Sanlaville, Oscillations climatiques en Tunisie littorale depuis le dernier interglaciaire jusqu'au début de l'holocène, *Association française pour l'étude du Quaternaire* 23 (1–2) (1986) 78–83.
- [30] K. Zoghalmi, D. Gomez-Gras, Provenance of the building materials used in the construction of the monumental complex of Bizerta city "Hippo Acra", (Tunisia), in: M. Kouli, F. Zezza (Eds.), 8th International Symposium on the conservation of Monuments in the Mediterranean Basin, Patras, Greece, The Technical chamber of Eastern Greece, 2010, pp. 121.
- [31] A. Zornoza-Indart, P. López-Arce, K. Zoghalmi, M. Alvarez de Buergo, R. Fort, Different environmental conditions in the consolidation of stone with organosilicic and inorganic nano $\text{Ca}(\text{OH})_2$: the case of the Spanish Fort of Bizerte, Tunisia, Paper presented at the InART'13, Evora, Portugal, 2013.
- [32] J.F. Illescas, *Nuevos nanomateriales para la conservación del Patrimonio Monumental Andaluz*, Universidad de Cádiz, 2012.
- [33] M. Drdácák, J. Lesak, S. Rescic, Z. Slizkova, P. Tiano, J. Valach, Standardization of peeling tests for assessing the cohesion and consolidation characteristics of historic stone surfaces, *Mater. Struct.* 45 (2012) 505–520.
- [34] ASTM, A956-12. Standard Test Method for Leeb Hardness Testing of Steel Products, ASTM International, Conshohocken, PA, 2006.
- [35] AENOR UNE-EN 1936, Natural Stone Test Methods. Determination of Real Density and Apparent Density, and of Total and Open Porosity, AENOR, Madrid, Spain, 2007.
- [36] AENOR UNE-EN 15801, Conservation of Cultural Property – Test Methods – Determination of Water Absorption by Capillarity, AENOR, Madrid, Spain, 2010.
- [37] ASTM E313-73, Practice for Calculating Yellowness and Whiteness Indices from Instrumentally Measured Color Coordinates, ASTM International, Conshohocken, PA, 1993.
- [38] ISO 2470-2, Paper, Board and Pulps-Measurement of Diffuse Blue Reflectance Factor (ISO brightness). Geneva, Switzerland., 1999.
- [39] C. Rodriguez-Navarro, E. Ruiz-Agudo, M. Ortega-Huertas, E. Hansen, Nanostructure and irreversible colloidal behavior of $\text{Ca}(\text{OH})_2$: implications in cultural heritage conservation, *Langmuir* 21 (2005) 10948–10957.
- [40] T. Ogino, T. Suzuki, K. Sawada, The formation and transformation mechanism of calcium carbonate in water, *Geochim. Cosmochim. Acta* 51 (10) (1987) 2757–2767.
- [41] L. Pinho, M.J. Mosquera, Titania-silica nanocomposite photocatalysts with application in stone self-cleaning, *J. Phys. Chem.* 115 (2011) 22851–22862.
- [42] G.W. Scherer, G. Wheeler, Silicate consolidants for stone, *Key Eng. Mater.* 391 (2009) 1–25.
- [43] L. Lazzarini, M.L. Tabasso, *Il Restauro Della Pietra*, CEDAM, Padova, 1986.
- [44] C.A. Grissom, A.E. Charola, A. Boulton, M.F. Mecklenburg, Evaluation over time of an ethyl silicate consolidant applied to ancient lime plaster, *Stud. Conserv.* 44 (2) (1999) 113–120.
- [45] E. De Witte, A.E. Charola, R.P. Sherry, Preliminary tests on commercial stone consolidants, in: G. Felix, V. Furlan (Eds.), Fifth International Congress on the Deterioration and Conservation of Stone, Presses Polytechniques Romandes, Lausanne, 1985, pp. 709–718.
- [46] N. Durnan, Limestone, in: A. Henry (Ed.), *Stone Conservation: Principles and Practice*, Donhead, Dorset, 2006, pp. 161–181.
- [47] S. Naidu, C. Liu, G.W. Scherer, Hydroxyapatite-based consolidant and the acceleration of hydrolysis of silicate-based consolidants, *J. Cult. Heritage* 16 (1) (2015) 94–101.
- [48] G. Gómez, Bioalteración de los monumentos históricos, in: F. Mingarro (Ed.), *Degradación y Conservación del patrimonio arquitectónico*, Editorial Complutense, S.A., Madrid, 1996, pp. 399–404.
- [49] C. Bläuer, K. Häfner, Desalting a wall painting after application of silicic acid ester, Paper presented at the 7Es Journées D'Etudes de la Sficc, Poitiers, France, 1996.
- [50] NORMAL 20/85, Interventi conservativi: progettazione esecuzione e valutazione preventiva, CNR-ICR, Milan, Italy, 1996.
- [51] D. Benavente, F. Martinez-Verdu, A. Bernabeu, V. Viqueira, R. Fort, M.A. García del Cura, C. Illueca, S. Ordoñez, Influence of surface roughness on color changes in building stones, *Color Res. Appl.* 28 (2003) 343–351.
- [52] J.D. Rodrigues, A. Grossi, Indicators and ratings for the compatibility assessment of conservation actions, *J. Cult. Heritage* 8 (2007) 32–43.
- [53] **Cericol La Torre di Pisa: una pietra miliare nella storia del restauro, grazie alle tecnologie di Cericol.** <<http://www.cericol.com>>, 2015 (accessed 02.01.15).



Available online at
ScienceDirect
www.sciencedirect.com

Elsevier Masson France
EM|consulte
www.em-consulte.com/en



Original article

Silica nanoparticles (SiO_2): Influence of relative humidity in stone consolidation



Ainara Zornoza-Indart^{a,*}, Paula Lopez-Arce^{a,b}

^a Instituto de Geociencias IGEO (CSIC, UCM), C/José Antonio Nováis 2, 28040 Madrid, Spain

^b Université de Cergy-Pontoise, Géosciences et Environnement department, 5, mail Gay-Lussac, rue d'Eragny, Neuville-sur-Oise, 95031 Cergy-Pontoise cedex, France

ARTICLE INFO

Article history:

Received 30 January 2015

Accepted 9 June 2015

Available online 28 August 2015

Keywords:

SiO_2 nanoparticles

Stone

Sandstone

Consolidation

Environmental conditions

Relative humidity

Characterization

Non-destructive techniques

ABSTRACT

The influence of relative humidity (RH) has been determined in SiO_2 colloidal nanoparticles, to study their efficacy as a consolidating product by means of the physical changes in the hydric and mechanical properties produced in a siliceous-carbonate stone from a historic building (XVI century) with signs of degradation. Therefore, diverse analytical techniques have been used for the product characterization (TEM-EDS, ESEM-EDS, XRD, DTA-TG, spectrophotometry) together with micro-destructive (SEM, micro-drilling resistance) and non-destructive petrophysical tests (hydric tests, ultrasonic velocity, adhesion and microhardness tests) for the characterization of the stone. The precursor water colloidal nanosilica, when is initially exposed to high RH environments, forms agglomerated spherical nanoparticles of amorphous silica, that holds a higher amount of adsorbed water and lower amount of silanol groups on the surface, compared to samples exposed to lower RH. This final product behaves in a similar way than a silica gel, when is exposed once again to lower and higher RH, as a reversible hydration–dehydration process of adsorbed water. Related to the efficacy as a consolidant, the results show differences both, in surface changes, decreasing the amount of released material from the substrate and increasing its surface hardness, as in the interior of the porous structure, increasing absorption and desorption water capillary rates, ultrasonic velocities and drilling resistance, showing high efficiency and less adverse aspects at lower RH. However, this effect and the possible decay caused by repeated cycles of hydration–dehydration of the silica gel inside the porous of the stone should be assessed in order to determine its durability.

© 2015 Elsevier Masson SAS. All rights reserved.

1. Research aims

The goal of this research is to determine the influence of relative humidity in aqueous solutions of colloidal silica (SiO_2) nanoparticles and to study their efficacy as a consolidating product, by means of the physical changes, hydric and mechanical properties, produced in a siliceous-carbonate stone substrate from an historic building with signs of degradation. For this purpose, advanced analytical techniques are used in the characterization of the product, and non-destructive or micro-destructive petrophysical tests for the stone characterization, determining so, the behavior of nanosilica and the most suitable environmental conditions of application.

2. Introduction

The artistic-historical heritage in addition of supposing a significant sociocultural legacy, is currently one of the most important assets in the industry related to the field of tourism, with a significant economic value. Due to the passage of time and the exposure to different weathering process, nowadays the cultural heritage conservation becomes necessary for its future continuation. For this reason, research on more effective, and stable with the passing of time, new conservation treatments, is in these days one of the most important fields in cultural heritage conservation sciences. In the search of new products to solve the negative aspects caused by traditional ones, the application of inorganic nanoparticles in heritage conservation has generated novelty treatments, especially in the conservation of construction materials (mortars, building and ornamental stone, wall paintings, ceramics. . .). Cleaning agents, biocides, consolidants and hydrorepellents, products for extracting salts or to generate self-cleaning surfaces, are nowadays an innovative research field worldwide. In the development of

* Corresponding author. Tel.: +34 913944903; fax: +34 915442535.
 E-mail addresses: ainarazornoza@pdi.ucm.es (A. Zornoza-Indart),
paula.lopez-arce@u-cergy.fr, plopezar@geo.ucm.es (P. Lopez-Arce).

consolidating products applied to stone materials, the application of nanotechnology has allowed developing new products to consolidate stone materials by the addition of colloidal nanoparticles to alkoxysilanes products [1–4], creating nanostructured materials from alkoxysilanes [5], developing inorganic products acting both, as sulfates removal and consolidants [6–8] or creating products based on nanoparticles like calcium hydroxide $[\text{Ca}(\text{OH})_2]$, magnesium hydroxide or silica nanoparticles (SiO_2), sold as totally compatible with the substrate.

In the studies of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ nanoparticles, the environmental conditions (relative humidity) play a significant role in the carbonation process of these nanoparticles and in the final mineralogical phases, conditioning the physical properties in a short- and longer-term [9–11]. However, the consolidating product based on SiO_2 , has been less studied, requiring more research works to evaluate the necessary variables to take into account in the final physical properties and in the efficacy after its application in different types of materials.

Nanosilica has been applied in the construction field as an additive of concrete, to increase cohesion, compression and flexural resistances, and to reduce the porosity after setting, increasing the durability [12–15]. As a restoration treatment for stone materials, nanosilica has been applied mixed with calcium hydroxide nanoparticles to accelerate setting times, to consolidate highly porous gypsum and as protective film for pigments [16]. Another study carried out in fresco paintings artificially deteriorated showed the importance of application conditions and the porosity of the substrate [17]. Nanosilica has also been applied to consolidate the First order loggia capitals from Pisa Tower (Carrara marble) [18] and the highly porous limestone, known as “Gentile stone” [19]. This product has also been used in archaeological sites, as the consolidation of plastered surfaces in an industrial archaeological site (XIX century) in Italy, comparing silica nanoparticles (Syton® X30), calcium hydroxide nanoparticles (Nanorestore®), and cellulose poultices with oxalate and ammonium phosphate [20]. These silica nanoparticles were also used mixed with crushed stone, in the Precolombine archaeological site of Tajin (Mexico), to reintegrate the volume of the areas where the “intonaco” was lost [21].

In the field of painting restoration, these have also been applied to protect the pictorial layers by the *layer-by-layer assembly* technique, that consists in covering pigments by successive protective layers of nano- SiO_2 [22], studying later the protective effect and the increase of durability against the external agents produced in organic pigments [23].

In spite of the research already carried out, the real application of these new products based on nanoparticles is still scarce on restorers behalf, because still remain non solved key aspects until these could be used in situ, related to their efficacy and the results obtained in a long-term, taking into account environmental conditions and durability.

3. Materials and methods

3.1. Materials and sample preparation

3.1.1. SiO_2 nanoparticles

Nano Estel®, is an aqueous colloidal dispersion of silicon dioxide with nanometric dimensions, ca. 10–20 nm, lower than the acrylic micro-emulsions (40–50 nm) and the alcoholic dispersions of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ nanoparticles (between 60 and 130 nm). According to the technical datasheet, this is presented as a consolidating product for siliceous rocks, as an inert binder of mortars and renders, and as affixer of powdering pigments in wall paintings by the silica gel formed as a final product (similar to that obtained by ethyl silicates reactions) once the water is evaporated. It can be used

under conditions where ethyl silicate is not convenient, i.e. situations with little time available, or in the presence of high humidity values, free water or damp surfaces [24,25]. For the characterization analyses, this was diluted in deionized water down to 5 g/L and then exposed in 4 containers, used as climatic chambers at different relative humidity (RH) conditions (20 mL in each chamber) during 15 and 30 days. A concentration of 5 g/L was used in order to be compared with other current innovative commercial consolidating products based on nanoparticles, such as Nanorestore®, which is based on $\text{Ca}(\text{OH})_2$ nanoparticles dispersed in 2-propanol. Furthermore, a low concentration allows an easier characterization of the product by means of transmission electron microscopy (TEM), since higher concentrations give rise to an agglomeration of the nanoparticles that makes difficult to measure the size and inter-particles distances of the nanoparticles obtained from the TEM images. To control and keep constant RH in the chambers, water and the RH in the equilibrium (RHeq) of different saturated salt solutions was used (all at 20 °C): to simulate a dry environment (33.07%, using MgCl_2), half humid environment (69.90% using KI), humid environment (75.47% using NaCl) and very humid environment (100% using H_2O). To avoid condensation and to make easier the evaporation of the solution small holes were done in the cover of the climatic chambers. Environmental control devices, i-buttons® model DS1923-F5 were introduced in each chamber and placed in the laboratory room to measure T and RH during the 30 days experiment, using the software OneWireViewer version 3.04. The final RH values obtained in each chamber at 20 °C, were:

- dry environment ($45 \pm 5\%$);
- half humid ($65 \pm 10\%$);
- humid ($80 \pm 3\%$);
- very humid environment ($95 \pm 4\%$).

3.1.2. Stone specimens

Additionally, this product was applied as a consolidation treatment of sedimentary rocks, with siliceous and carbonate composition, broadly used in historic monuments from the Mediterranean Basin, with the aim of give them cohesion back and slow down weathering. These rocks are bioclastic sandstones (calcarenes), with abundant porosity, big pore sizes and partially cemented with calcite [26].

Cubic specimens ($5 \times 5 \times 5$ cm) from detached and decayed calcarenite ashlar from the Spanish Fort of Bizerta, Tunisia (XVI century) were used to carry out the laboratory work (Fig. 1a). This stone type shows high degree of decay due to significant honeycomb weathering, decohesion and loss of material by salt crystallization from marine spray (Fig. 1b).

Two exposure environments, dry RH (achieving $40 \pm 2\%$ by MgCl_2) and very humid RH ($95 \pm 2\%$ by H_2O) were selected to consolidate the stone samples during 30 days, and to determine so the influence of environmental conditions in the efficacy of the consolidation process. Following the technical data sheet from the manufacturer, the product was diluted one time in order to obtain a concentration of 150 g/L (15% dry residue). The amount of product necessary to consolidate each specimen was calculated by means of the total amount of water absorbed at atmospheric pressure (37 ± 2 mL), deciding to finally applied 40 mL of product by brush (Fig. 1c).

3.2. Analytical techniques and experimental procedure

3.2.1. SiO_2 nanoparticles analyses

The characterization of the SiO_2 nanoparticles has been studied after 15 and 30 days exposure to the different environmental conditions, by transmission electron microscopy (TEM) with energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS) to study the crystallinity and



Fig. 1. Provenance, weathering and consolidation of stone specimens: a: façade of the Spanish fortress of Bizerte; b: alveolar weathering in decayed stones; c: brush application of the consolidating treatment in stone cubic specimens.

the shape, size and composition of the nanoparticles, as starting solution and after environmental exposure. Environmental scanning electron microscopy (ESEM) with EDS, was used to observe the morphology of the final products at low vacuum, whereas a conventional scanning electron microscope (SEM) with EDS, was used to study the morphology of the surface of fragments taken from blank stone samples and stone specimens after the application of SiO_2 nanoparticles. X-ray diffraction (XRD) was used to identify the mineralogy of the product after water solution evaporation and differential thermal analyses and thermogravimetry (DTA-TG) was applied in order to study the type of reactions during thermal treatment and to quantify adsorbed H_2O , and -OH groups, in the samples exposed to each environment. Spectrophotometry was used to measure the chromatic parameters on the obtained final product. Also, the obtained residue in each environment was weighted after water solution evaporation. TEM analyses and their corresponding selected area electron diffraction patterns (SAEDP) were carried out with a JEOL JEM-2100 operated at 200 kV with electron diffraction mode and EDS (OXFORD INCA) Link devices used for the structural and chemical composition control; samples were disposed on a carbon coated copper grid with 3 mm of diameter. UTHSCSA Image Tool V3 software was used to perform particle and pore size measurements on the TEM images. ESEM was performed with a Quanta 200 FEI microscope with EDS (model 7509 Oxford Instrument Analytical, UK). SEM analyses were carried out with a JEOL JSM 6400, with conditions 0.2–40 kV accelerating voltage, 6×10^{-1} A current, 10–5 Torr vacuum, 35°A resolution, 8 mm and 35 kV working distance and 20 kV accelerating voltage for image acquisition on gold sputtered samples. XRD were performed on silicon sample holders in a PHILIPS PW 1752 powder diffractometer with $\text{CuK}\alpha$ radiation. XRD patterns were obtained by step scanning from 2 to $68^\circ 2\theta$ with a scan step size of 0.02° and $2^\circ/\text{min}$ in a continuous mode. The working conditions were 40 kV and 30 mA. DTA-TG was performed using a SDT Q600, TA Instruments analyzer, which worked in air atmosphere, at a heating rate of $10^\circ\text{C}/\text{min}$ over a range of 20 – 1000°C . Approximately, 10 mg of sample was used for the analyses. The total mass loss (%) during the thermal decomposition of the samples has been registered by the TG analyses TG. The first derivative of the TG data (dTG curve) indicates the starting and ending temperatures of mass loss (%) during the TG analysis. DTA curves indicate the range of temperatures and maximum rates where endothermic and exothermic reactions take place. Spectrophotometry was performed with a spectrophotometer MINOLTA CM-700d using the Cielab color space; Standard illuminant was D65 and observer angle, 10° . The measured parameters were L^* ,

which accounts for luminosity, a^* and b^* coordinates (a^* being the red-green parameter and b^* the blue-yellow), total chroma difference $\Delta C^* = ((\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2)^{1/2}$, total color difference $\Delta E^* = ((\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2)^{1/2}$, WI for white index measured according to ASTM E313-73 [27], brightness measured according to ISO 2470-2 [28] and reflectance.

3.2.2. Stone samples analyses and testing

The stone specimens exposed to dry and very humid environment were also analyzed with several techniques before and after 30 days of the applied treatment. Scanning electron microscopy (SEM) was used to observe the surface morphology of stone samples, and the color changes were measured by spectrophotometry. In addition to the parameters measured in the product isolated, YI for yellow index was measured according to ASTM E313-73 [27]. Water absorption under vacuum was performed to determine changes on apparent density (kg/m^3), real density (kg/m^3), open porosity (%) and to quantify the amount of water absorbed by the specimens once they reach saturation (%) as described in standard test UNE-EN 1936:2007 [29]. Water absorption by capillarity and water desorption was carried out to calculate the capillary coefficients through the stone according to the standard test UNE-EN 15801:2010 using $\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{s}^{1/2})$ instead of $\text{kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{s}^{1/2})$ [30]. Propagation of ultrasonic velocity was measured to indirectly evaluate the mechanical properties in a non-destructive way, related to density and porosity changes by the distribution of the consolidating product through the stone. P wave propagation time was measured to a precision of $0.1 \mu\text{s}$ with a PUNDIT CNS Electronics instrument. The frequency of the transducers with diameter of the flat contact area of 50 mm was 54 MHz. Measurements were taken in direct transmission/reception mode, across opposite parallel sides of the cubic specimens in the three spatial directions, according to standard test UNE-EN 14579 [31]. Adhesion test was carried out on the surface of the stone samples to study the decrease of released material with transparent double-side adhesion tape (Tesa[®]), 1.5 cm wide \times 5 cm long, 2 zones for sample (10 sequence in each one) and 90 seconds per each sequence [32]. Surface microhardness was measured by means of a metal hardness tester Equotip 3 (Proceq), standardized according to the standard test ASTM A956 [33]. An impact device “D” was used to obtain HLD values with a range of measurements between 1-999 HLD, accuracy ± 4 HL (0.5% at 800 HL), with impact energy of $11.5 \text{ N}/\text{mm}^2$ and with automatic correction for impact direction. Ten measures were performed on each specimen, over the nanoparticles absorption face. Drilling resistance analyses were carried out with a Drilling

Table 1

Weight of final product obtained from 20 mL of nanosilica colloidal water solution exposed to different relative humidities (RH) conditions.

RH conditions	Obtained residue (g)
Dry (45 ± 5%)	1.1319
Half humid (65 ± 10%)	1.3365
Humid (80 ± 3%)	1.4075
Very humid (95 ± 4%)	1.4383

Resistance Measurement System (DRMS) Cordless by Sint Technology (Italy). The drilling conditions were 15 mm/min penetration speed and 200 rpm rotation speed up to 25 mm penetration depth.

4. Results and discussion

4.1. SiO₂ nanoparticles characterization

4.1.1. Macroscopic view and weight of final product

The morphological characteristics of the final product depending on the RH of the exposure environment can be observed on Fig. 2a–d. At the most humid environment, the product is apparently more homogeneous (Fig. 2d), less cracked and with less fissures compared to the one obtained at lower RH, where the product is broken in filaments (Fig. 2a). Table 1 shows the amount of product obtained in the different exposure environments from 20 mL of the colloidal aqueous solution after the evaporation. This quantity is higher with the increase of RH, which might be due to a slower evaporation rate of the solution and a higher degree of hydration that make the weight of the solid residue to increase.

4.1.2. Transmission electron microscopy (TEM) with energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS). The TEM images obtained in bright field mode, from the starting precursor colloidal solution show clusters of quite spherical nanoparticles with an average diameter of 10.07 ± 1.25 nm and inter-particle distances of $1.99 \text{ nm} \pm 0.40$ (Fig. 2e). After 30 days exposure to very humid environment (95 ± 2% RH), the spherical nanoparticles display an average diameter of 11.28 ± 1.53 nm with inter-particle distances of $1.46 \text{ nm} \pm 0.31$ (Fig. 2f). The nanoparticles are agglomerated and slightly deformed, showing an increase in their diameters and a decrease in the inter-particle porosity, close to 1 nm. The tendency to aggregate of SiO₂ nanoparticles has also been observed by Fe-SEM inspection carried out by other authors [34]. The selected area electron diffraction pattern (SAEDP) shows that these silica nanoparticles are amorphous, since the electron diffraction shows an amorphous halo instead of a crystalline structure pattern (Fig. 2g). The EDS analyses of these silica nanoparticles confirmed the only presence of silicon (Si) in their composition.

4.1.3. Environmental scanning electron microscopy (ESEM) with energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS). The ESEM images taken from small fragments of these silica nanoparticles exposed to RH environments:

- 45 ± 5%;
- 65 ± 10%;
- 80 ± 3% after 15 days, show a smooth surface morphology with some cracks, that are thicker in samples exposed to higher humidity (Fig. 2h), compared to samples exposed to lower RH.

These cracks are also visible with the naked eye at all the exposed environments (Fig. 2a–d). The final product displays the cracks perpendicular to a radial lamination, and these are present at higher amount (although are thinner when observed under ESEM) with the decrease of RH on the environment. The

cracking of organosilicic consolidant products is one of the most adverse effect of its use and ageing. The cracking is produced because during the drying process, the gel supports the capillary pressure and if this pressure is high, the gel network fractures. The most innovative solution in the field [3,5] is the addition of a novel surfactant (which creates a mesoporous gel) used as a template to create a nanomaterial, which forms a crack-free gel in the pores of the treated stone. In our case, it seems that the surface tension and the capillary pressures are higher when the silica nanoparticles dispersed in water are exposed to lower RH environments, where there is a lower amount of water vapor, and the final product is lesser agglomerated and has lower thickness, giving rise to a higher amount of cracking compared to higher RH which amount of crack decreases with the increase of RH.

4.1.4. X-ray diffraction analyses (XRD). A zero diffraction plate made of silicon (Si) single crystal cut at special orientation, was used as a sample holder to avoid background noise from 20° to 120° 2θ during the XRD analysis of the silica nanoparticles. Fig. 3a shows the XRD patterns obtained from the nanosilica exposed during 15 days to the:

- dry (45 ± 5%);
- half humid (65 ± 10%);
- humid (80 ± 3%) RH environments.

A background hump typical of high content of amorphous phase can be observed between 18° and 28° 2θ (Fig. 3a) in the three environments. This region match with the diffractogram of Opal-A (hydrated silica polymorph), considered as a highly disordered near amorphous silica polymorph and includes precious opal, all bio-genitally precipitated opal and geysirities. When analyzed by X-ray diffraction it produces a single diffuse humped band centered at approximately 4.1Å [35,36]. This hump was observed as well in the XRD analysis of colloidal silica used as a precursor for the hydrothermal synthesis of nanocrystalline low temperature silica polymorphs [37], and also recorded one broadened XRD peak for amorphous silica centered at a 2θ value close to our measurement [34]. From this XRD and the previous analyses with TEM, SAEDP, EDS, ESEM, we know that the silica nanoparticles from the colloidal precursor solution give raise to amorphous silica at all the RH exposure environments.

4.1.5. Differential thermal analyses and thermogravimetry (DTA-TG). The DTA-TG results obtained in the analyses of nanosilica samples exposed during 15 days to RH environments:

- 45 ± 5%;
- 65 ± 10%;
- 80 ± 3% are compiled in Table 2.

Fig. 3b–d show the DTA, TG and dTG curves for each analyzed sample from 20 up to 800 °C. Our DTA curves of the samples exposed to the three environments, show two endothermic reactions with temperature maximum endothermic peaks at 52 ± 5 °C for dehydration, and 562 ± 31 °C for dehydroxylation reaction. The TG-dTG results show that the reaction of removal of all physical adsorbed water finishes at 100° (for samples initially exposed to lower RH) and 120 °C (for samples exposed at higher RH). However, due to the presence of nanometric pores in these samples this temperature can be extended up to 180 °C, as can be seen at the end of the endothermic peaks from the DTA curves (Fig. 4). According to Young [38], the dehydroxylation of surface OH groups begins at 180 °C, while the threshold temperature corresponding to the completion of dehydration and the beginning of dehydroxylation was found to be 190 ± 10 °C by Gritvov et al. [39]. For this reason,

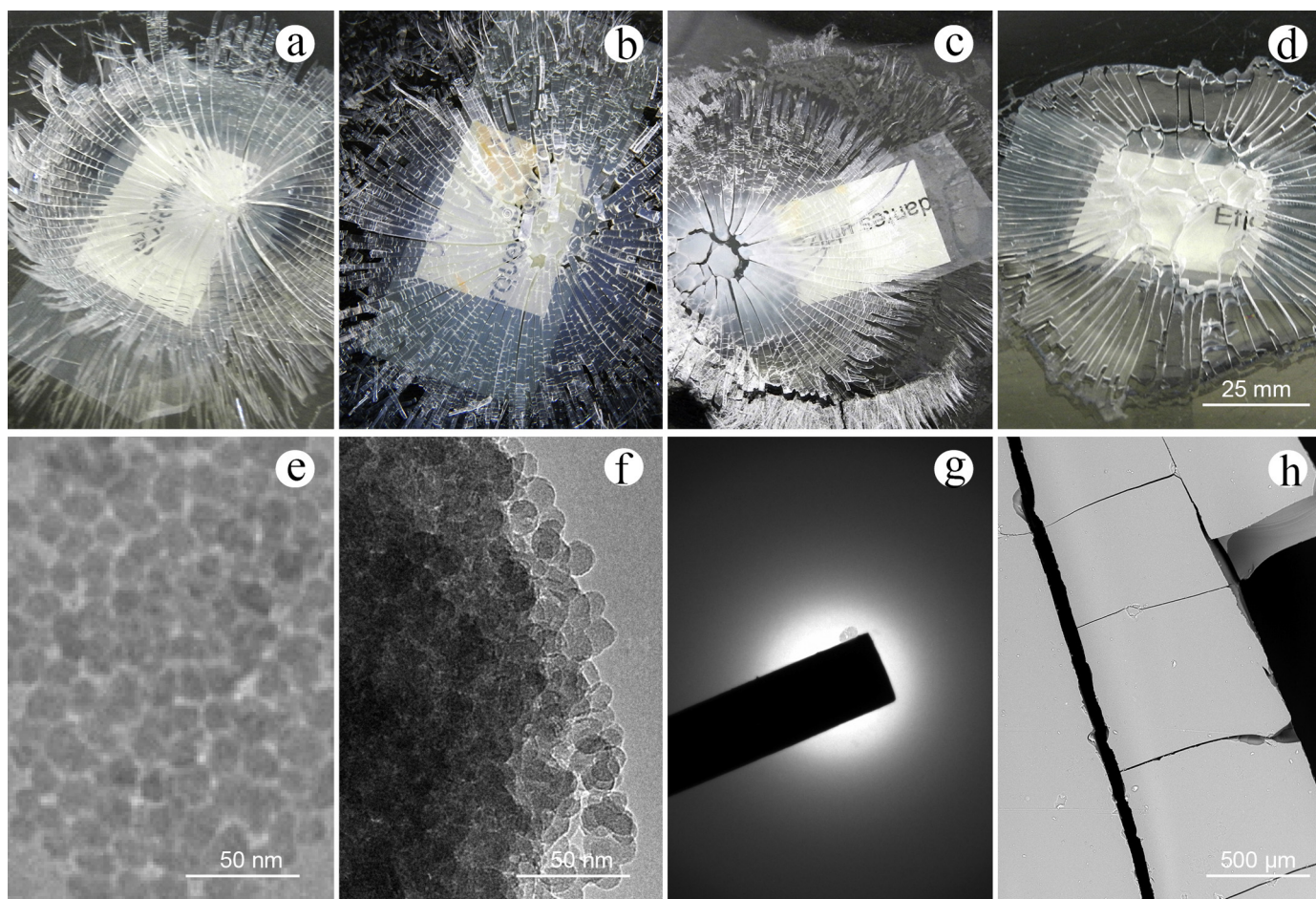


Fig. 2. Silica nanoparticles after 1 month exposure to different relative humidity (RH) environments: a–d: macro-images of silica nanoparticles exposed to $45 \pm 5\%$, $65 \pm 10\%$, $80 \pm 3\%$ and $95 \pm 4\text{RH}$; e: transmission electron microscopy (TEM) image in bright field mode of the starting precursor colloidal solution of silica nanoparticles; f: TEM image in bright field mode of silica nanoparticles exposed to $95 \pm 4\text{RH}$; g: selected area electron diffraction pattern (SAEDP) obtained from the same image; h: environmental scanning electron microscopy image of nanosilica exposed to $80 \pm 3\text{RH}$ after 15 days.

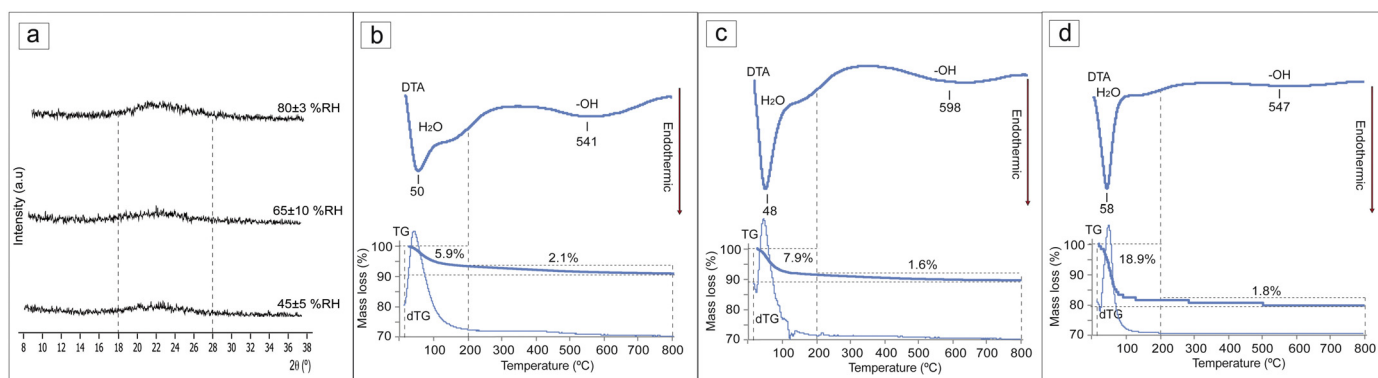


Fig. 3. X-ray diffraction (XRD) and differential thermal analyses (DTA), thermogravimetry (TG) and dTG (thermal analyses) analyses of nanosilica particles exposed to different relative humidity (RH) environments: a: XRD patterns after 15 days exposure; b: thermal curves of sample exposed to $45 \pm 5\text{RH}$; c: thermal curves of sample exposed to $65 \pm 10\text{RH}$; d: thermal curves of sample exposed to $80 \pm 3\text{RH}$.

Table 2
Differential thermal analyses and thermogravimetry (DTA-TG) results obtained from nanosilica samples exposed to different relative humidities (RH) environments.

Sample	RH (%)	Total mass loss (%) (20–800 °C)	Mass loss (%) by dehydration (20–200 °C)	Mass loss (%) by dehydroxylation (200–800 °C)	H ₂ O: OH ratio	DTA temperature (°C) peaks for H ₂ O and OH
Si-1	45 ± 5	8.09	5.93	2.16	3:1	50.11 and 540.68
Si-2	65 ± 10	9.53	7.09	1.63	5:1	48.33 and 597.5
Si-3	80 ± 3	20.72	18.88	1.84	10:1	57.85 and 546.86

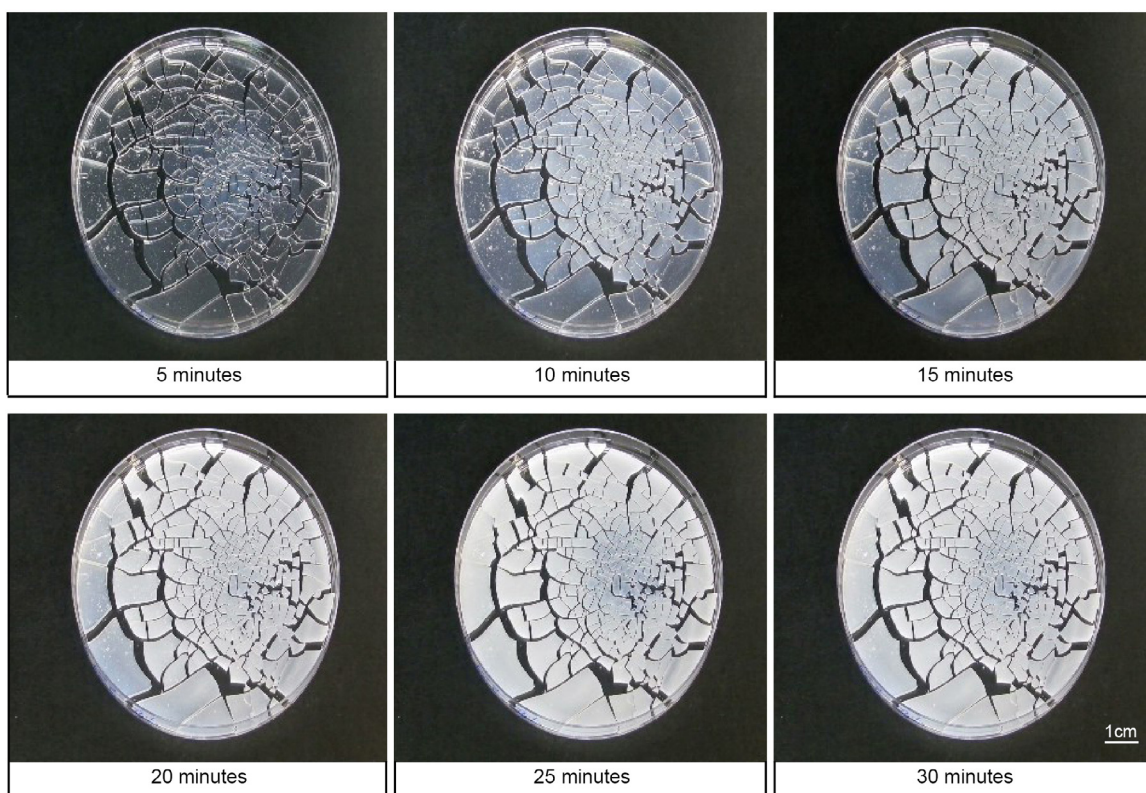


Fig. 4. Color variation on formed silica gel from SiO_2 nanoparticles aqueous colloidal dispersion exposed to 90% relative humidity (RH) during 30 days and after exposure to 40% RH during 30 minutes.

we finally have established this limit in 200 °C, according as well to Madathingal and Wunder [40].

The mass loss (%) from TG data can be divided in two parts, the first one correspond to the dehydration of surface adsorbed water (H_2O) from 20 up to 200 °C (free water), while the second one corresponds to water loss by dehydroxilation (OH^-) from silanol (SiOH) condensation (structural water) from 200 up to 800 °C.

The TG-dTG results indicate that there is an increase of total mass loss related to an increase of RH of the exposure environment (Table 2). The ratio $\text{H}_2\text{O}:\text{OH}$, obtained from the mass loss by dehydration and the mass loss by dehydroxilation, increases from the lower to the higher RH environment. As moisture is raised higher water content is observed and thus, water/silanol ratio is higher. Silanol groups are one of the most common impurities in amorphous silicon dioxide ($\alpha\text{-SiO}_2$). Their presence in the network affects many of the physical properties of this material. Different types of silica are widely used as efficient adsorbents and selective adsorbents, active phase carriers in catalysis, fillers for polymeric systems, adsorbents and supports for gas and liquid chromatography, thickeners for dispersion mediums, binding agents for molding materials or reinforcing fibers [41].

4.1.6. Spectrophotometry. Table 3 and Fig. 4 shows the color changes suffered by the solid product of amorphous silica (3 mm thick), from 30 days at high RH ($95 \pm 4\%$) down to dry RH ($40 \pm 5\%$) during 30 minutes (supplementary material, video 1). It can be observed how the product goes from no color, almost transparent, to a totally white color and significant increase in luminosity (ΔL^* 68.58), in the white index (ΔWI^* 54.07) and brightness (Δ 48.3) values. It displays a very high total color difference (ΔE^* 68.59), completely perceptible with the naked eye, and incompatible with the criteria of a consolidating treatment used in heritage restoration [42,43]. From the weights obtained for the final product exposed

to high and low RH, and the DTA-TG results, commented in a previous section, it can be inferred that the color changes are caused by the dehydration of the product, transparent (in hydration state) and white (dehydrated). There is also an increase in the reflectance value (Fig. 5). This is produced in all the wavelengths of the visible spectrum, perceiving the color change from almost transparent to white color. When the product is exposed again at high RH ($95 \pm 4\%$) and then at low RH ($40 \pm 5\%$), this loss the white color going over to totally transparent, and then it becomes a white product again. This behavior is similar to that in silica gel used as a dessicator. This gel, which main component is also silicon dioxide, due to its high porosity and large surface area (circa $800 \text{ m}^2/\text{g}$) allow it to absorbed water vapor from the atmosphere. The color changes observed in this research are produced in the 4 exposure environments, but are less perceptible with the decrease of RH. It should be notice, that these chromatic variations in this study are highly visible due to the thickness of the obtained product.

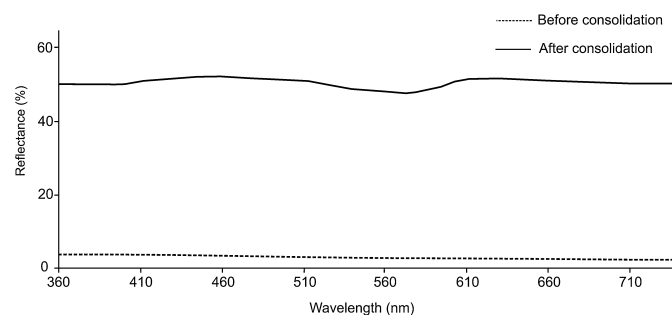


Fig. 5. Reflectance of the formed silica gel from SiO_2 nanoparticles aqueous colloidal dispersion exposed to 90% relative humidity (RH) during 30 days and after exposure to 40% RH during 30 minutes.

Table 3
Color variation on formed silica gel from SiO₂ nanoparticles colloidal dispersion exposed to 90% RH during 28 days and after exposure to 40% RH during 30 minutes.

Specimen	Measured condition	L*	a*	b*	C*	ΔE*	WI	Brightness
Formed silica gel from SiO ₂ nanoparticles	Humid RH	7.21	−0.12	−1.82	1.80	–	5.42	3.58
	Dry RH	75.78	1.01	−2.37	2.72	–	59.49	51.88
	Δ	68.58	1.14	−0.54	0.92	68.59	54.07	48.30

RH: relative humidity.

4.1.7. Set of results from product characterization. From all the obtained results TEM, SAEDP, EDS, ESEM, DTA-TG, spectrophotometry and visual observations, we can say that the colloidal precursor water solution of silica nanoparticles when exposed to high RH, gives rise to a final solid product of hydrated amorphous silica that behaves in a similar way than a silica gel.

The term 'hydrated silica' is commonly applied to a family of minerals that are comprised almost entirely of SiO₂·nH₂O with water and/or hydroxyl (OH[−]) either structurally bound or adsorbed on surfaces [44]. Silanol groups are formed in the surface of the silica particles, first, in the course of silica synthesis that give rise to spherical colloidal particles containing ≡Si–OH groups on the surface. Upon drying, the hydrogel yields xerogel, the final product, which retains some or all of the silanol groups on its surface. Secondly, surface OH groups can form as a result of rehydroxylation of dehydroxylated silica when it is treated with water or aqueous solutions. On the SiO₂ surface there also exist surface siloxane groups or ≡Si–O–Si≡ bridges with oxygen atoms on the surface. At last, there is structurally bound water inside the silica skeleton and very fine ultramicropores, with pore diameters < 1 nm, i.e. internal silanol groups [41]. The diameter of ultramicropores is comparable with that of water molecules, and therefore only water molecules can penetrate them. This would explain the final behavior of the precursor colloidal product based on silica nanoparticles (10.07 ± 1.25 nm diameter and inter-particle distance of 1.99 nm ± 0.40) when is initially exposed to high RH environments, forming amorphous silica of spherical nanoparticles (11.28 ± 1.53 nm diameter) with a inter-particle porosity network (circa 1 nm), observed and analyzed by TEM. These hold a higher amount of adsorbed water and lower amount of silanol groups on the surface, quantified by TG-dTG, compared to samples exposed to lower RH. TEM images obtained from the nanoparticles exposed to a high humidity environment show an agglomeration of the nanoparticles which, together with a higher water content quantified from the DTA-TG analyses results suggest that the homogeneous appearance and the lesser amount of cracks and fissures could be related to this agglomeration of the nanoparticles and the higher amount of water in the samples. This final product behaves in a similar way than a silica gel with color changes, measured by spectrophotometry, when is exposed again to lower and higher RH, as a reversible hydration–dehydration process of adsorbed water, and we can extract some similitudes from the physico-chemical model for describing the surface chemistry of amorphous silica [41].

This process of hydration–dehydration from the water vapor phase seems to be completely reversible when the precursor solution is exposed to high RH until the total evaporation of the water solution. However, the process is not totally reversible when the nanosilica was initially exposed to lower RH. Thermal heating to temperatures above 400–500 °C would remove silanol sites from the surface, which cannot be rehydrated by water vapor and thus actually decreases the drying capacity of the silica. Former silanol sites, which have been dehydrated by heating to high temperatures cannot be rehydrated because they cannot physically adsorb water vapor to initiate the rehydration. However, if a silica surface which has been made hydrophobic to water vapor by the removal of silanol groups from the surface is exposed to bulk water, silanol sites are readily reformed [45].

4.2. Stone samples characterization

4.2.1. Scanning electron microscopy (SEM)

Fig. 6 shows the SEM images obtained at 100× and 1000× magnification in samples of specimens without treatment (Fig. 6a and d), and treated specimens (Fig. 6b–c and e–f), where it can be observed how the morphological characteristics of silica gel depend on the RH of the exposure environment. In the dry environment, the silica gel forms consecutive layers surrounding the mineral grains of the stone (Fig. 6b) with small silica particles (Fig. 6c). In the humid environment, the product cover and mask the grains, giving rise to a dense and smooth layer all over the surface (Fig. 6e), where the accumulation of fissured and cracked product is produced in the intergranular contacts and cavities (Fig. 6f). The formation of microfissures provoked by nanosilica agglomerations has also been observed in previous works [19]. As the same way than fissures observed in the gel (Figs. 2 and 4), this type of cracking differs of the cracking produced in the layers obtained with organosilicic products which tend to fracture even in smooth areas.

These morphological differences could be related with a future bioreceptivity on the generated surface, because higher amounts of organisms are adhered on surfaces where the number of mooring points is higher. Therefore, the number of adhered cells could increase on smooth and hydrated surfaces being more difficult their removal. To generate micro- and nano-structured surfaces might be positive to avoid biodeterioration of the stone, whereas the creation of smooth and homogeneous surfaces could favor this process.

4.2.2. Spectrophotometry

Table 4 shows the color variations on the surface of the treated samples. Samples initially exposed to a dry environment do not show color changes because the chromatic parameters a*, b*, and C* (chroma, saturation) slight change, whereas in those exposed to high RH slight increases in these values are observed. In both cases, an increase in lightness (L*) and brightness values are detected, being higher, in samples from high RH. In both exposed environments, the total color difference (ΔE*) is lower than 3, although is higher at high RH (2.16 ± 0.2 ΔE*) compared to low RH (1.30 ± 0.35 ΔE*). Therefore, these variations would not be visually detected according to criteria used to assess a conservation treatment, because the difference is lower than 5 [46] or lower than 3 according to other authors [42,43]. In previous studies carried out with nanosilica, neither perceptible chromatic changes were observed in Carrara marble [18], ignimbrite rocks [47] or in plastered surfaces [20].

The most significant variations are produced in the decrease of yellow index (YI) and in the increase of white index (WI), similar in both environments. The decrease of YI (color of the substrate) could be provoked by a masking effect due to the increase of white, brightness and reflectance values. The variations on reflectance values are different depending on the environment of application as can be observed on Fig. 7. In the humid environment (where a higher dehydration is produced) a higher increase in the quantity of reflected light is detected compared to the dry environment, raising the reflective white color scheme produced by the gel. This polish

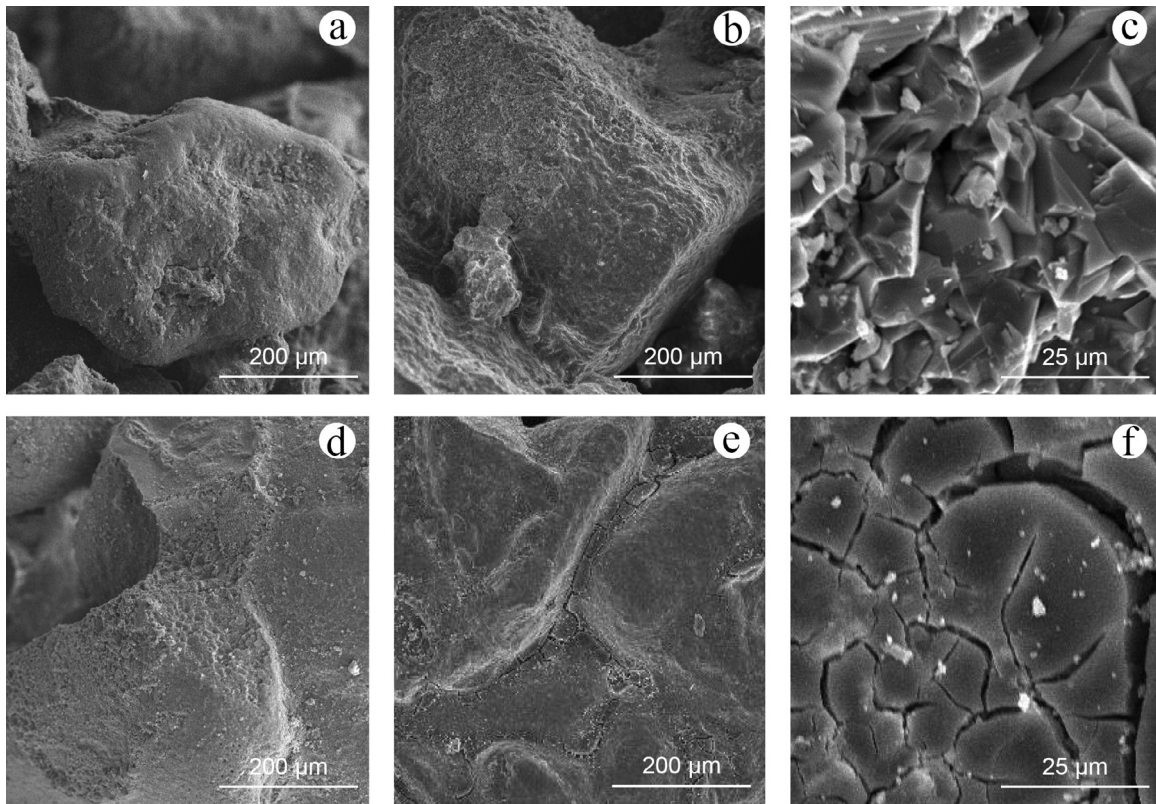


Fig. 6. Scanning electron microscopy images of stone surfaces with no treatment and after 30 days of nano-SiO₂ application at different relative humidity (RH) conditions: a and d: blank specimens; b and c: specimen treated at dry RH conditions (40 ± 2% RH); e and f: specimen treated at very humid conditions (95 ± 2% RH).

Table 4

Average values of chromatic parameters (L^* : lightness; a^* and b^* color coordinates; C^* : chroma; E^* : total color; YI : yellow index; WI : white index) and variations (Δ) promoted on the stone specimens after 1 month of consolidation with SiO₂ nanoparticles at 40% and 95% relative humidity (RH).

Consolidation environmental condition	Specimen	ΔL^*	Δa^*	Δb^*	ΔC^*	ΔE^*	ΔYI	ΔWI	$\Delta \text{Brightness}$
Dry 40% RH	B2-8	0.97 ± 0.79	-0.28 ± 0.69	-0.37 ± 0.32	-0.44 ± 0.53	1.30 ± 0.35	-70.8 ± 1	70.21 ± 2	1 ± 0.35
	B2-9								
Very humid 95% RH	B2-16	1.35 ± 0.25	0.91	1.35 ± 0.6	1.59 ± 0.55	2.16 ± 0.2	-64 ± 5	63.6 ± 6.4	0.96 ± 0.5
	B2-17								

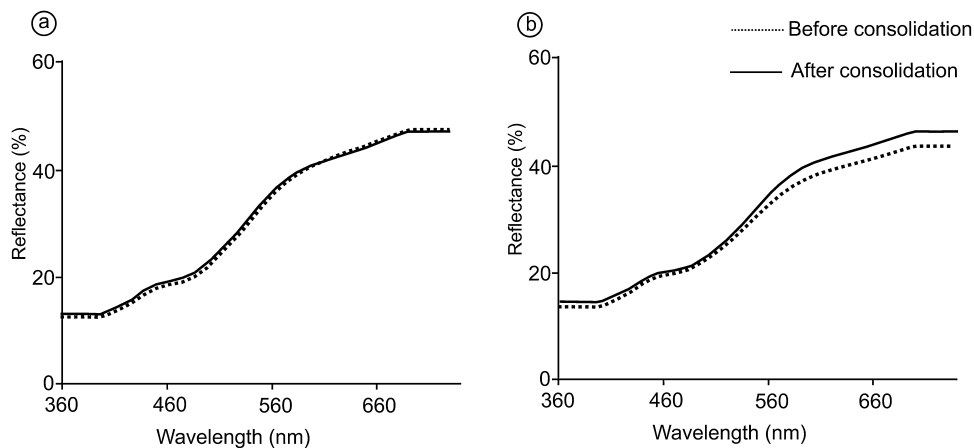


Fig. 7. Reflectance of the stone surfaces before and after 30 days of consolidation: a: specimen consolidated at 40% relative humidity (RH); b: specimen consolidated at 95% RH.

Table 5
Average values of water absorption under vacuum on the stone specimens after 30 days of consolidation with SiO₂ nanoparticles at 40% and 95% relative humidity (RH).

Consolidation environmental condition	Specimen	Apparent density (kg/m ³)			Real density (kg/m ³)			Open porosity (%)			Saturation (%)		
		Before	After	Δ %	Before	After	∇ %	Before	After	∇ %	Before	After	∇ %
Dry 40% RH	B2-8 B2-9	1437	1529	6.4	2672	2648	-0.89	46	42	-3.97	32	28	-4.52
Very humid 95% RH	B2-16B2-17	1513	1602	5.88	2700	2677	-0.85	44	40	-3.84	29	25	-4

and bright reflective layer appearance on the surface of the treated stones was also observed by other authors [19,20].

4.2.3. Water absorption under vacuum

The results of water absorption under vacuum (Table 5) show the high open porosity of the specimens ($45 \pm 2\%$). These results also show how bulk density is very similar in both environments. However, apparent density (rate of volume and dry weight, including porosity) increases after treatment. This increase is slightly higher in the dry environment (6.4%) compared to the humid environment (5.9%). This is related to a decrease in the total open porosity (4%), an increase in the substrate compaction and a decrease of water saturation inside the specimens (4%). Even though the values are very similar in both environments, the changes are slightly higher in the dry environment.

4.2.4. Water absorption by capillarity and water desorption

The capillarity imbibition kinetics before and after consolidation of the stone samples is shown on Fig. 8. The first part of each curve defines the capillarity water absorption and the

second part defines the water saturation. The slope of the curve during capillary absorption is the water capillarity absorption coefficient [$C \text{ g}/(\text{m}^2\text{s}^{0.5})$], shown in Table 6. This coefficient is closely related to the porous system structure, by the pore size distribution, pore sizes and connected porosity. The value of the suction forces depends on the nature of the surface and the pore diameter (leading greater capillarity pressures with the decreasing of the pore size). Due to the decrease in pore sizes, the suction force increases, and the larger the volume of capillary pores the larger the water capillarity absorption coefficient [48]. Before the consolidation treatment, the capillarity absorption takes place in two stages. First, the smallest pores are filled with water followed by the biggest pores. After consolidation, in both environments, an increase in C coefficient is produced (Table 6), being much higher in the specimens exposed to the dry environment ($122 \pm 18\%$) compared to samples exposed to the very humid environment ($46 \pm 22\%$). This increase means that stone specimens absorb water more rapidly, which might be due to the generation of supermicropores (pore diameters between $< 1.99 \pm 0.40 \text{ nm}$ in samples exposed to the dry environment, and $1.46 \pm 0.31 \text{ nm}$ in samples exposed to the very

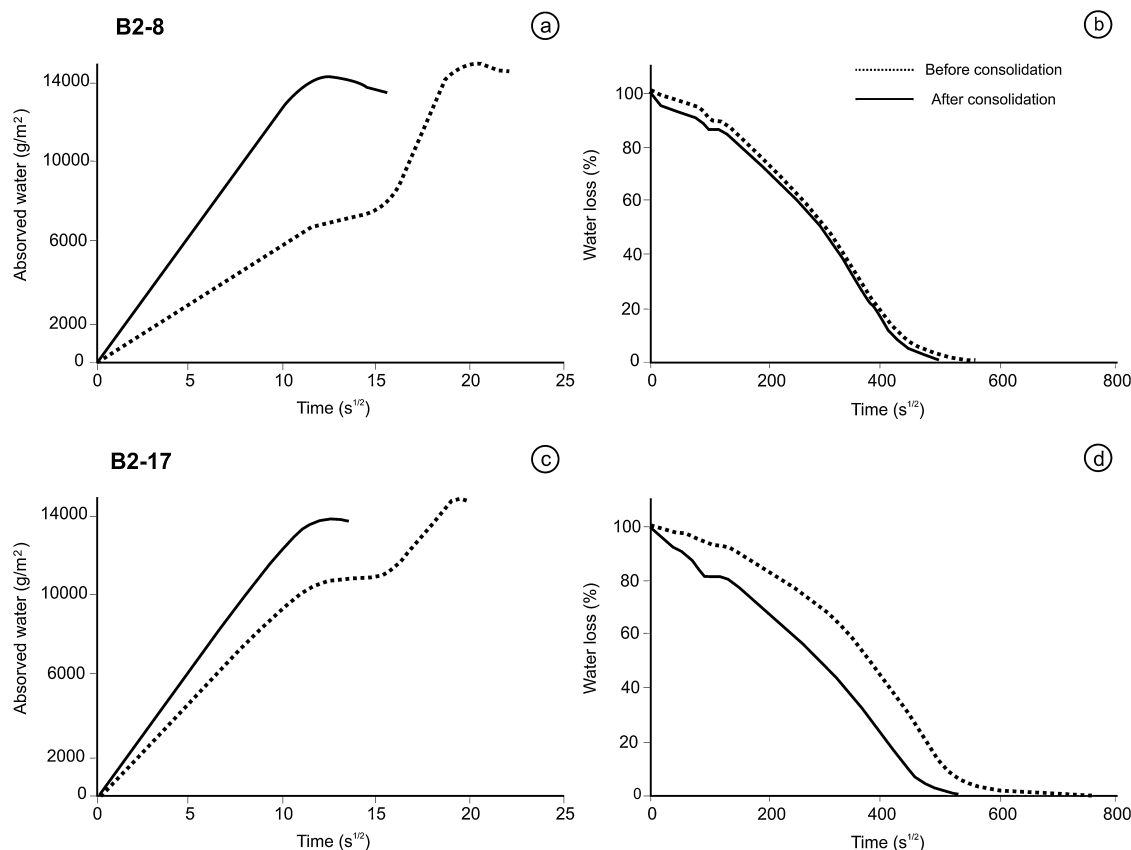


Fig. 8. Capillarity curves obtained during water absorption and water desorption (water loss) of stone specimens before and after 1 month of consolidation with SiO₂ nanoparticles: a: capillarity coefficient of the absorbed water; b: water loss of specimen B2-8 consolidated at 40% relative humidity (RH); c: capillarity coefficient of the absorbed water; d: absorption and water loss of specimen B2-17 consolidated at 95% RH.

Table 6

Water absorption by capillarity and water desorption of stone specimens before and after 1 month of consolidation with SiO₂ nanoparticles at 40% and 95% relative humidity (RH).

Consolidation environmental condition	Specimen	Total water absorption by capillarity (g)			Capillarity coefficient (g/(m ² s ^{0.5}))			Capillarity desorption coefficient (g/(m ² s ^{0.5}))		
		Before	After	Average Δ (%)	Before	After	Average Δ (%)	Before	After	Average Δ (%)
Dry 40% RH	B2-8	36	34	-5	588	1231	122 ± 18	29	28	-2 ± 2
	B2-9	39	37		567	1329		27	27	
Very humid 95% RH	B2-16	41	38	-9 ± 2	869	1404	46 ± 22	27	30	17 ± 8
	B2-17	37	33		930	1215		22	27	

Table 7

Ultrasonic velocity (Vp) values for stone specimens before and after 1 month of consolidation with SiO₂ nanoparticles at 40% and 95% relative humidity (RH).

Consolidation environmental condition	Specimen	Average Vp for 3 axes (m/s)		Increase (Δ) Vp (%)	Average ΔVp (%)
		Before	After		
Dry 40% RH	B2-8	2556	2789	9.11	7 ± 3.34
	B2-9	2615	2730	4.39	
Very humid 95% RH	B2-16	2178	2318	6.42	7 ± 1.51
	B2-17	2512	2727	8.55	

humid environment, as the inter-particle distances between SiO₂ nanoparticles were measured in the TEM images) in the pore system of the stone due to the application of nanosilica. Furthermore, in these treated specimens, the water absorption is produced in one continuous stage, that might be due to as a result of the generation of these supermicropores (< 2 nm diameter) in the pores of bigger sizes as well. Although, water absorption is more rapid, the total amount of absorbed water by capillarity until reach saturation is lower than in the untreated specimens (Table 6). This value is 5% lower in the specimens exposed to the dry environment and 9 ± 2% lower in those exposed to the very humid environment. This means that the product fills the pores of the stone leaving less space in the pore system to be filled with water (reducing the quantity of absorbed water) without causing their obstruction but, reducing the pore size resulting in higher capillary pressures causing faster water suction and achieving greater heights. In the case of capillarity desorption (Table 6 and Fig. 8b–d), the results show an increase in this value, i.e. velocity of capillarity water evaporation, causing a faster and easier evaporation of contained water. The samples exposed to very high humid environments display a 17 ± 8% increase of this value, whereas in those exposed to the dry environ-

ment there are just slight variations, -2 ± 2%. In both treated and untreated specimens, water desorption is produced in two stages. A first stage, where water is evaporated from the pores with the biggest sizes and located in areas close to the surface, and a second slower stage, where water is evaporated from pores with the smallest sizes from the inner substrate.

The presence of water in the interior of rocks can cause a decrease in durability, because it can favor salt and ice crystallization, dissolution, adsorption of pollutants and biodeterioration processes. Besides, the presence of a water film over the surface of pores, can diminish the surface free energy of the material, reducing its resistance [49]. However, our results show that this consolidation treatment do not favor moisture retention in the inner porous system of the stones, because it does not cause almost changes, as in the dry environment, or it accelerates water evaporation, as in the case of the very humid environment.

These increase in the capillarity water absorption and desorption coefficients, in the treated specimens, are understood by the adsorption and desorption capacity of the silica gel, and the generated super-microporosity and ultra-microporosity explained in previous sections. The generation of microporosity in the pore sys-

Table 8

Released material (mg) by peeling tests of blank specimens and specimens after 1 month of consolidation with SiO₂ nanoparticles at 40% and 95% relative humidity (RH).

		Blank specimen		Consolidation environment Dry 40% RH		Consolidation environment Very humid 95% RH	
		B2-1	B2-2	B2-8	B2-9	B2-16	B2-17
		Test sequence	1	1.55	4.20	0.70	0.4
	2	3.35	1.20	0.50	0.3	0.05	0.25
	3	0.5	0.60	0.20	0.25	0.15	0.15
	4	0.4	0.25	0.10	0.15	0	0.1
	5	1.15	0.15	0	0	0	0
	6	0.3	0.10	0	0	0	0
	7	0.15	0.40	0	0	0	0
	8	0.05	0.10	0	0	0	0
	9	0.05	0	0	0	0	0
	10	0	0	0	0	0	0
Released material (mg)		7.5	7	1.5	1.10	0.55	1.15
Average released material (mg)		7.25 ± 0.35		1.3 ± 0.28		0.85 ± 0.42	
Decrease of released material (%)				81		88	

Table 9
Surface microhardness (HLD units) of stone specimens before and after 1 month of consolidation with SiO₂ nanoparticles at 40% and 95% relative humidity (RH).

Consolidation environmental condition	Specimen	Average surface microhardness (HLD)		Increase (Δ) (%)	Average Δ (%)
		Before	After consolidation		
Dry 40% RH	B2-8	214 \pm 94	248 \pm 30	16	34 \pm 26
	B2-9	123 \pm 89	187 \pm 18	52	
Very humid 95% RH	B2-16	173 \pm 131	221 \pm 55	28	23 \pm 7
	B2-17	186 \pm 122	219 \pm 4	18	

tem, favors capillarity suction with the decrease of pore size and the generation of pores with diameter ca. 1 nm, decreases the number of aggregated elements from the water until being reduced to isolated molecules able to be diffused more rapidly, even having less space and allowing a fast water flux [50,51].

4.2.5. Ultrasonic velocity propagation

The results of ultrasonic velocity propagation of “p” waves (V_p) are shown in Table 7. In both exposure environments, an increase in ultrasonic velocity is produced after treatment. At low RH, there is a 7% increase, from 2556 m/s up to 2789 m/s and 2615 m/s up to 2730 m/s, whereas at high RH, the specimens go from 2178 m/s up to 2318 m/s and from 2512 m/s up to 2727 m/s. This increase in the ultrasonic velocity values is related to the increase in density values (6.4% in dry environment and 5.9% in humid environment) and a decrease in the total open porosity (4%) due to the filling of pores by the consolidating product, giving rise an increase of the inner cohesion of the stone.

4.2.6. Adhesion test

The results from the adhesion test (Table 8) show a significant decrease on released material (decohesionated) after 30 days of product application, displaying a good efficacy on surface consolidation. Although this decrease is similar in both environments, at high RH is even higher (88%) compared to low RH (81%). Besides this decrease on the amount of released material, is meaningful to note how in both environments there is no more released material from the fifth test number, while in the specimen used as a blank, with no treatment, this do not happen until the ninth test number. These results concur with those obtained in previous works on the efficacy of consolidation of stone surfaces treated with nanosilica [32].

4.2.7. Surface microhardness and microdrilling resistance

These results exhibit a rise in surface microhardness and microdrilling resistance values after consolidation (Tables 9 and 10). In both cases, the increase is higher in the dry environment (34% increase in surface hardness and 133% increase in drilling resistance) compared to the humid environment (23% and 33%, respectively).

Table 10
Drilling (3 cm depth) resistance values (force, N) of blanks specimens and specimens after 1 month of consolidation with SiO₂ nanoparticles at 40% and 95% relative humidity (RH).

Consolidation environmental condition	Specimen	Average force (N)		Increase Δ (%)
		Blank	After consolidation	
Dry 40% RH	B2-8	3 \pm 1	7	133
Very humid 95% RH	B2-16	4 \pm 1		33

The most significant difference between both environments is noted in the increase of drilling resistance. The unfavorable influence of high humidity on the product efficacy it was studied in previous works [20], showing how in dry areas where the product was applied, an increase in drilling resistance value was obtained (although lower than the obtained in our research), whereas in very humid areas there was no increase of cohesion. By other hand, related to the penetration depth of the product, in spite of the obtained results from other workers, where the consolidating product only penetrate one centimeter, giving raise a 7% increase in the mechanical resistance value [19], our results show that the high open porosity (45 \pm 2%) and the big pore size has sufficient favored the penetration of the product to generate an increase in both, the surface hardness and drilling resistance values down to 3 cm depth through the interior of the stone specimens, avoiding its saturation on the surface and the agglomeration of nanoparticles.

5. Conclusions

A precursor water colloidal nanosilica (10.07 \pm 1.25 nm) solution when is initially exposed to high RH environments, forms agglomerated amorphous silica of spherical nanoparticles (11.28 \pm 1.53 nm) that holds a higher amount of adsorbed water and lower amount of silanol groups on the surface, compared to samples exposed to lower RH. This final product behaves in a similar way than a silica gel, when is exposed once again to lower and higher RH, as a reversible hydration–dehydration process of adsorbed water.

The efficacy of SiO₂ nanoparticles as a consolidating product of stone shows differences depending on the relative humidity (RH) of the exposure environment. Both, at dry (40% RH) and very humid (95% RH) environments, the applied nanoparticles penetrate through the stone and fill the inner porosity of the substrate, increasing the ultrasonic velocity, microdrilling resistance and capillarity water absorption and desorption coefficients. A decrease in the total open porosity and water saturation values takes place without causing moisture retention in the pore system, being the water absorption and evaporation rates more rapid after treatment of the stone. This is explained by the filling of pores with the silica gel and the super-microporosity generation, observed by an increase in the nanoparticles sizes and a reduction of inter-particle distances, when these are exposed at very high RH environments. The surface cohesion of the substrate also increases, consolidating the surface of the stone and decreasing the amount of detached material and raising its surface hardness. The efficacy of the consolidating product and the changes produced after treatment of stone specimens, are generally higher at dry environmental conditions, producing less chromatic changes, caused by the dehydration of the silica gel, and avoiding the formation of a dense cracked layer on the surface.

However, this behavior should be tested by means of humidity–dryness accelerated ageing cycles, simulating environmental fluctuations of the environment, to determine the effect and the

possible decay caused by repeated cycles of hydration–dehydration of silica gel inside the pores system of the stone. So, the durability of stone specimens treated with nanosilica at dry and humid exposure environments can be assessed.

Acknowledgments

This work was carried out at Instituto de Geociencias (CSIC, UCM) and supported by Rafael Fort and GEOMATERIALES (S2009/MAT-1629) Program, AECID AP/042080/11 project, together with a JAE-PreDoc CSIC fellowship founded by the European Social Fund FSE 2007–2013. Thanks to Iván Serrano for carrying out the XRD analyses at the Department of Petrology and Geochemistry, Faculty of Geology (UCM) and to Xabier Arroyo for the DTA-TG analyses at the CAI of Faculty of Geology (UCM). The authors are grateful to Juan Luis Baldonado for TEM-EDS analyses from ICTS Electron microscopy National Center (UCM) and Marta Furió from the National Museum of Natural Sciences Museum (MNCN-CSIC) for providing the ESEM-EDS photographs and analyses. Thanks also to Dr. Maria Jose Varas (UCM) for founding the ESEM analyses and Dr. Karima Zhoglami (Carthage University, Tunisia) for providing the stone specimens.

Appendix A. Supplementary material

Supplementary material associated with this article can be found in the online version available at <http://dx.doi.org/10.1016/j.culher.2015.06.002>.

References

- [1] P.N. Manoudis, A. Tsakalof, I. Karapanagiotis, I. Zuburtikudis, C. Panayiotou, Fabrication of super-hydrophobic surfaces for enhanced stone protection, *Surf. Coat. Tech.* 203 (2009) 1322–1328.
- [2] E.K. Kim, J. Won, J.-Y. Do, S.D. Kim, Y.S. Kang, Effects of silica nanoparticle and GPTMS addition on TEOS-based stone consolidants, *J. Cult. Herit.* 10 (2009) 214–221.
- [3] L. Pinho, F. Elhaddad, D.S. Facio, M.J. Mosquera, A novel TiO₂–SiO₂ nanocomposite converts a very friable stone into a self-cleaning building material, *Appl. Surf. Sci.* 275 (2013) 389–396.
- [4] L. Pinho, M.J. Mosquera, Titania-silica nanocomposite photocatalysts with application in stone self-cleaning, *J. Phys. Chem. C* 115 (2011) 22851–22862.
- [5] M.J. Mosquera, D.M.D.L. Santos, A. Montes, L. Valdez-Castro, New nanomaterials for consolidating stone, *Langmuir* 24 (2008) 2772–2778.
- [6] E. Ciliberto, G.G. Condorelli, S.L. Delfa, E. Viscuso, Nanoparticles of Sr(OH)₂: synthesis in homogeneous phase at low temperature and application for cultural heritage artefacts, *Appl. Phys.* 92 (2008) 137–141.
- [7] R. Giorgi, M. Ambrosi, N. Toccafondi, P. Baglioni, Nanoparticles for cultural heritage conservation: calcium and barium hydroxide nanoparticles for wall painting consolidation, *Chem. Eur. J.* 16 (2010) 9374–9382.
- [8] D. Chelazzi, G. Poggi, Y. Jaidar, N. Toccafondi, R. Giorgi, P. Baglioni, Hydroxide nanoparticles for cultural heritage: consolidation and protection of wall paintings and carbonate materials, *J. Colloid Interface Sci.* 392 (2013) 42–49.
- [9] P. López-Arce, L.S. Gomez-Villalba, L. Pinho, M.E. Fernández-Valle, M.Á.D. Buergo, R. Fort, Influence of porosity and relative humidity on consolidation of dolostone with calcium hydroxide nanoparticles: effectiveness assessment with non-destructive techniques, *Mater. Charact.* 61 (2010) 168–184.
- [10] L.S. Gomez-Villalba, P. Lopez-Arce, M.Á.D. Buergo, R. Fort, Structural stability of a colloidal solution of Ca(OH)₂ nanocrystals exposed to high relative humidity conditions, *Appl. Phys. A* 104 (2011) 1249–1254.
- [11] P. Lopez-Arce, L.S. Gomez-Villalba, S. Martínez-Ramírez, M.Á.D. Buergo, R. Fort, Influence of relative humidity on the carbonation of calcium hydroxide nanoparticles and the formation of calcium carbonate polymorphs, *Powder Technol.* 205 (2011) 263–269.
- [12] H. Li, H. Xiao, J. Ou, A study on mechanical and pressure-sensitive properties of cement mortar with nanophase materials, *Cement Concrete Res.* 34 (2004) 435–438.
- [13] H. Li, M. Zhang, J. Ou, Abrasion resistance of concrete containing nanoparticles for pavement, *Wear* 260 (2006) 1262–1266.
- [14] B. Jo, C. Kim, G. Tae, J. Park, Characteristics of cement mortar with nano-SiO₂ particles, *Constr. Build. Mater.* 21 (2007) 1351–1355.
- [15] J. Björnström, A. Martinelli, A. Matic, L. Börjesson, I. Panas, Accelerating effects of colloidal nanosilica for beneficial calcium–silicate–hydrate formation in cement, *Chem. Phys. Lett.* 392 (2004) 242–248.
- [16] M. Camaiti, G. Dellantonio, M. Pitterschtscher, Restauro dello stemma affrescato del Cardinale Bernardo Cles presso il Castello del Buonconsiglio a Trento: nuove soluzioni per il consolidamento di intonaci dipinti distaccati dal supporto murario, in: A. Ricerche (Ed.), in: *Atti del XXIV Convegno di studi Scienza e Beni Culturali su Restaurare i restauri – Metodi, Compatibilità, Cantieri, Marghera (Venezia)*, 2008, pp. 231–241.
- [17] E. Costa, L. Dei, M.C. Gaetani, A.I. Giovagnoli, Studio di consolidanti nanometrici per il consolidamento della pellicola pittorica dei dipinti murali, in: *Atti del V Congresso Nazionale IGIC, Cremona*, 2007, pp. 193–198.
- [18] Cericol, La Torre di Pisa: una pietra miliare nella storia del restauro, grazie alle tecnologie di Cericol. Colorobbia Consulting, Florence, Italy, in: <http://www.cericol.com/>
- [19] A. Calia, M. Masieri, I.G. Bald, C. Mazzotta, The evaluation of nanosilica performance for consolidation treatment of a highly porous calcarenite, in: C. University (Ed.), in: *12th International Congress on the Deterioration and Conservation of Stone*, New York, 2012, pp. 2–11.
- [20] D. Pittaluga, F. Frattini, A. Nielsen, S. Rescic, Industrial archeological sites and architecronic remains: the problem of consolidation in humid areas, in: A. Ricerche (Ed.), in: *Proceedings of Scienza e Beni Culturali XXVIII, Bressanone, Italy*, 2012, pp. 303–312.
- [21] D.M. Grimaldi, A.P. Nora, J.H. Porter, The preservation of sandstone reliefs at the archeological site of Tajin, Mexico, using colloidal silica, in: C. University (Ed.), in: *12th International Congress on the Deterioration and Conservation of Stone*, New York, 2012, pp. 12–22.
- [22] J. Yuan, S. Zhou, B. You, L. Wu, Organic pigment particles coated with colloidal nanosilica particles via layer-by-layer assembly, *Chem. Mater.* 17 (2005) 3587–3594.
- [23] M.P.B.V. Bruggen, Preparation and properties of colloidal core-shell rods with adjustable aspect ratios, *Langmuir* 14 (1998) 2245–2255.
- [24] C.T.S. España, Nano Estel: Producto consolidante y fijativo para piedras naturales, ladrillo, terracota, morteros e intonacos, in: *Catálogo productos C.T.S., C.T.S., España*, 2011.
- [25] C.T.S. Europe, Un consolidante atipico Nano Estel. Nuovi Prodotti, in: *Bollettino C.T.S. Europe, n° 27.1, C.T.S., Europe*, 2011.
- [26] K. Zoghliami, D. Gomez-Gras, Provenance of the building materials used in the construction of the monumental complex of Bizerta city “Hippo Acra”, (Tunisia), in: M. Kouï, F. Zezza (Eds.), in: *8th International Symposium on the conservation of Monuments in the Mediterranean Basin, The Technical chamber of Eastern Greece, Patras, Greece*, 2010, p. 121.
- [27] ASTM, Practice for calculating yellowness and whiteness indices from instrumentally measured color coordinates, in: E313–73, Conshohocken, PA, 1993.
- [28] ISO, Paper, board and pulps – Measurement of diffuse blue reflectance factor (ISO brightness), in: 2470–2, Geneva, Switzerland, 1999.
- [29] AENOR, UNE-EN 1936:2007, Natural stone test methods. Determination of real density and apparent density, and of total and open porosity, AENOR, Madrid, Spain, 2007.
- [30] AENOR, UNE-EN 15801:2010, Conservation of cultural property - Test methods – Determination of water absorption by capillarity, AENOR, Madrid, Spain, 2010.
- [31] AENOR, UNE-EN 14579:2005, Natural stone test methods. Determination of sound speed propagation, AENOR, Madrid, Spain, 2005.
- [32] M. Drdacky, J. Lesak, S. Rescic, Z. Sluzkova, P. Tian, J. Valach, Standardization of peeling tests for assessing the cohesion and consolidation characteristics of historic stone surfaces, *Mater. Struct.* 45 (2012) 505–520.
- [33] ASTM, Standard Test Method for Leeb Hardness Testing of Steel Products, in: A956–12, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2006.
- [34] S. Musi, N. Filipovi-Vincekovi, L. Sekovani, Precipitation of amorphous SiO₂ particles and their properties, *Braz. J. Chem. Eng.* 28 (2011) 89–94.
- [35] R.K. Iller, *The Colloid Chemistry of Silica and Silicates*, Cornell University Press, Ithaca, New York, 1955.
- [36] D.A. Crerar, E.V. Axtmann, R.C. Axtmann, Growth and ripening of silica polymers in aqueous solutions, *Geochim. Cosmochim. Acta* 45 (1981) 1259–1266.
- [37] O. Schäf, H. Ghobarkar, A. Garnier, C. Vagner, J.K.N. Lindner, J. Hanss, A. Reller, Synthesis of nanocrystalline low temperature silica polymorphs, *Solid State Sci.* 8 (2006) 625–633.
- [38] G.J. Young, Interaction of water vapor with silica surfaces, *J. Coll. Sci. Imp. U Tok.* 13 (1958) 67–85.
- [39] A.G. Grivtsov, L.T. Zhuravlev, G.A. Gerasimova, L.G. Khazin, Molecular dynamics of water: adsorption of water on β-tridymite, *J. Colloids Interface Sci.* 126 (1988) 397–407.
- [40] R.R. Madathingal, S.L. Wunder, Thermal degradation of poly(methyl methacrylate) on SiO₂ nanoparticles as a function of SiO₂ size and silanol density, *Thermochim. Acta* 526 (2011) 83–89.
- [41] L.T. Zhuravlev, The surface chemistry of amorphous silica. Zhuravlev model, *Colloids Surf., A* 173 (2000) 1–38.
- [42] D. Benavente, F. Martínez-Verdu, A. Bernabeu, V. Viqueira, R. Fort, M.A. García del Cura, C. Illueca, S. Ordoñez, Influence of surface roughness on color changes in building stones, *Color Res. Appl.* 28 (2003) 343–351.
- [43] J.D. Rodrigues, A. Grossi, Indicators and ratings for the compatibility assessment of conservation actions, *J. Cult. Herit.* 8 (2007) 32–43.
- [44] O.W. Flörke, H. Graetsch, B. Martin, K. Röller, R. Wirth, Nomenclature of micro- and non-crystalline silica minerals, based on structure and microstructure, *Neues Jahrb. Mineral., Abh.* 163 (1991) 19–42.
- [45] G.J. Young, Interaction of water vapor with silica surfaces, *J. Coll. Sci.* 13 (1958) 67–85.
- [46] NORMAL 20/85, in: *Interventi conservativi: progettazione esecuzione e valutazione preventiva*, Roma, Italy, 1986.
- [47] N. Rovella, M. Andaloro, G.M. Crisci, M.F.L. Russa, C. Pelosi, P. Pogliani, S.A. Ruffolo, Cappadocian rupestrian churches and conservative strategies: from the lab

- to the archeological site, in: VIII Congresso Nazionale di Archeometria Scienze e Beni Culturali: stato dell'arte e prospettive, Bologna, Italy, 2014.
- [48] D. Benavente, Propiedades físicas y utilización de rocas ornamentales, in: M.A. Garcia del Cura, J.C. Cañaveras (Eds.), Utilización de rocas y minerales industriales, Universidad de Alicante, CNR-ICR, Alicante, 2006, pp. 123–153.
- [49] F.G. Bell, Engineering Properties of Soils and Rocks, 4th ed., Blackwell, Oxford, 2000.
- [50] F.D.L. Santos, G. Franzese, Relations between the diffusion anomaly and cooperative rearranging regions in a hydrophobically nanoconfined water monolayer, *Phys. Rev. E* 85 (2012) 10602–10605.
- [51] S. Karan, S. Samitsu, X. Peng, K. Kurashima, I. Ichinose, Ultrafast viscous permeation of organic solvents through diamond-like carbon nanosheets, *Science* 335 (2012) 444–447.

Carbonation acceleration of calcium hydroxide nanoparticles: induced by yeast fermentation

Paula Lopez-Arce^{1,2} · Ainara Zornoza-Indart²

Received: 22 February 2015 / Accepted: 7 July 2015
© Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2015

Abstract Carbonation of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ nanoparticles and consolidation of limestone are accelerated by high humidity and a yeast fermentation system that supplies a saturated atmosphere on CO_2 , H_2O vapor and ethanol during 28 days. Nanoparticles were analyzed by X-ray diffraction and differential thermal analyses with thermogravimetry. Spectrophotometry, scanning electron microscopy analyses, and hydric and mechanical tests were also performed in stones specimens. Samples exposed to the yeast environment achieve 100 % relative CaCO_3 yield, whereas at high humidity but without the yeast and under laboratory environment, relative yields of 95 % CaCO_3 and 15 % CaCO_3 are, respectively, reached, with white crusts and glazing left on the stone surfaces when the nanoparticles are applied at a concentration of 25 g/l. The largest increase in the drilling resistance and surface hardness values with slight increase in the capillarity absorption and desorption coefficients and with lesser stone color changes are produced at a concentration of 5 g/l, in the yeast system environment. This especially happens in stone specimens initially with bimodal pore size distributions, more amounts of pores with diameters between 0.1 and 1 μm , higher open porosity values and faster capillary coefficients. An inexpensive and reliable method based on water and yeast–sugar solution is presented to speed up carbonation of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ nanoparticles used as a consolidating

product to improve the mechanical properties of decayed limestone from archaeological and architectural heritage.

1 Introduction

When calcium hydroxide ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) is exposed to atmospheric carbon dioxide (CO_2) under moist conditions, it reacts and converts into calcium carbonate (CaCO_3) releasing water as a result of carbonation. This reaction takes place in biomineralization, medical and pharmacological processes [1, 2], in concrete and mortars [3–5] or as a product binder to improve the cohesion of highly porous materials [6, 7]. Achieving its stability is very important in architecture and decorative arts [8, 9].

An approach to improve conservative treatments based on the use of inorganic compounds was to enhance and stimulate the growth of new calcite crystals inside the porous system using biomineralization mechanisms [10]. Bacteria have been used to create microbial deposited carbonate layers on ornamental stones. After the first patent using microbe-induced carbonate precipitation for the protection of ornamental stone in the 1990s, called Calcite Bioconcept technique, different approaches, bacterial strains and methods, have been studied to solve the limitations of the technique. Even though bacteria-induced carbonate mineralization is considered a promising consolidation treatment, compatible with carbonate stones and lime-based mortars and cements, it is not frequently used on-site by restorers. This is because it is a more complex application process than traditional products, and because of the incompatibility with previous or subsequent treatments, their expensive price, need of knowledge on the bacteria carbonation process and the interaction with the

✉ Paula Lopez-Arce
plopezar@geo.ucm.es; paula.lopez-arce@u-cergy.fr

¹ Géosciences et Environnement Department, Université de Cergy-Pontoise, Neuville-sur-Oise, 5, mail Gay-Lussac - Rue d'Eragny, Cergy-Pontoise Cedex 95031, France

² Instituto de Geociencias IGEO (CSIC,UCM), C/José Antonio Nováis 2, 28040 Madrid, Spain

substrate with possible appearance of secondary effects together with the lack of awareness on the long-term behavior [11–13].

Nanoscience deals with a large diversity of research fields, and applications considering that most of the properties are modified or improved by effect of the reduction in size of nanomaterials. The use of nanoparticles is funded by the fact that the specific surface area of a solid increases exponentially with the decrease in its volume, having a much superior surface area available to react [14]. Colloidal nanoparticles are used for cleaning, consolidation, and deacidification of materials from cultural heritage [15]. Calcium hydroxide ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) nanoparticles have been applied to improve the petrophysical properties of lime mortars and carbonate stones, acting as a cementing product to avoid decohesion of construction and building materials [16, 17] or to consolidate archaeological wall paintings [18].

There are known factors and conditions that control the precipitation of CaCO_3 polymorphs, such as pH, temperature, saturation, conductivity or impurities, and additives that determine the mineral precipitation and phase transformations together with morphological and structural variations. The variables that play a role in the carbonation of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ nanoparticles, and the resulting mineral phases, are essential for the final physical properties in a short and longer term [16]. It has been found that these colloidal nano-dispersions are highly conditioned by the relative humidity (RH) and exposure times [7, 19] in the environment. These conditions directly influence the speed of carbonation and the precipitation of CaCO_3 polymorphs, as vaterite and aragonite, which are less stable than calcite [20, 21]. The alcohol present in the environment also influences the stabilization of metastable CaCO_3 polymorphic phases, especially at high RH, where the rate of alcohol evaporation is slower, giving rise to higher content of metastable phases, such as vaterite and aragonite [20]. Moisture content and relative humidity during carbonation are a major factor in determining the final mineral phases and pore structure of the resulting matrix in stone, mortars, or cement materials [16, 17], where the formation of nanodroplets of water is necessary for the gaseous CO_2 to react with $\text{Ca}(\text{OH})_2$ [22]. Due to the adsorption of multilayers of water onto the solid $\text{Ca}(\text{OH})_2$ [23], high RH values (>75 %) speed up the carbonation process and the consolidation of lime mortars and carbonate stones [7, 16, 17, 20, 21].

Besides, even though CO_2 is another key factor involved in the carbonation reaction, its concentration and registration is not often considered in the studies of carbonation of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ nanoparticles. The influence of CO_2 concentration on the acceleration of carbonation process of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ has been extensively debated. Even though Van Balen and

Van Gemert [24] concluded that lime mortar carbonation depends on the presence of water and occurs very quickly, especially in a saturated CO_2 atmosphere, Van Balen [25] later shows that the reaction speed is not dependent upon the CO_2 concentration, within the limits he tested. Dheilily et al. [26] demonstrate the importance of CO_2 concentration and RH during carbonation process. These authors observed how a lime paste displays a rapid and complete reaction in a carbonic atmosphere, while in a low CO_2 environment, carbonation takes twice as long. Cultrone et al. [5] also demonstrate that high CO_2 concentrations favor a faster and more complete carbonation process, with 8 days being enough to convert portlandite ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) into 90wt. % calcite (CaCO_3) of lime-based mortars. They showed that under natural conditions, carbonation is much slower and similar levels were not reached for 6 months, suggesting that the carbonation process is influenced by the amount of CO_2 . Recently, Visser [27] showed that a change in CO_2 concentration does not change the carbonation process and that the amount of material that can carbonate can be determined on the basis of the amount of calcium in the unreacted material. Nevertheless, Cizer et al. [28] show that carbonation process is kinetically favored under high RH and high pCO_2 where supersaturation plays a critical role on the nucleation density and size of CaCO_3 crystals.

To control the CO_2 concentration during carbonation process of lime-based products, for structures and building materials in the construction field, on-site under natural conditions is a difficult task. It is hard to obtain CO_2 sources that are reliable, durable, cheap, and easy to manage [29]. Saitoh et al. [30] developed an easy and cheap method to produce CO_2 for diseases purposed by using a yeast–sugar solution in plastic bottles. Under anaerobic conditions, yeast (synonym for strains of *Saccharomyces cerevisiae* or baker's yeast) converts sugar into CO_2 and ethanol [31–33].

The aim of this research is to demonstrate the acceleration of carbonation of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ nanoparticles by a yeast fermentation system that supplies a saturated atmosphere on CO_2 , H_2O vapor, and ethanol, presenting an inexpensive and reliable method based on water and yeast–sugar solution to improve the consolidation of decayed limestone.

2 Materials and methods

2.1 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ nanoparticles

Two nanometric $\text{Ca}(\text{OH})_2$ colloidal dispersions employed as commercial consolidating products were used in this study. Nanorestore[®], developed at the University of Florence (CSGI Consortium [34]), are hexagonal plate-like $\text{Ca}(\text{OH})_2$ nanocrystals (<100 nm in size [20]) with a concentration of 5 g/l in isopropyl alcohol. CaLoSil[®]

(Ziegenbald [35]) was previously characterized [36] and consists of disaggregated hexagonal nanoparticles with particle size from 60 to 130 nm. In this research, we have used a concentration of 25 g/l. Ultrasonic dispersion was performed introducing the products during 5 min in an ultrasonic bath (Selecta model Ultrasounds-H). Both colloidal dispersions were deposited on laboratory plastic dishes to leave them being absorbed by capillarity by each stone specimen, while these were exposed to three different environmental conditions. Part of the concentration at 5 g/l that was not absorbed by the specimens and remained on the dishes, was used to carry out X-ray diffraction analyses and differential thermal analyses and thermogravimetry.

2.2 Stone specimens

Fresh stone detrital limestone samples, commercially called Leccese stone (from Southern Italy) and Bateig stone (from Alicante, Eastern Spain), typically used in historical and present-day buildings, were chosen for the application of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ nanoparticles.

The Leccese stone, also called Lecce stone, selected for this study is a fine-grained biocalcarenite, with a characteristic pale-yellow color, mainly composed of micritic fraction (CaCO_3 crystals $<5 \mu\text{m}$), mixed with fine clay minerals and poor cryptocrystalline calcite cement; it contains fine microfossil fragments, grains of glauconite, sporadic quartz grains, and phosphate nodules. The total open porosity is around 30–40 % (with pore radius mainly below $5 \mu\text{m}$). The rock has around 80 % of CaCO_3 , and the insoluble residue is essentially made of clay minerals and glauconite [37, 38]. The Bateig stone selected for this study, also called Novelda stone, is the commercial variety named diamante (diamond), a fine-grained biocalcarenite, with a white-pale-yellow color, 75–80 % of calcite (CaCO_3), 5–10 % dolomite $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$, 5–10 % quartz, and 5–10 % phyllosilicates [39]. It contains fossils, such as foraminifers and bryozoan, mollusk, and echinoderm traces, as well as fragmentary quartz in different amounts. There is hardly any cementing material (under 10 %), and cement is constituted by sparite (CaCO_3 crystals $>5 \mu\text{m}$) and to smaller extent silica (SiO_2). The total open porosity is circa 22 % [40] with pore radius mainly below $5 \mu\text{m}$.

Two specimens for each stone type (Lecce (L) and Bateig (B)), with the two selected product's concentration (5 and 25 g/l), were exposed to three different environmental conditions: ventilate laboratory, closed container with high humidity, and yeast fermentation container with high humidity. A total of 24 cubic specimens $5 \times 5 \times 5 \text{ cm}$ were placed in individual laboratory plastic dishes with 32 and 20 ml of both colloidal dispersions (quantity related to the capillary absorption of Lecce and Bateig stone, respectively) to leave them being absorbed by

capillarity through the porosity of each stone specimen. Control specimens were used as a blank (with no nanoparticles application) for each stone type, to evaluate the differences of mechanical properties of the stones with and without nanoparticles exposed to the three environments during 28 days.

2.3 Environmental conditions

An air conditioning system inside the laboratory room stabilized the temperature (T) at $18 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$. The CO_2 concentration inside the room and inside the container connected to the yeast system was registered by a CO_2 detector (Telaire[®] 7001, Goleta, CA, USA) connected to a Hobo[®] Data Logger to register CO_2 ($0\text{--}10,000 \pm 1 \text{ ppm}$ on display and $0\text{--}2500 \text{ ppm}$ on data logger, with accuracy of $\pm 50 \text{ ppm}$ or $\pm 5 \%$ of reading up to 5000 ppm), T range $0\text{--}50 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$, and relative humidity (RH) range $0\text{--}95 \%$. Environmental control devices, ibuttons[®] model DS1923-F5, were introduced in each chamber and placed in the laboratory room to measure T and RH during the 28-day experiment, using the software OneWireViewer version 3.04.

The first group of samples were exposed to ventilate laboratory room conditions, $449 \pm 34 \text{ ppm CO}_2$, $18 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$, and $59 \pm 11 \%$ RH. Water was placed underneath the samples to increase the regular humidity of the room environment a little bit ($45 \pm 20 \%$ RH). The second group of samples was introduced into a closed desiccator, used as a container. The equilibrium relative humidity (RHeq) of supersaturated $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ salt solution, placed at the bottom underneath the samples, was used to keep the humidity constant, 90 % RH at $20 \text{ }^\circ\text{C}$. The final average conditions registered by the environmental sensors were $449 \pm 34 \text{ ppm CO}_2$ (initial room air concentration), $18 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ and $87 \pm 1 \%$ RH. Finally, a third group of samples was exposed to a yeast fermentation system connected to a closed container with a supersaturated salt solution of $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ at the bottom. The final average environmental conditions registered were above 2500 ppm CO_2 , T $20 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ and $87 \pm 7 \%$ RH. To avoid the contact of the samples with the water or magnesium sulfate salt solutions, the plastic dishes and stone specimens were set on a grille placed several centimeters above the bottom (Fig. 1).

The yeast fermentation system was prepared using as a reference the data published by Smallegange et al. [29]. These authors calculated different carbon dioxide flow rates (ml/min) produced by different yeast–sugar solutions. One of the mixtures used by them to produce CO_2 was 7 g of yeast (Y) + 100 g of sugar (S) + 1L of water (W) with a rate CO_2 production of $3.5 \pm 2.7 \text{ ml/min}$. In the present experimental work, we use the proportion 21 g



Fig. 1 Setup of the experiment at the laboratory showing the limestone specimens and the consolidating product based on $\text{Ca}(\text{OH})_2$ nanoparticles, in the three environmental conditions. To the left, stone specimens (5 cm^3) connected to the flask with the yeast fermentation; in the back, specimens inside the closed container at high humidity; to the right and front, stone specimens exposed to the ventilate laboratory conditions

(Y) + 150 g (S) + 1L (W), reaching 2,485 ppm CO_2 in 2 h. This CO_2 value is the maximum value registered by the data logger of the probe; however, on display, the value was much higher, showing values above 5000 ppm. The value recorded by the data logger of 2500 ppm was taken as a reference of the minimum amount of CO_2 produced by the yeast fermentation in a closed environment. A flask filled with the prepared mixture was connected to a closed desiccator, used as a container, through a lateral tube to supply the CO_2 produced during the fermentation of the yeast. The mixture was renewed 9 times, changing it every 3 days until the end of the 28 days experiment, to ensure that the amount of CO_2 inside the chamber was always above 2500 ppm.

2.4 Analyses of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ nanoparticles

The samples of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ nanoparticles at 5 g/l concentration were analyzed every 7 days during 28 days, using X-ray diffraction (XRD) to determine the mineralogy of the different CaCO_3 polymorphs precipitated during the carbonation reactions. Differential thermal analyses and thermogravimetry (DTA-TG) was also carried out after the first week (7 days) and at the end of the last week (28 days) of the experiment, in order to quantify the $\text{Ca}(\text{OH})_2$ and CaCO_3 relative proportions in the samples for each environment.

X-ray diffraction (XRD) was performed with a PHILIPS PW 1752 powder diffractometer with $\text{CuK}\alpha$ radiation. The samples were deposited in zero-background Si sample holders. XRD patterns were obtained by step scanning from 2° to 68° 2θ with a scan step size of 0.02° and $2^\circ/\text{min}$ in a continuous mode. The working conditions were 40 kV and 30 mA. The identification of the mineral phases was

performed using the Bruker AXS DiffracPlus EVA software.

Differential thermal analyses and thermogravimetry (DTA-TG) was performed using a SDT Q600, TA Instruments analyzer, at a heating rate of $10^\circ\text{C}/\text{min}$ over a range of $20\text{--}1000^\circ\text{C}$. Approximately, samples of $10 \pm 1 \text{ mg}$ were placed in alumina sample holders and analyzed in N_2 atmosphere. The total mass loss (%) during the thermal decomposition of the samples was registered by the thermogravimetric analyses (TG). The first derivative of the TG data (dTG curve) indicates the starting and ending temperatures of mass loss during the TG analysis. So, the carbonation degree (yield) has been calculated by means of the relative total proportion of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ versus CaCO_3 present in the samples. These were recalculated for each temperature interval and corresponding mass loss occurred during the dehydroxylation (loss of OH groups) and decarboxylation (loss of CO_2) processes. DTA curves indicate the range of temperatures and maximum rates where these endothermic reactions take place.

2.5 Analyses and testing of stone samples

Spectrophotometry was used to measure the chromatic parameters before and after the consolidation. Scanning electron microscopy (SEM) with energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS) analyses were performed to observe the surface morphology of the stone samples. The elemental composition of some selected components was qualitatively determined by means of EDS microanalyses. Mercury intrusion porosimetry (MIP) was used to assess sample pore structure, i.e., total porosity (P) and pore size distribution (PSD) of the blank stone specimens. Hydric properties (water absorption by capillarity and water desorption) and mechanical properties (surface hardness and drilling resistance) were measured in control specimens for each type of stone used as blanks, and in all the specimens with the $\text{Ca}(\text{OH})_2$ nanoparticles after the exposure during 28 days to the three different environmental conditions. Water absorption under vacuum was performed in the blank and treated specimens to determine changes on apparent density, real density, open porosity, and water saturation.

Spectrophotometry was performed with a spectrophotometer MINOLTA CM-700d using the CieLab color space; Standard illuminant was D65 and observer angle, 10° . The measured parameters were L^* , which accounts for luminosity, a^* and b^* coordinates (a^* being the red-green parameter and b^* the blue-yellow), total chrome difference ΔC^* provided as a result of the formula $\Delta C^* = (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2)^{1/2}$, total color difference ΔE^* provided as a result of the formula $\Delta E^* = ((\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2)^{1/2}$, white (WI) and yellow (YI) indexes

were measured according to ASTM E313-73 [41], brightness measured according to ISO 2470-2 [42] and reflectance.

The surface of blank stone specimens, with no nanoparticles, and the surface of the stone specimens with nanoparticles at the end of the experiment were analyzed with an scanning electron microscope JEOL JSM 6400, and the analyses conditions were 0.2–40 kV accelerating voltage, 6×10^{-1} A current, 10^{-5} Torr vacuum, 35 A resolution, 8 mm and 35 kV working distance, and 20 kV accelerating voltage for image acquisition. The spectrometer (EDS) was a microanalyzer Oxford instruments analytical Inca with a 133 eV–5.39 kV nominal resolution. Gold-sputtered samples were studied in secondary electron mode to observe the surface morphology and in retro-dispersed electrons mode to analyze the chemical elementary composition.

Mercury intrusion porosimetry (MIP) readings were taken on three samples of each stone type, at pore diameters of 0.005–400 μm under measuring conditions ranging from atmospheric pressure to 60,000 psia (228 MPa) on a Micromeritics AutoPore IV 9500 MIP. Water absorption under vacuum was performed in the blank and treated specimens to determine changes on apparent density, real density, and open porosity, and to quantify the amount of water absorbed by the specimens once they reach saturation as described in standard test UNE-EN 1936:2007 [43]. Water absorption by capillarity and water desorption was carried out to calculate the capillary coefficients through the stone according to the standard test UNE-EN 15801:2010 using $\text{g}/(\text{m}^2 \text{s}^{1/2})$ instead of $\text{kg}/(\text{m}^2 \text{s}^{1/2})$ [44].

Surface hardness was measured by means of a metal hardness tester Equotip 3 (Proceq), standardized according to the standard test ASTM A956-12 [45]. An impact device “D” (tungsten carbide ball, 3 mm diameter, and 5.45 g weight) was used to obtain HLD values with a range of measurements between 1 and 999 HLD, accuracy ± 4 HL (0.5 % at 800 HL), with impact energy of 11.5 N/mm^2 , and with automatic correction for impact direction. Fifty measurements were performed on each blank specimen, and ten measurements were performed on each specimen after treatment, over the nanoparticles absorption face. Drilling resistance analyses were carried out with a drilling resistance measurement system, DRMS Cordless by Sint Technology (Italy). The drilling conditions were 15 mm/min penetration speed for both types of stones and 400 rpm rotation speed for Bateig stone and 200 rpm rotation speed for Lecce stone. Ten measurements with different drilling conditions, up to 25 mm penetration depth, were performed on the blank specimens, to select the most appropriate and homogeneous drilling conditions with less standard deviation. Then, three measurements were done through the face surface that was directly in touch with the colloidal dispersion.

3 Results and discussion

3.1 Characterization of nanoparticles

3.1.1 Samples exposed to ventilate laboratory room conditions

The XRD results show that after 7 and 14 days, portlandite ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) is the main mineral phase. Diffractograms display scarce peaks of calcite (C), only visible after 7 days (Fig. 2a). After 21 days, the diffractogram pattern shows signs of amorphization with the broadening of portlandite (P) peaks that are not well defined. After 28 days, the crystallinity of portlandite seems to improve. However, there are only a few peaks of calcite. These samples are barely carbonated, displaying almost the total amount of initial portlandite nanoparticles after 28 days under this environmental condition.

The TG analysis from 20 $^\circ\text{C}$ up to 1000 $^\circ\text{C}$ indicates a total mass loss of 27.46 % after 7 days (Fig. 2b). DTA analysis shows three main endothermic peaks, which correspond with the loss of adsorbed H_2O with a maximum reaction rate at 140 $^\circ\text{C}$, the loss of OH groups from portlandite dehydroxylation at 436 $^\circ\text{C}$, and loss of CO_2 from calcite decomposition at 682 $^\circ\text{C}$. The TG and dTG curves indicate that the mass loss during dehydroxylation of portlandite (76 %) occurs between 350 and 455 $^\circ\text{C}$, whereas decarboxylation of calcite (24 %) takes place between 516 and 722 $^\circ\text{C}$. After 28 days (Fig. 2c), there is a total mass loss of 29.94 % and two endothermic peaks with maximum rates at 429 and 648 $^\circ\text{C}$, which correspond to portlandite and calcite, respectively. From 307 $^\circ\text{C}$ up to 450 $^\circ\text{C}$, there is a mass loss of 85 % from dehydroxylation of portlandite vs. 15 % of mass loss from decarboxylation of calcite that takes place between 525 and 720 $^\circ\text{C}$.

3.1.2 Samples exposed into closed containers with high humidity

The XRD results show that after 7 days, calcite (C) and portlandite (P) are the main mineral phases present in the sample (Fig. 3a). Some small peaks could correspond to ikaite phase ($\text{CaCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) that disappears in the diffractogram obtained after 14 days. After 2 weeks, there are some aragonite (A) peaks, together with portlandite and calcite. After 21 days, the peaks of the diffractogram are broadened and not so well defined, showing signs of amorphization. Besides aragonite, portlandite, and calcite, there are some vaterite (V) peaks that disappear after 28 days. After 1 month, the samples almost reached the total carbonation since there are lesser peaks of portlandite and many more of aragonite and calcite showing higher intensities than before.

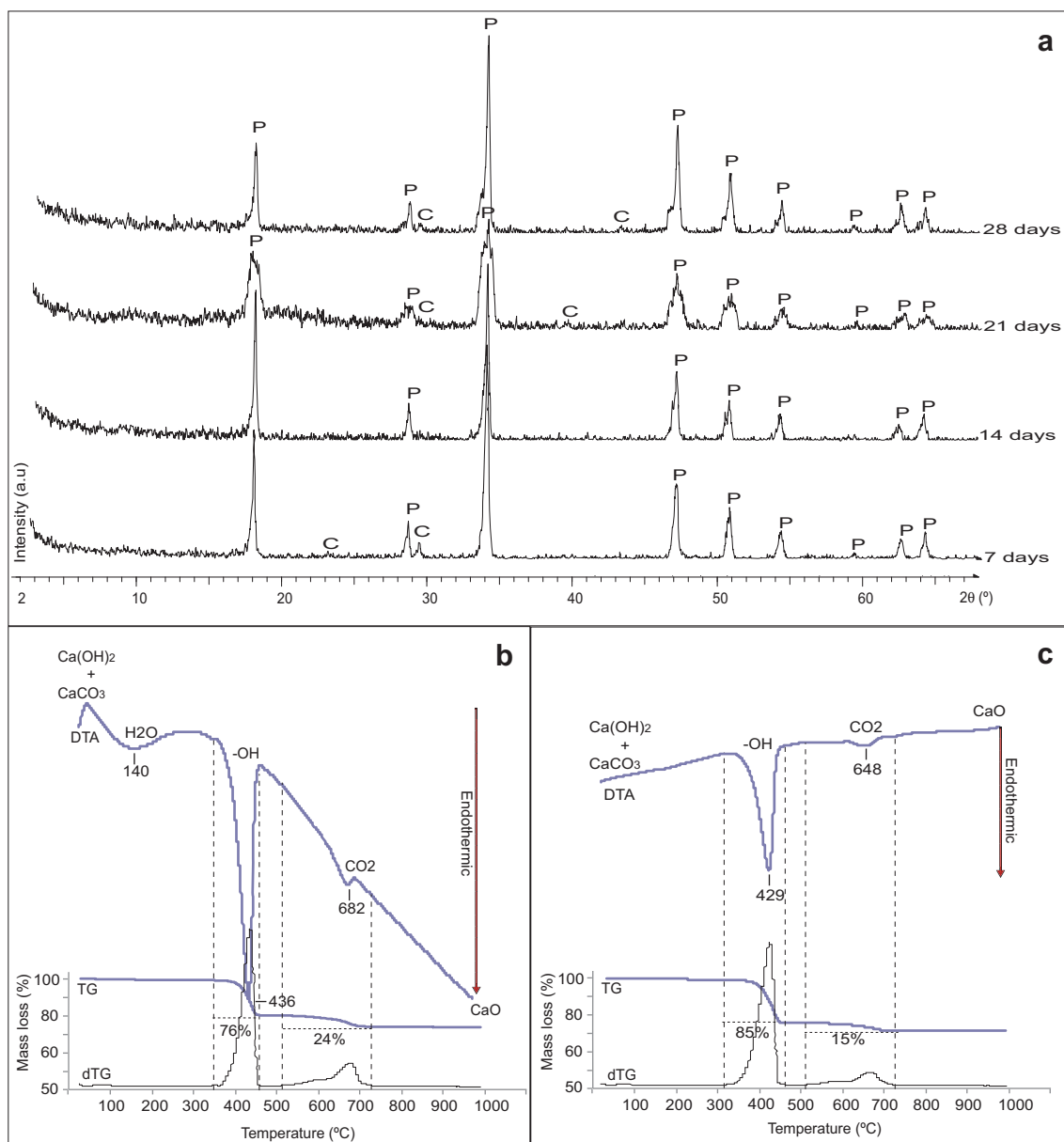


Fig. 2 XRD and DTA-TG analyses of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ nanoparticles exposed to ventilated laboratory room conditions (59 ± 11 %RH). **a** XRD patterns of samples after 7-, 14-, 21-, and 28-day exposure;

b DTA, TG, and dTG curves after 7-day exposure; **c** DTA, TG, and dTG curves after 28-day exposure

The DTA analysis shows three main endothermic peaks, which correspond with the loss of adsorbed H_2O with a maximum reaction rate at 133 °C, the loss of OH groups from portlandite at 429 °C, and loss of CO_2 from calcite at 709 °C, after 7 days. The TG curve indicates a total mass loss of 36.24 % (Fig. 3b). The TG and dTG curves indicate that the mass loss during dehydroxylation of portlandite occurs between 359 and 466 °C, which correspond to 31 % vs. 69 % of mass loss due to decarboxylation of calcite, between 513 and 732 °C. After 28 days (Fig. 3c), there is a total mass loss of 42.84 % and three endothermic peaks

with maximum rates at 130, 399, and 730 °C, which correspond to adsorbed water, portlandite, and calcium carbonates, respectively. From 350 °C up to 420 °C, there is a mass loss of 5 % from dehydroxylation of portlandite versus 95 % of mass loss from decarboxylation of calcium carbonates that takes place between 530 and 756 °C. In both dTG curves, 7 and 28 days, there is a small bump between 150 and 300 °C (Fig. 3b) and between 180 and 347 °C (Fig. 3c) that corresponds to 3 % of the total amount of 95 % considered as calcium carbonates polymorphs.

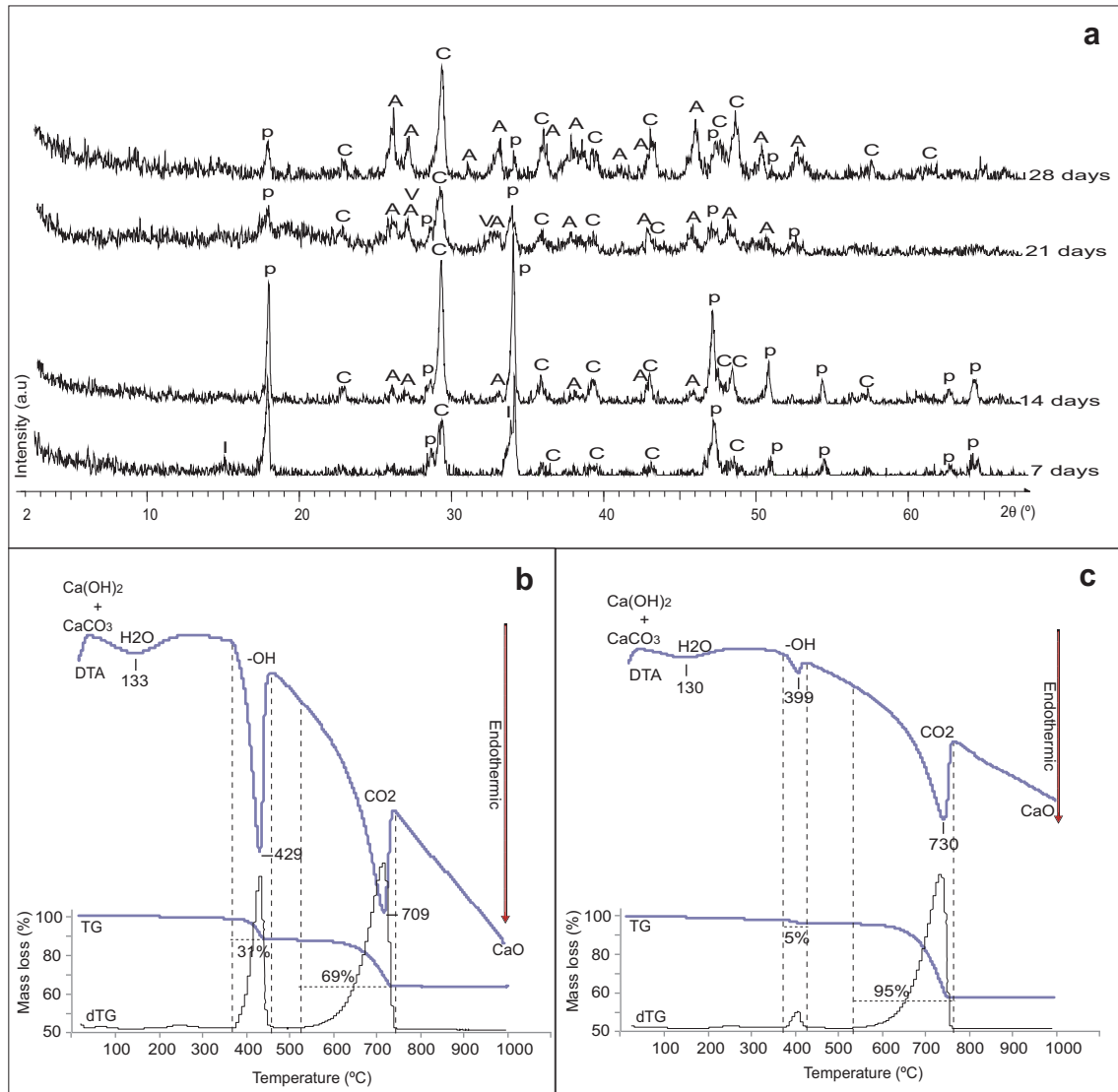


Fig. 3 XRD and DTA-TG analyses of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ nanoparticles exposed to a closed container with high humidity ($87 \pm 1\%$ RH). **a** XRD patterns of samples after 7-, 14-, 21-, and 28-day exposure;

b DTA, TG, and dTG curves after 7-day exposure; **c** DTA, TG, and dTG curves after 28-day exposure

3.1.3 Samples exposed to a yeast fermentation system with high humidity

The XRD results show that after 7 days of experiment, there is presence of portlandite (P) and three calcium carbonate polymorphs, vaterite (V), aragonite (A), and calcite (C) (Fig. 4a). Portlandite remains until the end of the second week of the experiment (14 days), while the number of peaks of vaterite, aragonite, and calcite increase. After 21 days, there is no presence of portlandite, and the peaks of vaterite and calcite decrease, whereas the peaks of aragonite increase. After 28 days, there is no portlandite or vaterite, and the number and intensity of aragonite and calcite peaks seem to decrease.

The DTA analysis shows three main endothermic peaks, which correspond with the loss of adsorbed H_2O with a maximum reaction rate at 140°C , the loss of OH groups from portlandite at 440°C , and loss of CO_2 from calcium carbonates at 733°C , after 7 days of exposure. The TG curve indicates a total mass loss of 40.06 % (Fig. 4b). The TG and dTG curves indicate that the mass loss during dehydroxylation of portlandite occurs between 374 and 519°C , which correspond to 13 versus 87 % of mass loss due to decarboxylation of calcium carbonates, between 519 and 755°C . After 28 days (Fig. 4c), there is a total mass loss of 45.84 % and just two endothermic peaks with maximum rates at 140 and 733°C , which correspond to adsorbed water and calcium carbonates, respectively. From

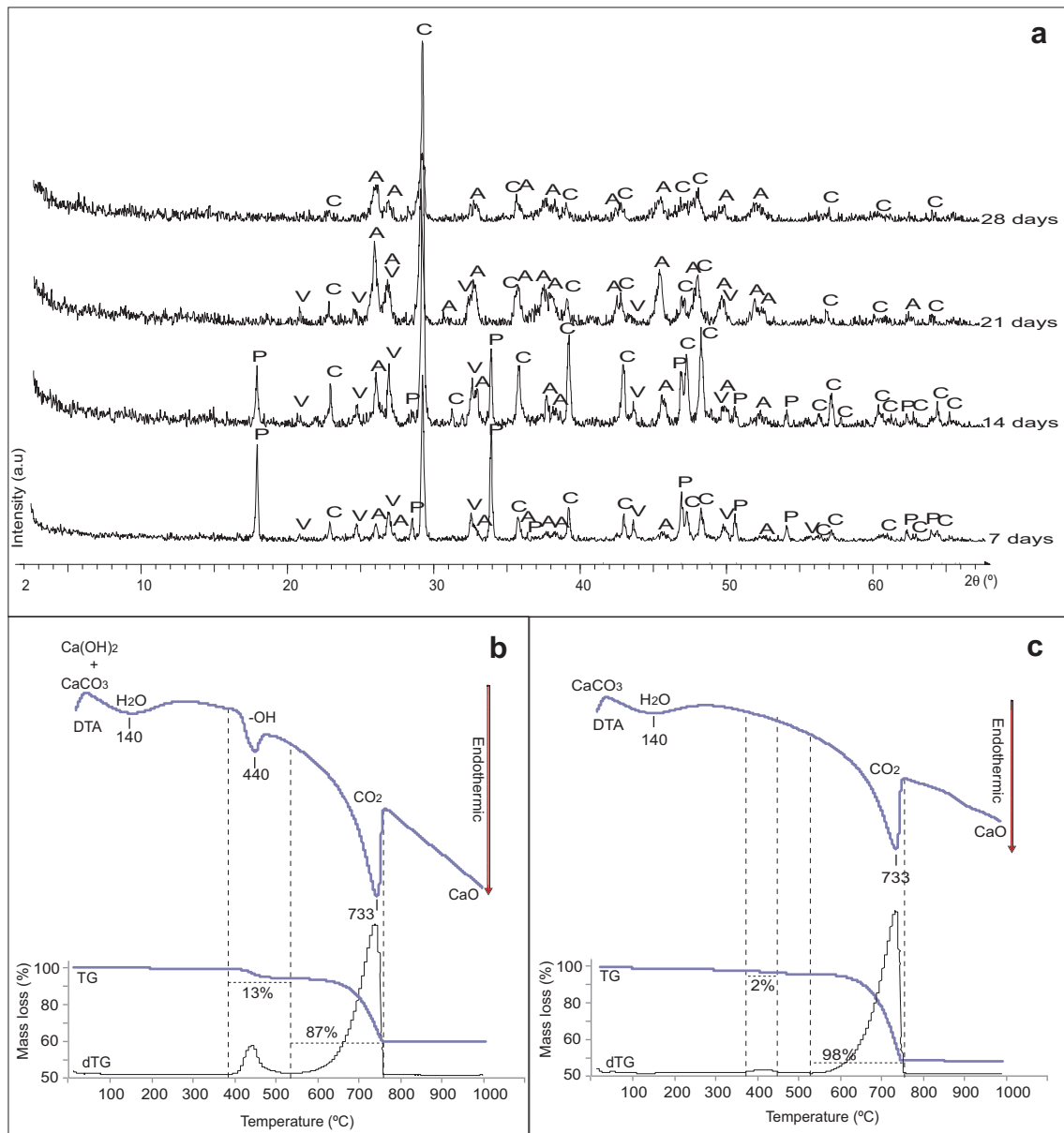


Fig. 4 XRD and DTA-TG analyses of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ nanoparticles exposed to a yeast fermentation system connected to a closed container with high humidity (87 ± 7 % RH). **a** XRD patterns of

samples after 7-, 14-, 21- and 28-day exposure; **b** DTA, TG, and dTG curves after 7-day exposure; **c** DTA, TG, and dTG curves after 28-day exposure

371 °C up to 429 °C, there is a 2 % mass loss that may correspond to aragonite–calcite phase transition, since there is no endothermic peak by dehydroxylation of portlandite. Between 516 and 754 °C, there is a mass loss of 98 % from decarboxylation of calcium carbonates.

3.2 Interpretation of characterization of nanoparticles

From the XRD and DTA-TG results, it can be clearly noted that the yeast fermentation system is the environment

where the carbonation of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ is faster compared to the other environments, reaching 100 % CaCO_3 yield after 14 days. By the contrary, the environment with the slowest carbonation rate is the one with ventilated laboratory room conditions. In this latter case after 14 days, only portlandite $\text{Ca}(\text{OH})_2$ is present (which corresponds with the original composition of the nanoparticles) in spite of few small calcite peaks detected after 7-day exposure (Fig. 2a). After 21 days, some calcite peaks show up and portlandite peaks are broadened, like showing signs of amorphization. This was previously observed when similar experiments were

done under a closed system with low RH conditions (33 %RH), where the poor crystallinity and the beginning of an amorphization process or loss of crystallinity of portlandite nanoparticles, together with the presence of amorphous calcium carbonate (ACC) was studied [21, 36]. Under these conditions, there is a reduction in the size of the unit cells, where the fast evaporation of the solvent (2-propanol) gives rise to smaller particles with low crystallinity. The XRD data after 28 days reveal a better definition of the maximum intensity peaks associated with portlandite and calcite, with no precipitation of other CaCO_3 polymorphs. However, by DTA-TG analyses, the proportion of portlandite seems to increase, while the amount of calcite decreases, which is a rare behavior. The pseudomorphic replacement of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ particles by calcium alkoxides, which seems to be poorly crystalline [46] together with ACC formation observed by SEM, could explain this behavior and the signs of amorphization observed at 21 days.

At very high humidity (90 % RH), calcite nucleation occurs at a very fast rate, because high RH favors great concentration of structural defects. The presence of water around the surface favors the introduction of point defects, enlarging the dislocation network and generating other defects [47]. This allows to speed up the carbonation reaction. The high disorder degree contributes to the fast phase transformation from metastable vaterite and aragonite to stable calcite [21]. However, the alcohol present in the environment influences the stabilization of metastable CaCO_3 polymorphic phases, especially at high RH, where the rate of alcohol evaporation is slower, giving rise to higher content of metastable phases, such as vaterite and aragonite [20]. Chen et al. [48] obtained vaterite with traces of aragonite in a solution predominantly constituted by ethanol, and pure aragonite when water predominated. In our closed system with high RH (Fig. 3a), vaterite only shows up after 21 days, and aragonite from 14 up to 28 days. Higher amount of vaterite, from 7 up to 21 days, and aragonite, from 7 up to 28 days, are obtained when nanoparticles are exposed to the yeast system environment (Fig. 4a). In this latter case, there is a larger amount of alcohol that comes from the nanoparticle's product dispersion (2-propanol) plus the ethanol released from the yeast fermentation.

Ethanol, isopropanol, and diethylene glycol additives influence the morphology of the formed vaterite crystals and stabilize this mineral phase by preventing the transformation to calcite [49]. This could explain the worst definition of the maximum intensity peaks associated with calcite at 21 days in the closed environment (Fig. 3a), and at 21 and 28 days in the yeast system (Fig. 4a). Furthermore, the formation of ACC on the faces of portlandite crystals hinders their further dissolution and the eventual

precipitation of crystalline calcite [50]. Once carbonation is completed, further exposure to air or CO_2 atmosphere will lead to the dissolution of newly formed CaCO_3 in order to neutralize the pore solution [28]. It is interesting to note that in this yeast system environment, there is an increase of 2 °C (up to 20 ± 1 °C), due to the yeast fermentation process, since the outdoor laboratory temperature condition was set up at 18 ± 1 °C, which remains constant in the closed and open environments. Even though calcite precipitation rates and total mineral precipitation increase with temperature, these fall very quickly as calcite precipitates, the proportion of calcite markedly being greater in a longer term in environments with lower temperatures [4].

The abundance of metastable polymorphs (vaterite and aragonite) in both humid systems can be related to an excess of alcohol in the environment (even higher in the case of the yeast environment). Mono ethylene glycol also prolongs the transformation time of metastable polymorphs by delaying the growth rate of more stable polymorphs (calcite) [51]. Local fluctuations in the water/alcohol ratio also significantly affect the precipitation/dissolution of anhydrous and hydrated polymorphs. Changes in lattice parameters and particle size with exposure times are related to surface tension fluctuations, release of residual water and changes in the crystallinity of the particles during carbonation, leading to differences in the nucleation and stability of each polymorph [21].

Rodríguez Navarro et al. [46] by combining FTIR and micro-Raman analyses found the formation of calcium alkoxides ($\text{Ca}(\text{OR})_2$) due to the reaction of ethanol and 2-propanol with $\text{Ca}(\text{OH})_2$ particles. The hydrolysis of alkoxides in a humid environment speeds up the carbonation process, increases the CaCO_3 yield, and favors the formation of vaterite. It seems that these alkoxides are poorly crystalline or amorphous, since these were undetectable under XRD. The yield depends on the reactivity of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ particles (surface area and lattice defects) and exposure time to the alcohol. According to these authors, the contact of particles with alcohol (e.g., during storage of dispersions) results in the replacement of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ by calcium alkoxides. So, in freshly made 2-propanol dispersions, the amount of newly formed calcium alkoxides should be minimal, and after deposition of the particles, carbonation takes place at a slower rate compared to long contact periods (e.g., storage \gg 2 months) where a fast and high-yield carbonation is produced. In our case, we used the same product of nanoparticles dispersed in 2-propanol with more than 2-month storage, and hence, we can compare the differences produced in the three exposure environments. The high humidity together with the extra alcohol (ethanol) and CO_2 supplied by the yeast fermentation to reach saturation could explain the most rapid carbonation yield in the yeast system. The appearance of

vaterite at 21 days in the closed environment and from 7 days in the yeast system (with more amount of alcohol), and the signs of amorphization (by the presence of ACC and alcoxides) observed in the XRD patterns of the three environments indicate when the maximum reactions rates take place.

Calcium alcoxides have been used for consolidation of carbonate rocks, and their reactions with atmosphere produce CaCO_3 where vaterite/calcite ratios generated from isopropyl alcohol (2-propanol) solution were found to considerably vary with alcoxide precursors [52]. Some alcoxide compounds after atmospheric exposure give different crystallographic results, ranging from amorphous deposits to crystalline systems with vaterite only, vaterite–calcite mixtures, vaterite–portlandite mixtures, without great reproducibility. These together with alcoxides reactions are time-dependent, and partially explain why studies carried out by different authors using similar environmental conditions do not obtain the same mineralogical phases when the nanoparticles are exposed to the atmospheric environment, since besides the type of alcoxide precursor and storage time, there are several environmental variables that influence the final precipitated product.

From the DTA-TG-dTG graphs (Figs. 2, 3, 4), it can be inferred that carbonation degree from $\text{Ca}(\text{OH})_2$ nanoparticles (CaCO_3 yield, from the relative amount of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ versus CaCO_3) increases with the rise of RH and CO_2 concentration of the environment. After 28 days exposure, a relative rate of 85 % $\text{Ca}(\text{OH})_2$ and 15 % CaCO_3 is reached at laboratory conditions, whereas almost total carbonation is achieved under the closed environment, with a relative rate of 5 % $\text{Ca}(\text{OH})_2$ and 95 % CaCO_3 , and a total carbonation, 100 % CaCO_3 yield, is reached under the yeast fermentation system.

In the three environments, the thermal dehydroxylation reaction of portlandite at 28 days takes place at lower temperature ranges (between 307 and 450 °C) compared to the decomposition at 7 days of exposure (between 350 and 519 °C). The decarboxylation temperatures of calcite (with maximum endothermic peaks between 648 and 733 °C) are also lower than those usually reported (between 800 and 900 °C). This can be related with the size of the nanocrystals produced by thermal decomposition earlier compared to larger crystal sizes.

The DTA endothermic peak around 100 °C is due to hygroscopic water (i.e., physically adsorbed water), whereas the dTG peak appearing at about 250 °C can be attributed to bound water or to hydrated interlayer cations [53], since at around 241 °C, the transformation of ACC into CaCO_3 takes place [28]. The thermal decomposition associated with dehydroxylation of portlandite might be influenced by polymorphic CaCO_3 phase transitions. The phase transformation of vaterite into calcite can take place

at a maximum reaction rate ca. 457 °C, whereas transformation of aragonite into calcite can occur ca. at 430 °C [54]. After 28 days in the closed system, portlandite was identified under XRD, and an endothermic peak with a mass loss of 5 % was also detected under DTA-TG. In the yeast system, no portlandite was identified under XRD and no endothermic effect by dehydroxylation was found under DTA. The slight 2 % mass loss detected by TG might correspond to the loss of occluded water contained in mineral aragonite due to the aragonite–calcite phase transition [54]. Therefore, the decarboxylation in this case corresponds to 100 % CaCO_3 decomposition and 100 % CaCO_3 yield in the samples exposed to the yeast fermentation system after 28 days, due to the combination of CO_2 , high humidity, and more amount of alcohol in the environment, that speed up the carbonation reactions.

3.3 Characterization of stone specimens

3.3.1 Blank stone specimens

The physical properties of blank specimens from both types of stones were firstly characterized in order to compare the results between stone specimens with no nanoparticles (Table 1) and specimens consolidated with the nanoparticles at a concentration of 5 and 25 g/l and exposed to the three environmental conditions.

The surface of Lecce and Bateig blank stone specimens was observed under SEM. The SEM images show a rough surface with pores of micrometric size. The mercury intrusion porosimetry curves display the pore size distribution (PSD) of both types of stones (Fig. 5). The mercury intrusion porosimetry results give a total open porosity accessible to mercury of 31 ± 5 % in Lecce stone and 19 ± 0.5 % in Bateig stone. The PSD of Lecce stone is mainly a bimodal distribution (Fig. 5a). Circa half of the amount of total porosity is bellow 1 μm (Table 1) and corresponds to pores in the range between 0.1 and 1 μm (41 ± 5 %), between 0.01 and 0.1 μm (7 ± 2 %), and <0.01 μm (1 %). The other half of the amount of pores is above 1 μm and is composed of pores in the range between 1 and 10 μm (49 ± 2 %) and pores >100 μm (1 %), whereas PSD of Bateig stone displays a polymodal distribution (Fig. 5b) with most of the pores above 1 μm , with pores in the range between 1 and 10 μm (58 ± 3 %), between 10 and 100 μm (4 ± 1 %), and >100 μm (4 ± 2 %). Bellow 1 μm , it displays pores in the range between 0.1 and 1 μm (22 %), between 0.01 and 0.1 μm (12 %), and <0.01 μm (1 %).

Spectrophotometry results and water absorption values obtained under vacuum are also compiled in Table 1. The water absorption by capillarity and desorption of Lecce stone show a capillarity coefficient of 98 ± 4 $\text{g}/(\text{m}^2\text{s}^{0.5})$

Table 1 Physical properties of blank stone specimens of Lecce and Bateig without nanoparticles

Physical properties	Lecce specimens	Bateig specimens
Chromatic parameters		
Lightness (L^*)	78.93 ± 4.87	76.55 ± 1.63
a^* and b^* color coordinates	2.96 ± 1.25 and 13.25 ± 3.91	2.6 ± 0.41 and 13.79 ± 1.26
Chroma C^*	13.64 ± 3.88	14.04 ± 1.31
Brightness	43.73 ± 7.68	39.41 ± 3.11
White index (WI)	5.98 ± 3.82	1.79 ± 4.94
Yellow index (YI)	22.70 ± 6.60	24.23 ± 2.33
Pore size distribution		
Total open porosity (%)	31 ± 5	19 ± 0.5
<0.01 μm	1	1
0.01–0.1 μm	7 ± 2	12
0.1–1 μm	41 ± 5	22
1–10 μm	49 ± 2	58 ± 3
10–100 μm	–	4 ± 1
>100 μm	1	4 ± 2
Water absorption		
Apparent density (kg/m ³)	1669 ± 5	2155 ± 14
Real density (kg/m ³)	2714 ± 0	2710 ± 7
Open porosity (%)	39	21
Water saturation (%)	23	10
Capillarity absorption-desorption		
Total water absorption (g)	32	18
Capillarity coefficient g/(m ² s ^{0.5})	98 ± 4	41 ± 0
Desorption coefficient g/(m ² s ^{0.5})	24 ± 2	15 ± 0
Surface hardness		
HDL values	234 ± 21	342 ± 30
Microdrilling resistance		
Force values (N)	3.96 ± 0.43	9.50 ± 1.11

and water desorption rate of $24 \pm 2 \text{ g}/(\text{m}^2\text{s}^{0.5})$, whereas Bateig stone displays a capillarity coefficient of $41 \pm 0 \text{ g}/(\text{m}^2\text{s}^{0.5})$ and water desorption rate of $15 \pm 0 \text{ g}/(\text{m}^2\text{s}^{0.5})$. Lecce stone shows a higher open porosity values and a larger amount of absorption water by capillarity, due to which absorption and desorption rates are produced at a faster rate compared to Bateig stone.

The results of surface hardness measurements indicate values of $234 \pm 21 \text{ HLD}$ for Lecce blank stone specimens and much higher values of $342 \pm 30 \text{ HLD}$ for Bateig stone. Microdrilling resistance (DRMS) measurements indicate values of $3.96 \pm 0.43 \text{ N}$ for Lecce stone and three times higher force values for Bateig stone ($9.50 \pm 1.11 \text{ N}$).

3.3.2 Treated stone specimens exposed to ventilate laboratory room conditions

The main results from the spectrophotometry measurements show clear differences between the two products concentration in both types of stones (Table 2). Figure 6

shows the macroscopic view of the stone surfaces after the application of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ nanoparticles at 5 and 25 g/l, together with the SEM images obtained at 1000× and 6000× magnification. The macroscopic images of the stone surfaces after the application of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ nanoparticles show a white porous crust on the face where the product was absorbed by capillarity, when the nanoparticles were applied at a concentration of 25 g/l in both types of stone (Fig. 6d, j). On the surface of Lecce (Fig. 6e) stone, a network of nano and micropores left by agglomerated flat nanocrystals with signs of amorphization can be observed, together with some totally amorphous particles that would correspond to amorphous calcium carbonate (Fig. 6f). On the surface of Bateig stone (Fig. 6k), a similar crust shows smooth areas and cracks in a network of agglomerated granular nanocrystals (Fig. 6l) that also gives rise to a network of micropores. In the case of nanoparticles applied at a concentration of 5 g/l, small spots of white deposits can be observed in the Lecce stone (Fig. 6a), and the microscopic SEM images show the nanoparticles covering

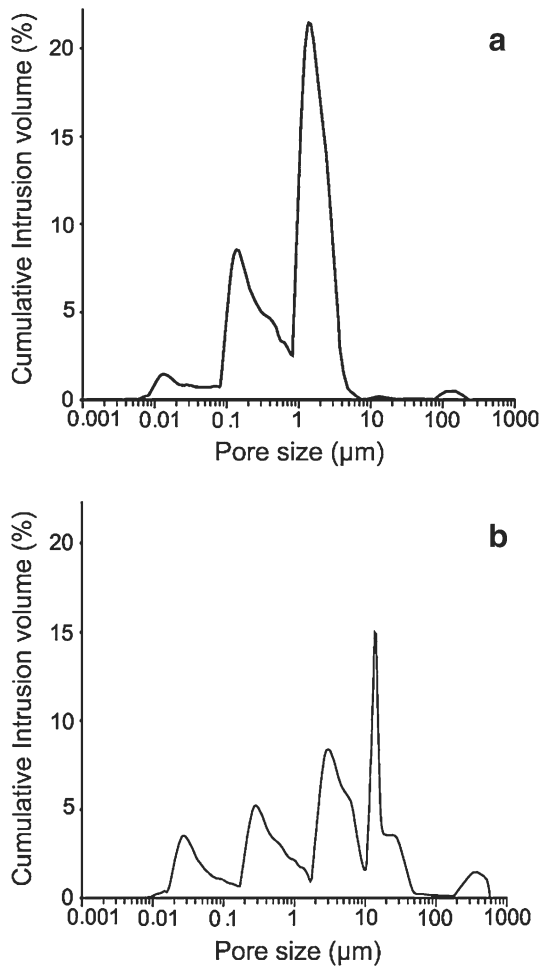


Fig. 5 Pore size distribution, PSD (pore diameter), obtained with mercury intrusion porosimetry of limestone specimens. **a** PSD of Lecce stone; **b** PSD of Bateig stone

the surface of the original minerals of the stone (Fig. 6b, c). In the case of Bateig stone, the macroscopic view apparently does not show white deposits (Fig. 6g). However, the nanoparticles have covered the surface of the minerals with a smooth film (Fig. 6h) of amorphous flat layers (Fig. 6i). The EDS analyses show that the chemical composition of the nanoparticles is mostly made up by calcium, as was previously studied in other research works [7, 20].

There are almost no changes on the average density, open porosity, and water saturation values. Regarding the capillarity results, there is just a slight change on the water absorption and desorption capillarity coefficients. These variations are a bit higher in the Bateig stone specimens (Table 3). All the stone specimens display changes in the surface hardness, with an increase of 5 and 8 % for Lecce stone consolidated at 5 and 25 g/l, respectively. For Bateig stone, the values slightly increase 1 and 4 % when the nanoparticles were applied at a concentration of 5 g/l and 25 g/l, respectively. The DRMS results show some changes in the drilling resistance in all the stone specimens, with an increase of 19 and 11 % in Lecce stone and 1 and 5 % in Bateig stone (Table 4).

3.3.3 Treated stone specimens exposed into closed containers with high humidity

The main results from the spectrophotometry measurements show slight differences between the two products' concentrations in both types of stones (Table 2). Figure 7 shows the macroscopic view of the stone surfaces after the application of Ca(OH)₂ nanoparticles, together with their SEM images. When the nanoparticles were applied at a

Table 2 Average variations (Δ) promoted on chromatic parameters (L^* , lightness; C^* , Chroma; E^* , total color; YI, yellow index; WI, white index) on the stone specimens after 28 days of consolidation with Ca(OH)₂ nanoparticles exposed to different environments

Environment	Specimen	ΔL^*	ΔC^*	ΔE^*	ΔYI	ΔWI	$\Delta \text{Brightness}$
Laboratory conditions	Lecce 5 g/l	4.34 ± 1.65	-0.61 ± 02.01	4.67 ± 1.77	-1.47 ± 3.31	3.81 ± 8.88	6.65 ± 4.45
	Lecce 25 g/l	15.34 ± 0.8	-13.09 ± 0.1	20.85 ± 0.6	-23.7 ± 0.03	83.32 ± 2	42.85 ± 1.85
	Bateig 5 g/l	-0.08 ± 0.65	-0.81 ± 0.28	0.95 ± 0.18	-1.27 ± 0.6	2.41 ± 1.3	0.42 ± 1.12
	Bateig 25 g/l	14.69 ± 0.1	-11.96 ± 0.44	20.29 ± 1.8	-24.03 ± 4.5	78 ± 11.7	40 ± 2.1
Closed container	Lecce 5 g/l	3.85 ± 0.85	0.15 ± 1.48	4.13 ± 0.69	-0.23 ± 2.4	0.44 ± 6.14	5.13 ± 2.65
	Lecce 25 g/l	4.27 ± 0.11	-3.73 ± 0.26	5.63 ± 0.26	-6.3 ± 0.42	15.8 ± 1.11	9.21 ± 0.42
	Bateig 5 g/l	-0.37 ± 0.27	-1.19 ± 0.91	0.32 ± 0.75	-1.76 ± 1.5	3.59 ± 2.9	0.35 ± 0.9
	Bateig 25 g/l	5.57 ± 0.3	-7.52 ± 0.81	9.36 ± 0.83	-13 ± 1.38	31.86 ± 3.7	14.78 ± 1.3
Yeast system	Lecce 5 g/l	3.11 ± 0.89	1.37 ± 0.95	3.71 ± 0.43	1.74 ± 1.58	-4.46 ± 3.79	2.96 ± 2.13
	Lecce 25 g/l	6.63 ± 1.73	-4.83 ± 1.44	8.18 ± 2.23	-8.26 ± 2.47	22.8 ± 8.12	14.38 ± 4.52
	Bateig 5 g/l	1.40 ± 0.32	-2.42 ± 0.9	2.85 ± 0.9	-13.4 ± 0.2	18.2 ± 2.8	3.84 ± 2.2
	Bateig 25 g/l	6.36 ± 2.61	-9.35 ± 1.96	11.37 ± 3	-16.3 ± 3.48	41.23 ± 12	18.14 ± 6.6

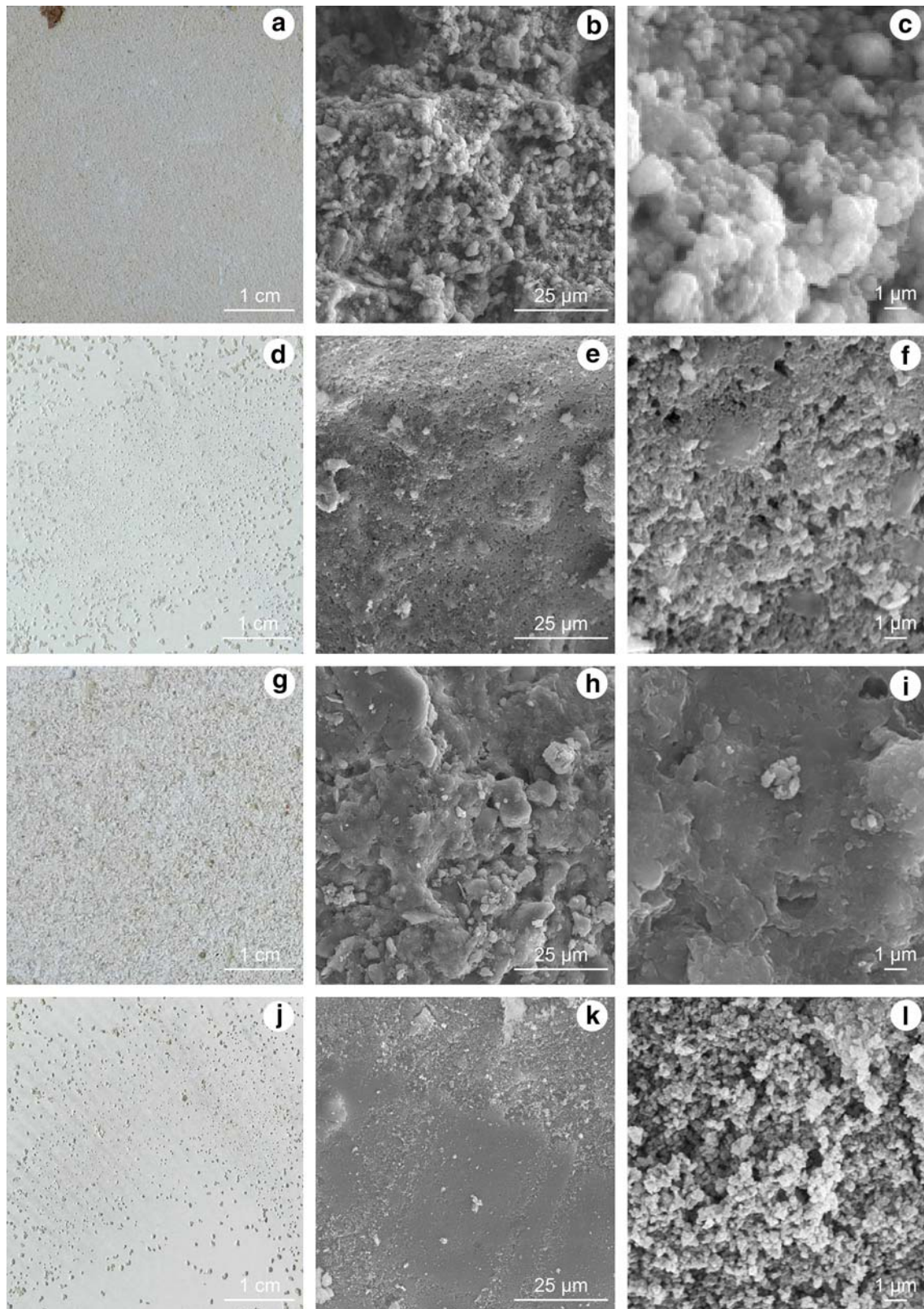


Fig. 6 Limestone specimens showing the product application face (from the *bottom*), after 28 days of the application of Ca(OH)₂ nanoparticles at 25 g/l, exposed to ventilate laboratory room conditions (59 ± 11 %RH). **a** Macroscopic view of Lecce stone with nanoparticles at 5 g/l; **b** SEM image (×1000 magnification) of former sample; **c** SEM image of former sample (×6000 magnification); **d** macroscopic view of Lecce stone with nanoparticles at 25 g/l; **e** SEM image (×1000 magnification) of former sample; **f** SEM image (×6000 magnification); **g** macroscopic view of Bateig stone at 5 g/l; **h** SEM image (×1000 magnification) of former sample; **i** SEM image (×6000 magnification); **j** macroscopic view of Bateig stone at 25 g/l; **k** SEM image (×1000 magnification) of former sample; **l** SEM image (×6000 magnification)

concentration of 5 g/l, Lecce stone shows small spots of white deposits (Fig. 7a) that cover the surface of the original minerals as an amorphous film (Fig. 7b) where flat particles can barely be distinguished (Fig. 7c). In the case

of Bateig stone, the macroscopic view apparently does not show white deposits (Fig. 7g), but the nanoparticles have covered the surface of some original minerals also with a smooth film (Fig. 7h) of amorphous flat layers (Fig. 7i). When the nanoparticles were applied at a concentration of 25 g/l, the stone specimens show white crust deposits on the edges and corners of the faces where the product was absorbed by capillarity (Fig. 7d, j). In Lecce stone, the white deposits are formed by agglomerated granular nanocrystals (Fig. 7e) that give rise to a network of pores with nanometric sizes (Fig. 7f). In Bateig stone, the nanoparticles are less agglomerated, and these are covering the surface of the stone (Fig. 7k, l). The EDS analyses show that the chemical composition of the nanoparticles is mainly formed by calcium.

There are almost no changes on the average density, open porosity, and water saturation values. There is just a

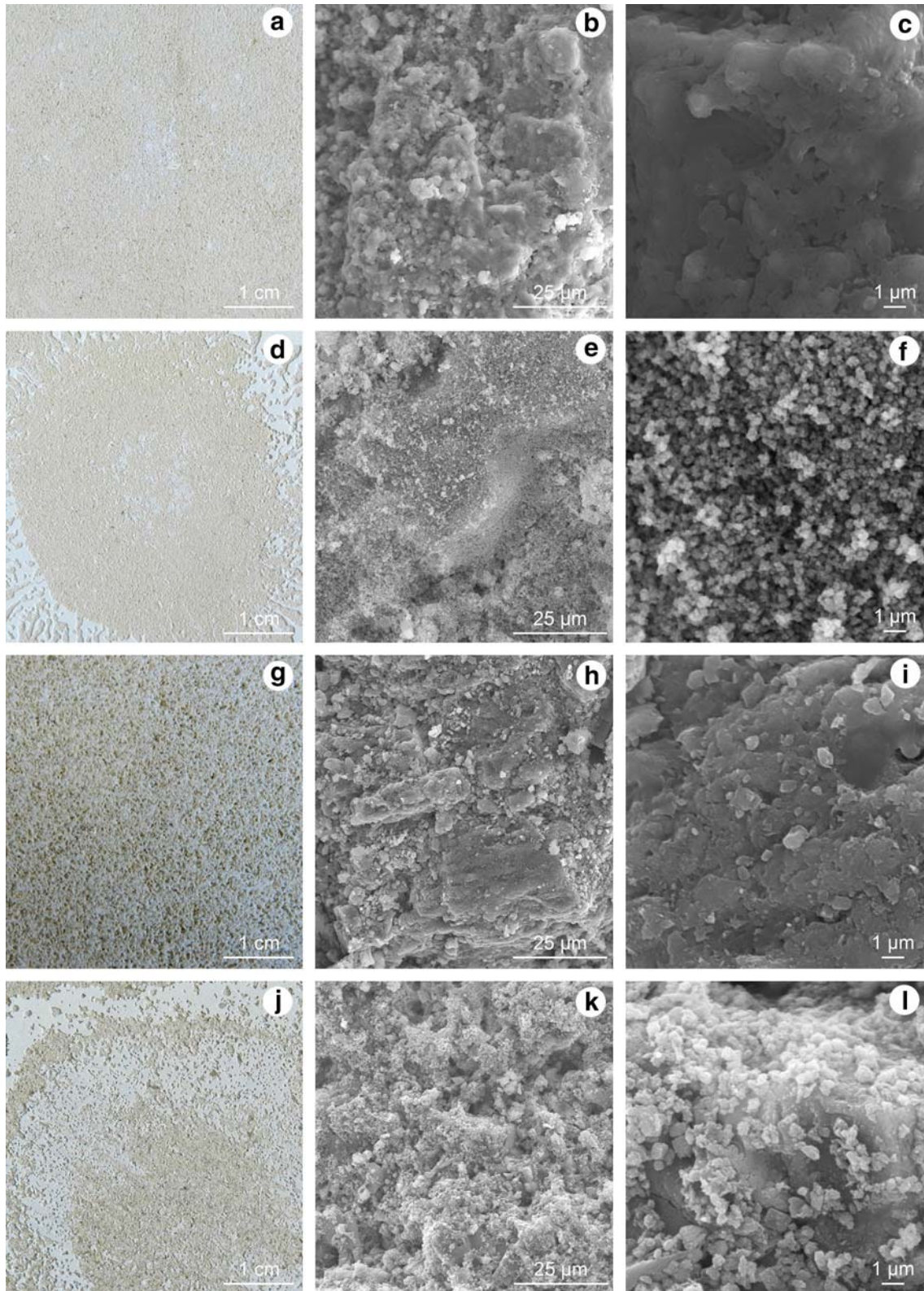
Table 3 Water absorption by capillarity and water desorption values and variations (Δ) of stone specimens before and after 28 days of consolidation with Ca(OH)₂ nanoparticles

Environment	Specimens	Total water absorption by capillarity (g)			Capillarity coefficient [g/(m ² s ^{0.5})]			Capillarity desorption coefficient [g/(m ² s ^{0.5})]		
		Before	After	Average Δ (%)	Before	After	Average Δ (%)	Before	After	Average Δ (%)
Laboratory conditions	Lecce 5 g/l	32	33	3.0	98 ± 4	107 ± 0	9	24 ± 2	25 ± 1	4
	Lecce 25 g/l		32	NC		98 ± 0	NC		24 ± 0	NC
	Bateig 5 g/l	18	19	5.5	41 ± 0	38 ± 1	-7	15 ± 0	13 ± 1	-13
	Bateig 25 g/l		19	5.5		47 ± 1	15		13 ± 0	-13
Closed container	Lecce 5 g/l	32	33	3.0	98 ± 4	101 ± 2	3	24 ± 2	24 ± 0	NC
	Lecce 25 g/l		32	NC		88 ± 6	-10		26 ± 2	8
	Bateig 5 g/l	18	19	5.5	41 ± 0	43 ± 2	5	15 ± 0	13 ± 0	-13
	Bateig 25 g/l		18	NC		43 ± 1	5		14 ± 1	-7
Yeast system	Lecce 5 g/l	32	33	3.0	98 ± 4	100 ± 3	2	24 ± 2	25 ± 1	4
	Lecce 25 g/l		32	NC		100 ± 2	2		25 ± 0	4
	Bateig 5 g/l	18	19	5.5	41 ± 0	44 ± 6	7	15 ± 0	14 ± 0	-7
	Bateig 25 g/l		18	NC		38 ± 2	-7		14 ± 0	-7

NC no change

Table 4 Drilling resistance values (Force, N) and surface hardness (HLD) values and variations (Δ) of stone specimens after 28 days of Ca(OH)₂ nanoparticles application at a concentration of 5 and 25 g/l

Environment	Stone	5 g/l concentration				25 g/l concentration			
		Force (N)	Δ (%)	Surface hardness (HLD)	Δ (%)	Force (N)	Δ (%)	Surface hardness (HLD)	Δ (%)
Laboratory conditions	Lecce	4.71 ± 0.1	19	245 ± 0	5	4.41 ± 0.1	11	254 ± 7	8
	Bateig	9.61 ± 0.7	1	346 ± 6	1	9.94 ± 1	5	354 ± 3	4
Closed container	Lecce	4.3 ± 0.1	9	253 ± 3	8	4.62 ± 0.2	17	251 ± 4	7
	Bateig	9.73 ± 0.5	2	351 ± 10	3	10.29 ± 1	8	359 ± 2	5
Yeast system	Lecce	4.26 ± 0.3	8	257 ± 13	10	4.61 ± 0.2	16	259 ± 7	11
	Bateig	9.93 ± 1	5	361 ± 15	6	10.46 ± 1	10	368 ± 13	8



◀ **Fig. 7** Limestone specimens showing the product application face (from the *bottom*), after 28 days of the application of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ nanoparticles exposed to a closed container with high humidity (87 ± 1 % RH). **a** Macroscopic view of Lecce stone with nanoparticles at 5 g/l; **b** SEM image ($\times 1000$ magnification) of former sample; **c** SEM image ($\times 6000$ magnification); **d** macroscopic view of Lecce stone with nanoparticles at 25 g/l; **e** SEM image ($\times 1000$ magnification) of former sample; **f** SEM image ($\times 6000$ magnification); **g** macroscopic view of Bateig stone at 5 g/l; **h** SEM image ($\times 1000$ magnification) of former sample; **i** SEM image ($\times 6000$ magnification); **j** macroscopic view of Bateig stone at 25 g/l; **k** SEM image ($\times 1000$ magnification) of former sample; **l** SEM image ($\times 6000$ magnification)

slight change in the water absorption and desorption coefficients, and these variations are a bit higher in the Bateig stone specimens (Table 3). All the stone specimens display a change in the surface hardness, with 8 and 7 % increase in Lecce stone consolidated at 5 and 25 g/l, respectively. In Bateig stone, the values barely change (3 and 5 %, respectively). Both types of stone specimens show a slight increase in the drilling resistance results, with 9 and 17 % increase in Lecce stone and 2 and 8 % in Bateig stone (Table 4).

3.3.4 Treated stone specimens exposed to a yeast system with high humidity

The main results from the spectrophotometry measurements show very slight differences between the two products' concentrations in both types of stones (Table 2). Figure 8 shows the macroscopic view of the stone surfaces after the application of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ nanoparticles, together with their SEM images. At 5 g/l Lecce stone shows very few small white spots (Fig. 8a) and the SEM images display large amounts of ACC together with nano- and microcrystals of calcium carbonate (Fig. 8b, c). In Bateig stone, the macroscopic view apparently does not show white deposits (Fig. 8g), but under SEM the surface of the stone appears covered by an amorphous film (Fig. 8h) where agglomerated flat particles can be distinguished (Fig. 8i). In general, no white deposits are observed on the surface of the stones, except on Bateig specimens that show a white glazing on the center of the face where the product was applied at 25 g/l (Fig. 8j). In this case, elongated calcium carbonate and some rhombohedra calcite microcrystals give rise to a network of micropores, together with some small areas filled with ACC (Fig. 8k, l). At this concentration, very small white spots can be observed on the surface of Lecce stone (Fig. 8d). At 25 g/l the nanoparticles have covered the surface (Fig. 8e) and calcium carbonate nano- and microcrystals (some calcite rhombohedra) can be observed together with small areas filled with ACC (Fig. 8f). The chemical composition of

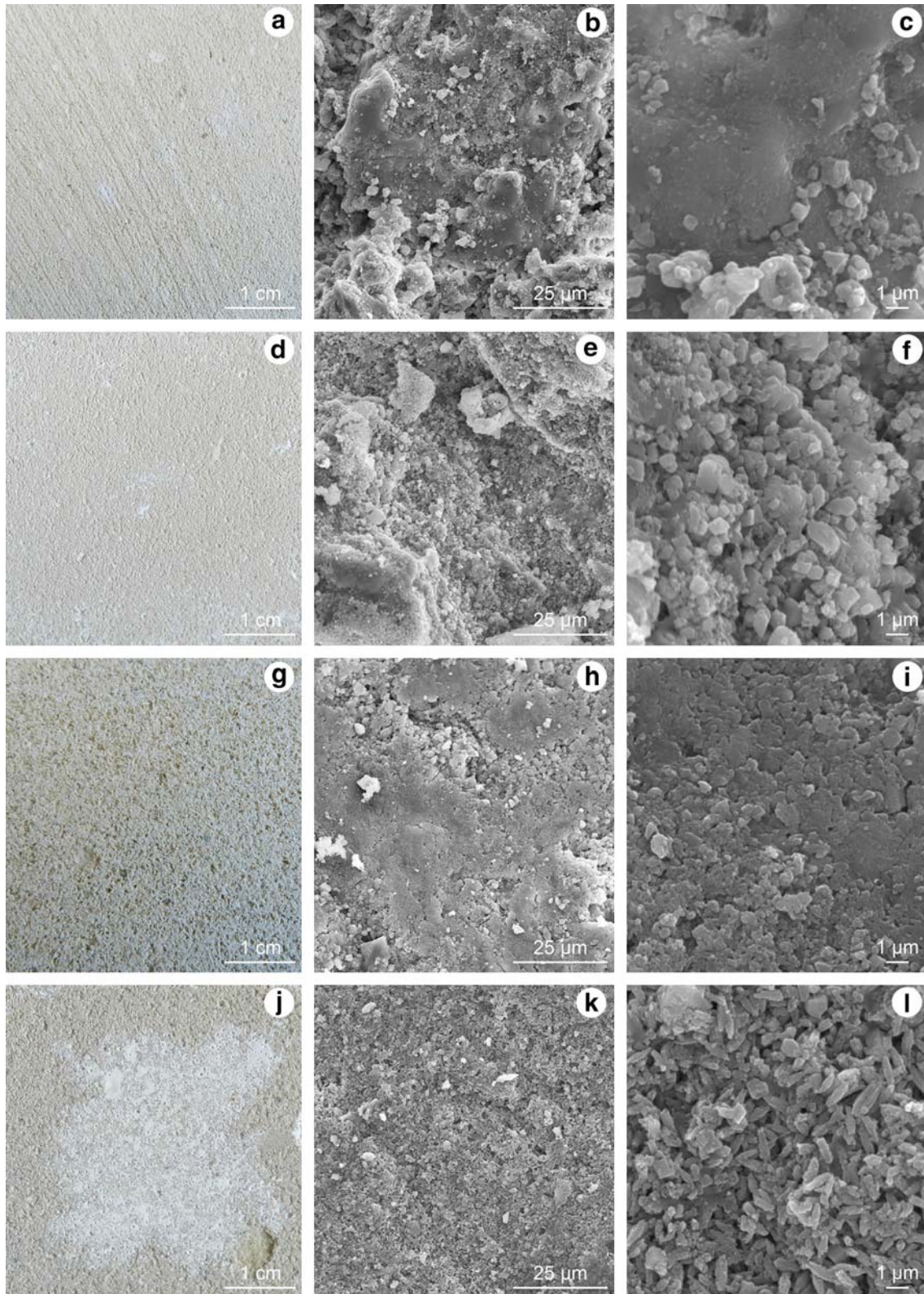
these nano and microcrystals shows EDS spectra composed by calcium.

There are almost no changes in the average density, open porosity, and water saturation values. The water absorption and desorption coefficients of Lecce stone specimens slightly increase, whereas these variations are a bit higher in Bateig stone (Table 3). In this case, all the stone specimens display changes in the surface hardness, with 10 and 11 % increase in Lecce stone consolidated at 5 and 25 g/l, respectively. In Bateig stone, these values slightly change (6 and 8 % respectively). Both types of stones show an increase in the drilling resistance results, 8 and 16 % in Lecce stone and 5 and 10 % in Bateig stone (Table 4).

3.4 Interpretation of characterization of stone specimens

The results of color variations obtained by spectrophotometry on the surface of the treated stone specimens show clear differences in the chromatic parameters depending on the substrate, environment, and concentration of the product (Table 2). In Lecce stone specimens consolidated at 5 g/l, the chromatic differences decrease with the rise of RH and CO_2 in the environment. Lightness (ΔL^*), white index (ΔWI^*), and brightness are the parameters with the highest increase due to the white color left by the nanoparticles. It should be highlighted that the magnitude of the standard deviations produced in the chromatic variations decrease with the increase in RH and CO_2 in the environment, giving rise to more homogeneous chromatic surfaces, where the variations are produced in a similar way in the whole surface. However, in Bateig stone specimens consolidated at 5 g/l, the total color difference (ΔE^*) increases with the increase in RH and CO_2 of the environment. The differences on chromatic variations after consolidation, besides the porosity, can be explained by the fact that the application of nanoparticles produces an increase in WI, which rises with the carbonation rate, being more remarkable in Bateig stone with an original lower WI compared to Lecce stone.

Due to the suitability criteria used to assess conservation treatments, the variations produced at 5 g/l would not be visually detectable by the human eye, and these would not significantly affect the colorimetric parameters of the substrate in any case, because ΔE^* is lower than 5 [55] or lower than 3 according to other authors [56, 57]. In the case of treated stones at a concentration of 25 g/l, the chromatic variations are greater than the suitability criteria in both type of substrates, producing detectable visually changes. Both in Lecce and Bateig stone specimens, ΔE^* is much greater in the case of the specimens exposed to the laboratory conditions. ΔE^* value decreases in the closed



◀ **Fig. 8** Limestone specimens showing the product application face (from the *bottom*), after 28 days of the application of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ nanoparticles exposed to a yeast fermentation system connected to a closed container with high humidity ($87 \pm 7\%$ RH). **a** Macroscopic view of Lecce stone with nanoparticles at 5 g/l; **b** SEM image ($\times 1000$ magnification) of former sample; **c** SEM image ($\times 6000$ magnification); **d** macroscopic view of Lecce stone with nanoparticles at 25 g/l; **e** SEM image ($\times 1000$ magnification) of former sample; **f** SEM image ($\times 6000$ magnification); **g** macroscopic view of Bateig stone at 5 g/l; **h** SEM image ($\times 1000$ magnification) of former sample; **i** SEM image ($\times 6000$ magnification); **j** macroscopic view of Bateig stone at 25 g/l; **k** SEM image ($\times 1000$ magnification) of former sample; **l** SEM image ($\times 6000$ magnification)

environment and increases again in the yeast system environment, although ΔE^* is still lower than the difference produced in the laboratory environment. In both stone types, an agglomeration of nanoparticles is produced on the surface of the substrates, giving rise to a homogeneous white crust that makes those parameters to increase (Fig. 6). In the closed environment, small agglomerations are produced, giving rise to small crusts heterogeneously distributed on the surface (Fig. 7). However, in the yeast system environment there are no crusts, just a white glazing only observed in Bateig stone at 25 g/l (Fig. 8). This effect is produced by initial bigger pores sizes and lower open porosity values compared to Lecce, giving rise to higher chromatic variations.

The SEM images (Figs. 6, 7, 8) show that the nanoparticles are aggregated and display signs of amorphization. Moorehead [58] reported that the increase in CO_2 concentration during carbonate cementation increases the rate of transformation from portlandite into calcite, showing how the carbonation of hydrated lime ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) gives rise to mostly amorphous or very poor crystalline forms of CaCO_3 . This was also observed in $\text{Ca}(\text{OH})_2$ nanoparticles showing ACC formation on the faces of portlandite [20, 21, 50]. This can be seen in the SEM images, especially in the cases of nanoparticles applied at 5 g/l and exposed to the three environments, where nano- and microcrystals together with large amounts of ACC are observed. Colloidal particles may undergo aggregation of plate-like $\text{Ca}(\text{OH})_2$ nanoparticles ranging from 30 nm up to 200 nm that aggregate into micron-sized clusters [20, 21, 59].

The initial higher open porosity of Lecce stone (Table 1) favors a higher penetration of the product, avoiding its saturation on the surface and the agglomeration of the nanoparticles, with less white deposits left on the surface, especially in the yeast system environment. Bulk and real density values barely change in both stone types exposed to the three environments. The open porosity values slightly decrease in a similar way (3 % in Lecce stone and 5 % in Bateig stone) in the closed and yeast system environments,

whereas no changes are produced in the laboratory environment. These results are in agreement with previous works, both in a short [7] and in a longer term [16], where it was demonstrated that consolidation process with $\text{Ca}(\text{OH})_2$ nanoparticles improved the physical and hydric properties of limestone specimens exposed to dry and humid environments. An initial high RH and a higher and larger porosity favor the consolidation in a longer term.

After consolidation, water absorption and desorption capillarity coefficients barely change (Table 3). Regarding the quantity of absorbed water in Lecce and Bateig stone specimens consolidated at 5 g/l, a 3 and 6 % increase is produced in the three environments, whereas no changes are obtained at a concentration of 25 g/l, with the exception of specimens exposed to the laboratory environment (6 % increase). Although the values are variable, generally higher variations in the capillarity coefficients (C) are produced in Bateig specimens, especially at 25 g/l. An increase in the C coefficient means that specimens absorb water at a faster rate. Due to the decrease in pore sizes, the suction force increases, so the higher the volume of capillary pores the higher the C coefficient [60]. This could be related to the generation of micropores with a diameter in the range between 0.1 and 1 μm at the expense of pores between 1 and 10 μm and between 10 and 100 μm . So, the sizes within these latter ranges are reduced by the application of nanoparticles and give rise to higher C coefficients, especially in the case of Bateig stone with higher amount of pores in these ranges (Table 1). This supposition is in agreement with the MIP data obtained in previous works before and after application of same type of nanoparticles under similar conditions in dolostone specimens [16]. When comparing the PSD of the blanks of both stones (Fig. 5) and the C coefficients of both stones (Table 3), the main difference can be found in the amount of pores in the range between 0.1 and 1 μm . In the case of Lecce stone, this amount is approximately double that obtained in Bateig stone for this range, as well as the C coefficient and desorption rates. Therefore, it seems that the ranges of pores that mostly influence the C coefficient are those between 0.1 and 1 μm . The results on capillary desorption rates of Lecce stone specimens after consolidation (Table 3) show a slight increase in this coefficient, i.e., increase in evaporation rate of capillarity water, which supposes lower water retention during drying. However, in Bateig specimens, the capillarity desorption rate is reduced in the three environments, independently of the product's concentration. However, as the environment has a higher humidity and CO_2 concentration, the water evaporation is sped up, from 13 % decrease in the laboratory environment down to 7 % decrease in the yeast system environment. Comparing the results obtained at both concentrations of nanoparticles depending on the consolidation environment,

the improvement of hydric properties after consolidation (decrease in amount of absorbed water and increase in capillarity and desorption coefficients) is obtained in the yeast system environment. Nevertheless, the slight increase in the amount of absorbed water (more pronounced in Bateig stone) and the decrease in the water evaporation rate (in Bateig specimens) should be assessed. Although these are minor variations, they could have adverse effects on the durability of the stone, because the presence of water inside the rocks gives rise to a durability decrease since it can favor salt and ice crystallization processes, dissolution, adsorption of pollution particles, and biodeterioration [61].

In a similar way to the spectrophotometry results, the decrease in standard deviation on the surface hardness values after consolidation (Tables 1, 4) suggests a homogenization of the surface of the stone specimens and hence of the surface hardness with almost no increase in this value in the specimens exposed to the laboratory and closed environments. However, in the yeast system surface hardness increases at both concentrations of the product, and this is higher in Lecce compared to Bateig. The drilling resistance values also increase after consolidation of Lecce specimens, especially at 25 g/l. However, in Bateig specimens these values barely change. The microdrilling results can be affected by the presence of microfossils that in the case of Lecce stone provoke a higher heterogeneity of the measurements compared to Bateig stone. This latter stone shows a homogeneous drilling resistance increase with the rise of humidity and CO₂ of the environment and with the increase in the product's concentration.

According to Moorehead [58], the main factors involved in controlling the carbonation reaction are CO₂ gas concentration, moisture content, and the permeability of the substrate. From the SEM images, it can be inferred that porosity and permeability values are more favorable and prone to the penetration of these nanoparticles in the case of Lecce stone, especially when the concentration of the product is higher (25 g/l) and is exposed to the yeast system environment (Figs. 6, 7, 8). At 5 g/l both stone types apparently better absorb the product because no white deposits seem to be left over the surface of the specimens in the three environments. However, at this concentration the mechanical properties barely change in Bateig stone compared to Lecce stone. Even though the changes in the mechanical properties are higher at 25 g/l for both stone types, this increase is not directly proportional to the product's concentration, with these properties just slightly increased. Besides, the white deposits left by the nanoparticles are larger when the product is applied at 25 g/l concentration, especially in Bateig stone, because it has larger pore sizes but lower total open porosity and C coefficients compared to Lecce stone. Eventually, the appearance of these white deposits decreases from the

laboratory to the closed environment, and these are almost inexistent in the yeast system environment, especially in Lecce stone. In future works, a second application at 5 g/l (two applications instead of just one) should be studied, after the carbonation of the first one (28 days later of the initial application) to know whether there is a similar increase in the mechanical properties, or even higher, that the obtained with concentration at 25 g/l but avoiding the formation of white deposits left on the surface.

MIP results of Lecce stone show a higher total connected porosity and higher amount of pores with smaller pore diameters (below 1 μm, and mainly between 0.1 and 1 μm) compared to Bateig. According to all the obtained results on the different physical properties, it seems that the size of these nanoparticles (60–130 nm) better fit with the bimodal PSD of Lecce stone compared to the polymodal PSD of Bateig stone (with higher amount of pores above 1 μm). The size of this type of nanoparticles can increase from nanometer sizes (<100 nm) up to micrometric size (2 μm) at high RH [20]. Besides, a higher open and more connected porosity improves the access of CO₂ and H₂O to the interior of the stone, and therefore eases the carbonation process. It is important not only to take into account the open porosity values of the substrate, but the PSD as well, since depending on the size of the initial nanoparticles and the final formed crystals, related to the environmental conditions during the crystallization process, the filling of different pore sizes can be better or worse, increasing or decreasing the consolidating/cementing efficacy of the nanoparticles.

The carbonation process and the improvement in the petrophysical properties seem to be stopped (or slowed down) at low RH, whereas these processes keep going (or are speed up) in a longer term at higher RH. So, the influence of the RH of the environment during the first stage of consolidation is a key factor for the transformation of Ca(OH)₂ nanoparticles into CaCO₃ and for the improvement of petrophysical properties of the treated stones in a longer term [16]. Besides the high humidity, the addition of CO₂ and a source of ethanol also speed up the carbonation rate and the mechanical properties of limestone. However, accelerated ageing tests should be the next step in order to assess the durability of the stones initially exposed to these different environments.

4 Conclusions

A high humidity environment together with the CO₂ and ethanol released by yeast fermentation favors and accelerates the carbonation process of colloidal Ca(OH)₂ nanoparticles (60–130 nm) dispersed in 2-propanol. These nanoparticles are transformed into vaterite, aragonite, and

calcite (CaCO_3 polymorphs), after 21 days of exposure to this system, and achieve 100 % CaCO_3 yield (aragonite and calcite) after 28 days. Samples under high humidity but without the yeast system display the same mineral phases together with portlandite after 21 days and reach relative rates of 95 % CaCO_3 yield (aragonite and calcite) versus 5 % Ca(OH)_2 (portlandite) after 28 days, whereas samples exposed to laboratory room conditions barely carbonate, displaying almost the total amount of initial portlandite nanoparticles, with relative rates of 85 % Ca(OH)_2 (portlandite) vs. 15 % CaCO_3 yield (calcite) after 28 days.

In the three environments, all the limestone specimens consolidated with these nanoparticles show an increase in the drilling resistance and surface hardness values with variable results in the capillarity absorption and desorption coefficients, especially when the nanoparticles were applied at a concentration of 25 g/l. Besides, at this concentration white crusts and glazing are left by the nanoparticles on the surface of the stones, composed of a mixture of amorphous, nano- and microcrystals of CaCO_3 .

The largest increase in these mechanical properties, with slight rise in the capillarity absorption and desorption coefficients and with lesser stone color changes (with total color differences lower than the established for stone conservation treatments), is produced at a concentration of 5 g/l, in the yeast system environment and especially in stone specimens initially with bimodal pore size distributions (PSD), more amounts of pores in the range between 0.1 and 1 μm diameters, higher open porosity values, and faster capillary coefficients compared to Bateig stone with a polymodal PSD and more amount of pores above 1 μm . In both types of stone, density and open porosity values barely change.

This research shows the importance of controlling the environmental conditions during the phase transformations of these nanoparticles used as cementing materials and during their application as a consolidating product, both in laboratory and in the field. A simple, inexpensive and reliable method that can be easily applied in the laboratory and onsite, based on water and a yeast–sugar solution to create a microclimate saturated on high humidity, CO_2 and ethanol released to speed up carbonation of Ca(OH)_2 nanoparticles, is presented to improve the mechanical properties of decayed limestone frequently used in archaeological and architectural heritage.

Acknowledgments This work was carried out at Instituto de Geociencias (CSIC,UCM) and supported by Rafael Fort and GEOMATERIALES (S2009/MAT-1629) Program and by a JAE-PreDoc CSIC fellowship founded by the European Social Fund FSE 2007–2013. Thanks to Iván Serrano for his help with the XRD analyses at the Department of Petrology and Geochemistry, Faculty of Geology (UCM) and to Xabier Arroyo for the DTA-TG analyses at the CAI of Faculty of Geology (UCM). Thanks also to Ana Vicente for the

SEM–EDS analyses performed at the ICTS, Centro Nacional de Microscopia Electronica (UCM) and Dr. Maria Jose Varas (UCM) for founding the SEM analyses. Special thanks go to the technician Andres Lira from IGEO (CSIC, UCM) for his useful ideas and valuable help with the set up to perform part of this research.

References

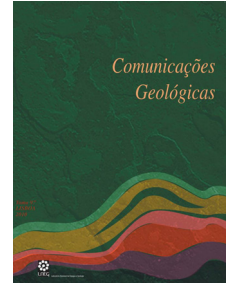
1. W. Suchaneka, M. Yoshimuraa, J. Mater. Res. **13**, 94–117 (1998)
2. M. Obst, J.J. Dynes, J.R. Lawrence, G.D.W. Swerhone, C. Karunakaran, K.V. Kaznatcheev, D. Bertwistle, K. Benzerara, T. Tyliszczak, A.P. Hitchcock, Geochim. Cosmochim. Acta **73**(14), 4180–4198 (2009)
3. D.W.S. Ho, R.K. Lewis, Cem. Concr. Res. **17**, 489–504 (1987)
4. S. Sanchez-Moral, J. Garcia-Guinea, L. Luque, R. Gonzalez-Martin, P. Lopez-Arce, Mater. Construct. **54**(275), 23–37 (2003)
5. G. Cultrone, E. Sebastian, M. Ortega, Huertas. Cem. Concr. Res. **35**, 2278–2289 (2005)
6. E. Doehne, C.A. Price, *Stone Conservation: An Overview of Current Research*, 2nd edn. (Getty Publications, Los Angeles, 2010), p. 176
7. P. López-Arce, L.S. Gomez-Villalba, L. Pinho, M.E. Fernández-Valle, M. Álvarez de Buergo, R. Fort, Mater. Charact. **61**(2), 168–184 (2010)
8. J. Ashurst, in *Conservation of Building and Decorative Stone: Methods of Repairing and Consolidating Stone Buildings*, ed. by J. Ashurst, F.G. Dimes (Butterworth-Heinemann, London, 1990), pp. 1–54
9. K. Elert, C. Rodríguez-Navarro, E. Sebastián, E. Hansen, O. Cazalla, Stud. Conserv. **47**(1), 62–75 (2002)
10. P. Tiano, Coalition **6**(2), 4–8 (2003)
11. W. De Muynck, N. De Belie, W. Verstraete, Ecol. Eng. **36**(2), 118–136 (2010)
12. J.P. Adolphe, J.F. Loubière, J. Paradas, F. Soleilhavoup, Procédé de traitement biologique d'une surface artificielle, European patent 90400G97.0. (after French patent 8903517, 1989) (1990)
13. C. Rodriguez-Navarro, M. Rodriguez-Gallego, K.B. Chekroun, M.T. González-Muñoz, Appl. Environ. Microbiol. **69**(4), 2182–2193 (2003)
14. S. Sequeira, C. Casanova, E.J. Cabrita, J. Cult. Herit. **7**(4), 264–272 (2006)
15. P. Baglioni, D. Chelazzi, R. Giorgi, G. Poggi, Langmuir **29**, 5110–5122 (2013)
16. P. López-Arce, A. Zornoza-Indart, L. Gomez-Villalba, R. Fort, J. Mater. Civ. Eng. **25**(11), 1655–1665 (2013)
17. A. Arizzi, L.S. Gomez-Villalba, P. Lopez-Arce, G. Cultrone, R. Fort, Eur. J. Miner. (2015). doi:10.1127/ejm/2015/0027-2437
18. R. Giorgi, L. Dei, P. Baglioni, Stud. Conserv. **45**, 154–161 (2000)
19. V. Daniele, G. Taglieri, R. Quaresima, J. Cult. Herit. **9**, 294–301 (2008)
20. P. Lopez-Arce, L.S. Gomez-Villalba, S. Martinez-Ramirez, M. Alvarez de Buergo, r. Powder Technol. **205**(1), 263–269 (2011)
21. L.S. Gomez-Villalba, P. Lopez-Arce, M. Alvarez de Buergo, R. Fort, Appl. Phys. A Mater. **104**, 1249–1254 (2011)
22. T. Yang, B. Keller, E. Magyari, K. Hametner, D. Günther, J. Mater. Sci. **38**, 1909–1916 (2003)
23. D.T. Beruto, R. Botter, J. Eur. Ceram. Soc. **20**, 497–503 (2000)
24. K. Van Balen, D. Van Gemert, Mater. Struct. **27**, 393–398 (1994)
25. K. Van Balen, Cem. Concr. Res. **35**, 647–657 (2005)
26. R.M. Dheilily, J. Tudo, Y. Sebai bi, M. Quéneudec, Constr. Build. Mater. **16**, 155–161 (2002)
27. J.H.M. Visser, Constr. Build. Mater. **67**, 8–13 (2014)
28. Ö. Cizer, C. Rodriguez-Navarro, E. Ruiz-Agudo, J. Elsen, D. Van Gemert, K. Van Balen, J. Mater. Sci. **47**, 6151–6165 (2012)

29. R.C. Smallegange, W.H. Schmied, K.J. Van Roey, N.O. Verhulst, J. Spitzzen, W.R. Mukabana, W. Takken, *Malar. J.* **9**(292), 1–15 (2010)
30. Y. Saitoh, J. Hattori, S. Chinone, N. Nihei, Y. Tsuda, H. Kurahashi, M. Kobayashi, *J. Am. Mosq. Contr.* **20**, 261–264 (2004)
31. J.P. Van Dijken, R.A. Weusthuis, J.T. Pronk, *Anton. Leeuw. Int. J. G* **63**(3–4), 343–352 (1993)
32. J.A. Barnett, *Yeast* **20**(6), 509–543 (2003)
33. G. Walker, P. Dijk, in *Yeasts in Food and Beverages: Physiological and Molecular Responses of Yeasts to the Environment*, ed. by A. Querol, G.H. Fleet (Springer, Berlin, 2006), pp. 111–152
34. L. Dei, B. Salvadori, *J. Cult. Herit.* **7**(2), 110–115 (2006)
35. G. Ziegenbald, in *Proceedings of 11th International Congress on Deterioration and Conservation of Stone III* (2008), p. 1109
36. L.S. Gomez-Villalba, P. Lopez-Arce, R. Fort, *Appl. Phys. A Mater.* **106**(1), 213–217 (2012)
37. A. Calia, M. Laurenzi Tabasso, A.M. Mecchi, G. Quarta, in *Stone in Historic Buildings: Characterization and Performance, The Study of Stone for Conservation Purposes: Lecce STONE (southern Italy)*, eds. by Cassar et al., (Special Publications, Geological Society, London, 2013), p. 391
38. E. Vasanelli, M. Sileo, A. Calia, A.M. Aiello, *Proc. Chem.* **8**, 35–44 (2013)
39. A. La Iglesia, M.A. Garcia del Cura, S. Ordonez, A. Bernabeu, *Geogaceta* **23**, 79–82 (1998)
40. Bateig Piedra Natural SA, *Determinacion de la densidad aparente y porosidad abierta UNE-EN 1936:2007, Report 142208* (Aidico, Instituto Tecnológico de la Construcción, Alicante, 2014)
41. ASTM E313-73, Practice for calculating yellowness and whiteness indices from instrumentally measured color coordinates (1993)
42. ISO 2470-2, Paper, board and pulps—Measurement of diffuse blue reflectance factor (ISO brightness) (1999)
43. AENOR UNE-EN 1936, Natural stone test methods. Determination of real density and apparent density, and of total and open porosity (2007)
44. AENOR UNE-EN 15801, Conservation of cultural property- Test methods- Determination of water absorption by capillarity (2010)
45. ASTM A956-12, Standard Test Method for Leeb Hardness Testing of Steel Products (2006)
46. C. Rodriguez-Navarro, A. Suzuki, E. Ruiz-Agudo, *Langmuir* **29**, 11457–11470 (2013)
47. L.S. Gomez-Villalba, P. Lopez-Arce, M. Alvarez de Buergo, R. Fort, *Cryst. Growth Des.* **12**(10), 4844–4852 (2012)
48. S.F. Chen, S.H. Yu, J. Jiang, F. Li, Y. Liu, *Chem. Mater.* **18**, 115–122 (2006)
49. F. Manoli, E. Dalas, *J. Cryst. Growth* **218**, 359–364 (2000)
50. Ö. Cizer, K. Van Balen, J. Elsen, D. Van Gemert, *Constr. Build. Mater.* **35**, 741–751 (2012)
51. E.M. Flaten, M. Seiersten, J.P. Andreassen, *J. Cryst. Growth* **311**(13), 3533–3538 (2009)
52. F. Ossola, P. Tomasin, C. De Zorzi, N. El Habra, M. Chiurato, M. Favaro, *New J. Chem.* **36**, 2618–2624 (2012)
53. A. Moropoulou, A. Bakolas, K. Bisbikou, *Thermochim. Acta* **269**, 779–795 (1995)
54. J. Perić, M. Vučak, R. Krstulović, Lj. Brečević, D. Kralj, *Thermochim. Acta* **277**, 175–176 (1996)
55. NORMAL 20/85, Interventi conservativi: progettazione esecuzione e valutazione preventive (1996)
56. D. Benavente, F. Martinez-Verdu, A. Bernabeu, V. Viqueira, R. Fort, M.A. Garcia del Cura, C. Illueca, S. Ordoñez, *Color Res. Appl.* **28**, 343–351 (2003)
57. J.D. Rodrigues, A. Grossi, *J. Cult. Herit.* **8**, 32–43 (2007)
58. D.R. Moorehead, *Cem. Concr. Res.* **16**(5), 700–708 (1986)
59. C. Rodriguez-Navarro, E. Ruiz-Agudo, M. Ortega-Huertas, E. Hansen, *Langmuir* **21**, 10948–10957 (2005)
60. D. Benavente, in *Utilización de rocas y minerales industriales: Propiedades físicas y utilización de rocas ornamentales*, ed. by M.A. Garcia del Cura, J.C. Cañaveras (Universidad de Alicante, Alicante, 2006), pp. 123–153
61. F.G. Bell, *Engineering properties of soils and rocks*, 4th edn. (Blackwell, Oxford, 2000), p. 496

Teste de envelhecimento acelerado com nevoeiro salino, envolvendo ventilação em rochas calcareníticas de monumentos

Accelerated aging experiments with saline fog, involving ventilation in calcarenitic monument rocks

A. Zornoza-Indart¹, P. López-Arce¹, J. Simão², N. Leal^{2*}, K. Zoghlami³



Artigo Curto
Short Article

© 2014 LNEG – Laboratório Nacional de Geologia e Energia IP

Resumo: Os materiais pétreos de construção da Fortaleza espanhola de Bizerte (Tunísia), apresentavam elevado grau de alteração. Amostras destas rochas, calcarenitos, foram recolhidas e tratadas com diferentes consolidantes. Posteriormente foram submetidas ao ensaio de nevoeiro salino com ventilação para testar a eficácia daqueles produtos. Os resultados obtidos, a partir da perda de massa das amostras e da inspeção macro e microscópica das amostras, permitiram comparar o desempenho dos consolidantes. Estes estudos permitem prever o comportamento destes materiais em obra e decidir a sua melhor aplicação em rochas de monumentos para otimizar as soluções de conservação e restauro.

Palavras-chave: Degradação, Alteração, Nevoeiro salino, Consolidantes, Património.

Abstract: Stone materials used in the construction of the Spanish Fortress of Bizerte (Tunisia), show a high degree of alteration. Samples of these rocks, calcarenites, were collected and treated with different consolidants. Then, they were subsequently subjected to salt spray test with ventilation, in order to test the effectiveness of the products under these conditions. The results obtained from the samples mass loss and macro and microscopic inspection made possible to compare the performances of the different consolidants. These studies allow to predict the behavior of these stony materials in the field and to decide the best application in the rocks present in monuments, optimizing solutions for conservation and restoration.

Keywords: Degradation, Alteration, Salt fog spray, Consolidants, Heritage.

¹Instituto de Geociencias (CSIC-UCM), C/ José Antonio Novais 12. Madrid, 28040, España.

²CICEGe, Departamento de Ciências da Terra (FCT/UNL), 2829-516 Caparica, Portugal.

³University of Carthage, Faculty of Sciences of Bizerte, Department of Geology, Jarzouna 7021 - Bizerte, Tunisie.

*Autor correspondente / Corresponding author: n.leal@fct.unl.pt

1. Introdução

A investigação na área da degradação de materiais pétreos utilizados em construções recentes e no património histórico, quando sujeitos à acção do nevoeiro salino, em ambiente costeiro ou em laboratório, registou um aumento significativo nas últimas duas décadas.

A necessidade de compreensão dos mecanismos de cristalização do sal e seus efeitos na alterabilidade de

diversos tipos de materiais de construção têm levado à publicação de diferentes trabalhos, referindo-se, como exemplo, trabalhos com rochas ornamentais em (Silva & Simão, 2009; Benavente *et al.*, 2007; Silva *et al.*, 2013) e rochas aplicadas em monumentos (Cardell *et al.*, 2003; Winkler, 1997; Grossi & Esbert, 1994).

A penetração das soluções salinas na rede de poros, fissuras e fracturas das rochas, a sua permanência à superfície e subsequente cristalização de sal envolve tensões que aumentam os espaços vazios conduzindo à desagregação destes materiais. Estes processos promovem a alteração das rochas, nomeadamente das de natureza calcarenítica, desenvolvendo alveolização com estruturas em favo, aspecto comum de degradação destes materiais quando expostos ao nevoeiro salino.

Um monumento afectado por este tipo de processos é a Fortaleza espanhola de Bizerte, na Tunísia, que apresenta fortes sinais de deterioração, que importa minimizar. Esta situação foi também encontrada em rochas calcareníticas usadas em Marrocos, por Ouacha *et al.* (2013)

Uma das formas de aumentar a resistência dos materiais pétreos aos agentes erosivos é o uso de produtos consolidantes, que minimizem a desagregação, quando as rochas envolvidas são rochas carbonatadas com componente detrítica. Para estudar o efeito do nevoeiro salino nestes materiais, foram colhidas amostras no monumento, que foram submetidas a testes em laboratório, para ser avaliada a durabilidade de produtos consolidantes aplicados nestas rochas.

Leal *et al.* (2011) efectuaram ensaios aplicando produtos consolidantes e produtos hidrófugos em superfícies polidas de rochas calcárias, sienitos e granitos, seguidos da acção de nevoeiro salino, observando-se que aqueles produtos melhoram a resistência das rochas à degradação

As amostras foram consolidadas com produtos convencionais (PEOS – ester etílico de ácido silícico) e produtos inorgânicos, constituídos por nanopartículas de Ca(OH)₂, aplicadas sob diferentes condições de humidade relativa (Zornoza-Indart *et al.*, 2013). Foram depois

expostas a teste de envelhecimento acelerado com nevoeiro salino contendo cloreto de sódio, para simular uma atmosfera contendo aerosol marinho. Este teste envolveu uma ventoinha, que simulou o vento, presente nas regiões costeiras. Avaliou-se a degradação provocada pela acção do nevoeiro salino, através da perda de massa dos provetes e de observações macro e microscópicas na superfície das amostras.

2. Materiais e métodos

2.1. Amostras

Situada no litoral tunisino, a Fortaleza espanhola de Bizerte foi erigida no século XVI, no topo de uma colina, sendo os muros das fachadas Norte, Este e Sueste principalmente constituídos por blocos de calcarenito (Bouita, 1992). As pedras originais foram substituídas no decorrer de uma intervenção de restauro há 100 anos. Actualmente, os materiais aplicados (semelhantes aos anteriores) apresentam já acentuado grau de alteração, com forte desenvolvimento de deterioração alveolar, perda de coesão e de material, devidos à acção do aerosol marinho (Fig. 1).

2.2. Produtos consolidantes

Os produtos consolidantes convencionais, os Tetra-Etoxisilanos (TEOS) polimerizam através de um processo de sol-gel, sendo obtida sílica amorfa dentro da estrutura porosa onde são aplicados. Os consolidantes à base de nanopartículas de hidróxido de cálcio (NPCa) são suspensões coloidais de nanopartículas de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ dispersas em álcool isopropílico que sofrem reacções de carbonatação, originando CaCO_3 no interior da estrutura do substrato. Neste caso, constatou-se que os resultados da consolidação dependem da humidade relativa presente no momento da aplicação (López-Arce *et al.*, 2011, 2013).

2.3. Processo de consolidação

Nos trabalhos de laboratório foram utilizados blocos soltos da Fortaleza, cortando-se amostras cúbicas (5cm de lado). Criaram-se dois ambientes com humidades relativas intermédias ($50\pm 2\%$) e elevada ($80\pm 5\%$) ambos a 20°C . No caso dos consolidantes NPCa, a atmosfera criada apresentava uma concentração de CO_2 superior a 2500 ppm. As amostras na câmara com humidade relativa mais baixa foram sujeitas a aplicação a pincel (Fig. 2) com Tegovakon V100, NPCa 5 gr/L (Nanorestore) e NPCa 25 gr/L (Calosil), enquanto que na câmara com humidade relativa mais elevada, para além destes três produtos, foi aplicado, também a pincel, o produto Remmers KSE300. Em cada amostra aplicou-se 50 ml de cada um dos produtos.

2.4. Técnicas analíticas

O objectivo deste trabalho é otimizar o método de envelhecimento usando nevoeiro salino, adicionando o factor vento, obtido com uma ventoinha, com velocidade máxima de 6 nós (grau 2, Escala de Beaufort). Utilizou-se uma câmara de nevoeiro salino ASCOTT S120T e uma solução salina ($\text{NaCl}:\text{H}_2\text{O} = 1:9$). Adaptou-se a norma EN 11417 realizando 28 ciclos de nevoeiro salino (12 horas cada), a 35°C , seguidos de 6 horas de secagem à temperatura ambiente (25°C), e 6 horas de secagem à mesma temperatura, com ventilação.

Os resultados do envelhecimento dos produtos consolidantes foram obtidos por análise visual macro e microscópica (lupa binocular OlympusSZ51: ampliação máxima de 40X, e câmara fotográfica Olympus SP500UZ). Registou-se a perda de peso das amostras após ensaio e aplicou-se a técnica do Teste de Adesão (Drdacky *et al.*, 2012). Neste teste aplica-se fita adesiva de dupla face transparente (Tesa), com 1,5 cm X 5 cm, 10 vezes em duas zonas de cada amostra durante 90 segundos.

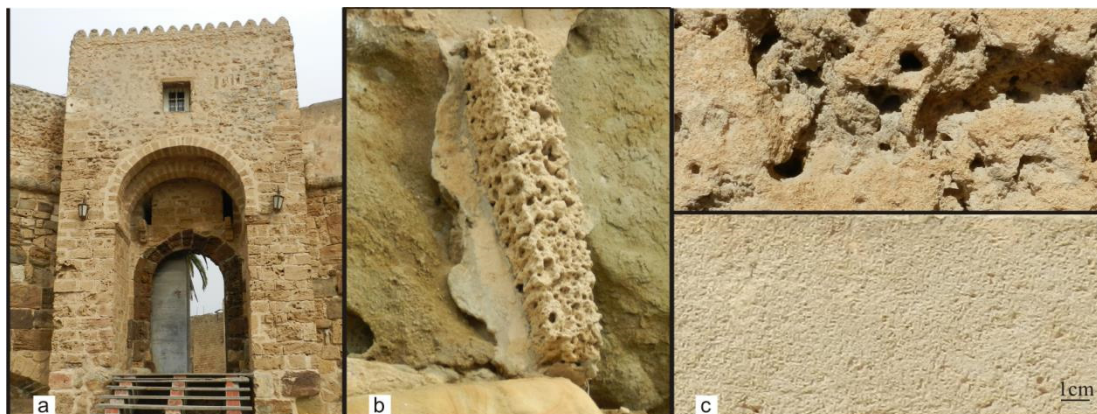


Fig. 1. Fortaleza espanhola de Bizerte. a) Fachada; b) Alteração alveolar em calcarenito deteriorado; c) em cima, bloco deteriorado; inferior, bloco substituído.

Fig. 1. Spanish fortress of Bizerte. a) Facade b) Alveolar alteration in decayed calcarenite c) upper, deteriorated block; lower, block replaced.



Fig. 2. a) bloco desprendido da fachada da Fortaleza; b) amostras cortadas; c) aplicação dos tratamentos consolidantes com pincel.

Fig. 2. a) detached block of the fortress façade; b) cuted samples; c) brush application of the consolidant treatments.

3. Resultados e discussão

Os resultados das perdas de peso após envelhecimento por nevoeiro salino com a participação do vento como agente adicional (Tabela 1) mostram, no geral, menores valores nas amostras tratadas, demonstrando que estes tratamentos aumentam a resistência do substrato pétreo quando actuado pelas acções de envelhecimento acelerado.

Embora estes valores sejam significativamente baixos nos casos das amostras tratadas com NPCa (< 0,3%), as amostras tratadas com os produtos convencionais, nomeadamente Remmers KSE300 e, em particular, Tegovakon V100, registam maiores valores (entre duas e três vezes mais), semelhantes aos encontrados para a amostra de controlo.

Entre as amostras tratadas com NPCa, observam-se claras diferenças nas perdas de peso, dependendo da concentração aplicada: as amostras tratadas com consolidante mais concentrado (25 g/L) apresentam menores valores que as amostras tratadas com consolidante menos concentrado (5 g/L), parecendo ser independentes da humidade relativa de cada aplicação para a mesma concentração.

Estes valores, conjugados com os obtidos para as perdas de massa, indicam que a acção dos consolidantes convencionais foi menos eficiente que o processo de carbonatação, desenvolvido pela acção dos consolidantes NPCa, sendo os mais eficientes os de maior concentração, devido a um maior desenvolvimento do processo de carbonatação.

Relativamente à retenção de sal (NaCl), as amostras tratadas com os produtos consolidantes convencionais apresentam valores muito inferiores aos registados na amostra de controlo, valores estes semelhantes aos encontrados para as amostras tratadas com NPCa. Estes resultados foram confirmados visualmente (Fig. 3), sendo observável o desenvolvimento de eflorescências salinas nas amostras tratadas com NPCa, quase ausentes nas amostras tratadas com produtos consolidantes convencionais.

Estes dados parecem indicar que os espaços vazios (poros) dentro da rocha se encontram significativamente obstruídos, fazendo com que menos água fique no interior, provocando um maior (mais rápido) desenvolvimento de eflorescências. Os consolidantes convencionais, por não serem tão eficientes na acção de entupimento dos poros, mantêm mais água no seu interior, que demora mais tempo a ser expelida.

Tabela 1. Percentagem da perda de peso e percentagem da retenção de sal nas amostras tratadas após envelhecimento.

Table 1. Percentage of weight loss and percentage of salt retention in treated samples after aging.

Amostra		Peso inicial (g)	Peso com sal (g)	Peso sem sal (g)	Retenção de sal (%)	Perda de peso (%)
Amostra de referência		156,86	164,02	155,15	4,56	1,09
Aplicado em ambiente de humidade média	Tegovakon V100	178,03	179,92	176,39	1,06	0,92
	NPCa 5g/L	146,84	154,03	146,53	4,90	0,21
	NPCa 25g/L	155,01	161,80	154,77	4,38	0,15
Aplicado em ambiente de humidade elevada	Tegovakon V100	165,41	167,75	163,53	1,41	1,14
	Remmers KSE300	174,14	176,47	173,02	1,34	0,64
	NPCa 5g/L	156,83	165,11	156,41	5,28	0,27
	NPCa 25g/L	152,03	158,37	151,84	4,17	0,12

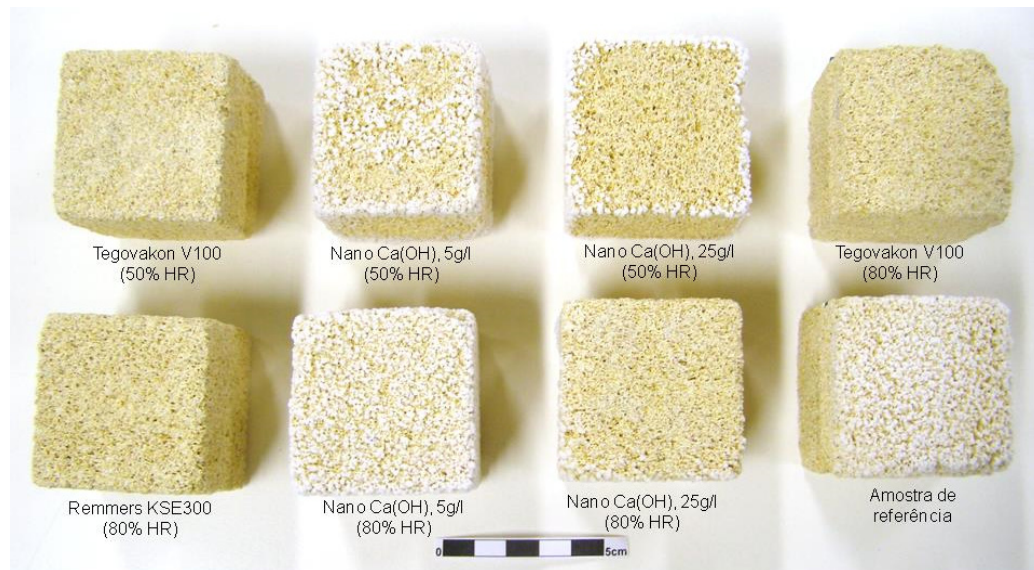


Fig. 3. Aspecto das amostras após ensaio de nevoeiro salino com ventilação.

Fig. 3. Appearance of the samples after the salt fog spray test with ventilation.

Os resultados do Teste de Adesão mostram uma diminuição significativa da quantidade de material libertado após o envelhecimento das amostras tratadas com os diversos produtos consolidantes (Tabela 2). No entanto, a diminuição do material libertado (por perda de coesão) na superfície difere segundo o produto aplicado, ou seja, o efeito consolidante na superfície das amostras após o processo de envelhecimento varia consoante o tratamento e o ambiente (humidade relativa) no qual foi aplicado. Os resultados menos

satisfatórios foram obtidos no caso da aplicação de NPCa com uma concentração de 5g/L, caso no qual a quantidade de produtos libertados é maior que a exibida pela amostra de controlo (quase duplicando o valor no caso da aplicação em ambiente menos húmido e aumentando cerca de 27%, no caso da aplicação em ambiente muito húmido). Nos restantes casos, a diminuição da quantidade de material libertado é semelhante nos consolidantes convencionais e nos NPCa com concentração de 25 g/L.

Tabela 2. Teste de adesão (totais de material libertado (mg) após envelhecimento).

Table 2. Adhesion test (totals of loss material (mg) after aging).

	Amostra de referência	Amostra de referência após envelhecimento	Após envelhecimento						
			Aplicado em ambiente de humidade média			Aplicado em ambiente de humidade elevada			
			Tegovakon V100	NPCa 5g/L	NPCa 25g/L	Tegovakon V100	Remmers KSE300	NPCa 5g/L	NPCa 25g/L
Total de material libertado (mg)	13,10	19,15	10,30	37,70	10,20	8,85	11,90	24,30	11,55
Diminuição (%)			-46%	+97%	-47%	-54%	-38%	+27%	-40%

4. Conclusões

Os dados indicam que, do ponto de vista mecânico, os consolidantes convencionais são tão eficientes como os NPCa (nomeadamente os de maior concentração), mantendo, no geral, boa coesão do material pétreo. Nas amostras com nanopartículas em menor concentração, o processo de carbonatação poderá não ter funcionado de

forma completa, sendo as perdas de material (por desagregação superficial) mais significativas.

Conclui-se que, entre os tratamentos utilizados, o NPCa com 25 g/L de concentração é aquele que apresenta melhores resultados, exercendo bem a sua função quer no interior quer na superfície das amostras.

Relativamente à introdução da ventilação para

secagem, os dados não permitem verificar que tenha havido uma influência significativa do factor vento. Não existindo, ainda, simulações feitas em câmara de nevoeiro salino para as litologias em estudo, recorreu-se a uma comparação com litologias algo semelhantes, em Leal *et al.* (2011), referentes a rochas carbonatadas (com algum componente detrítico) e com tratamentos envolvendo consolidante e/ou impermeabilizante. Neste trabalho, no mesmo período de tempo de exposição ao nevoeiro salino em condições idênticas, mas sem vento, os valores atingidos para as perdas de massa variam entre 0,35 e 0,65%, sendo semelhantes aos obtidos no presente trabalho para a amostra tratada com Remmers KSE 300. No entanto, salienta-se que os produtos utilizados não foram os mesmos. Para além disso, as litologias estudadas por Leal *et al.* (2011) apresentam valores de porosidade aberta bastante mais baixos (inferior a 12%, face aos 50% das amostras de Bizerte), factor com forte influência no processo de desagregação e perda de material. Desta forma, é provável que o vento tenha tido alguma acção no sentido de reduzir as perdas de material, possivelmente por acelerar o processo de cristalização de sal à superfície.

Trabalhos em laboratório, simulando a acção do nevoeiro salino sem vento e, com vento com maior intensidade, estão em curso para se conseguir comparar e avaliar a influência destes factores em rochas com aplicação de produtos consolidantes.

Estes trabalhos revestem-se de particular importância, possibilitando uma previsão e avaliação do desempenho e eficácia destes produtos em obras de conservação e restauro de materiais pétreos aplicados no património histórico.

Agradecimentos

Aos programas AECID code AP/042080/11, (cooperation Spain/Mediterranean countries, the Government of the Community of Madrid (Spain)”, “GEOMATERIALES (S2009/MAT-1629), CONSOLIDER-TCP (CSD2007-0058)” e “JAE-PreDoc e ao European Social Fund FSE 2007-2013. Ao Mestre Bruno Fonseca e à Dra. Eduarda Ferreira a colaboração nos trabalhos laboratoriais.

Referências

- Benavente, D., Cueto, N., Martínez-Martínez, J., García del Cura, M.A., Cañaveras, J.C., 2007. The influence of petrophysical properties on the salt weathering of porous building rocks. *Environmental Geology*, **52**, 215–224.
- Bouita, H., 1992. *Bizerte: Les monuments islamiques*. Edition, Beït Al-Hikma- Carthage, Tunisie, 170 p.
- Cardell, C., Delalieux, F., Roumpopoulos, K., Auger, F., Van Grieken, R., 2003. Salt-induced decay in calcareous stone monuments and buildings in a marine environment in SW France. *Construction and Building Materials*, **17**, 165-179.
- Drdacky, M., Lesak, J., Rescic, S., Slizkova, Z., Tiano, P., Valach, J., 2012. Standardization of peeling tests for assessing the cohesion and consolidation characteristics of historic stone surfaces. *Materials and Structures*, **45**, 505–520.
- EN 11417, 2003. Natural stone test methods- determination of resistance to ageing by salt mist.
- Grossi, C.M., Esbert, R.M., 1994. Las sales solubles en el deterioro de rocas monumentales. *Materiales de Construcción*, **44(235)**, 15–29.
- Leal, N., Simão J., Gartmann, C.; Silva Z., 2011. Salt-fog experiments on consolidant and water-repellent treated dimension stones. *Proceedings of Salt Weathering on Buildings and Stone Sculptures*, University of Cyprus. ISBN 978-9963-7355-1-8
- López-Arce, P., Gomez-Villalba, L.S., Martinez-Ramirez, S., Alvarez de Buergo, M., Fort, R., 2011. Influence of relative humidity on the carbonation of calcium hydroxide nanoparticles and the formation of calcium carbonate polymorphs. *Powder Technology*, **205(1)**, 263 - 269.
- López-Arce, P., Zornoza-Indart, A., Gomez-Villalba, L., Pérez-Monserrat, E.M., Alvarez de Buergo, M., Vivar, G., Fort, R., 2013. Archaeological ceramic amphorae from underwater marine environments: Influence of firing temperature on salt crystallization decay. *Journal of the European Ceramic Society*, **33**, 2031–2042.
- Ouacha, H., Ben Moussa, A., Simão, J., 2013. The salt crystallization weathering of building rocks of the Archaeological sites Calcarenes of north-western Morocco (Lixus, Banasa and Thamusa). *European Scientific Journal*, **9(16)**, 1-9.
- Silva, Z.S.G., Simão, J.A.R., 2009. The role of salt fog on alteration of dimension stone. *Construction and Building Materials*, **23**, 3321-3327.
- Silva, Z., Simão, J., Sá, M.H., Leal, N., 2013. Rock finishing and response to salt fog atmosphere. *Global Stone Congress, Trans Tech Publications, Key Engineering Materials*, **548**, 275-286.
- Zornoza-Indart, A., López-Arce, P., Zoghalmi, K., Alvarez de Buergo, M., Fort, R., 2013. Different environmental conditions in the consolidation of stone with organosilicic and inorganic nano Ca(OH)₂: The case of the Spanish Fort of Bizerte, Tunisia. *InART'13*, 10-13, Évora.
- Winkler, E.M., 1997. *Stone in Architecture. Properties, Durability*. Springer-Verlag, Berlin, 313 p.



Fluctuations in the indoor environment in Spanish rural churches and their effects on heritage conservation: Hygro-thermal and CO₂ conditions monitoring



M.J. Varas-Muriel ^{a, b, *}, R. Fort ^a, M.I. Martínez-Garrido ^{a, c}, A. Zornoza-Indart ^a, P. López-Arce ^a

^a Instituto de Geociencias IGEO (CSIC, UCM), C/José Antonio Novais 12, 28040, Madrid, Spain

^b Departamento de Petrología y Geoquímica, Facultad Ciencias Geológicas, Universidad Complutense de Madrid (UCM), C/José Antonio Novais 12, 28040, Madrid, Spain

^c CEI – Moncloa, (UCM-UPM, CSIC), Madrid, Spain

ARTICLE INFO

Article history:

Received 15 May 2014

Received in revised form

14 July 2014

Accepted 8 August 2014

Available online 20 August 2014

Keywords:

Indoor environment

Historic churches

Heritage conservation

Deterioration

Hygro-thermal conditions

Fluctuations

ABSTRACT

The indoor environment and its natural dynamics in small Spanish historical churches such as the studied here depend on the variations of outdoor climate and the moisture dynamics of walls, built with different materials. Such indoor environments are impacted by local factors, which may put at risk the conservation of a church's cultural assets. Natural ventilation in spring, the presence of people and especially the wintertime use of ageing heating system induce substantial fluctuations in indoor environments primarily affecting the stability of relative humidity (RH). RH is the physical parameter that can induce efflorescence as well as plaster blistering and detachment in its inside walls, drying and cracking in the timber and efflorescence and disgregation in the carved dolostone. Where the RH inside building is not high, as in the present case, natural and induced fluctuations may lower it considerably (<25%), which is detrimental to conservation and human well-being both. Human presence partially counters the steep declines in RH attributable to heating in winter and warm, dry summer weather, although the trade-off is a rise in CO₂ levels inside the church. Heating induces substantial changes in the *T* and RH on the high altar and in the upper areas of the nave, while natural ventilation affects the RH at the base of the church and favours the elimination of CO₂. The results obtained have allowed us to develop a series of recommendations that might be useful for the preventive conservation of such historic buildings, without compromising human comfort.

© 2014 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

The natural indoor environment or historic indoor climate is defined as the hygro-thermal conditions (RH-*T*) prevailing inside a building throughout a representative period of its history [1–5]. The indoor environment tends to be more stable than the outdoor climate and to fluctuate less and more slowly. Under these temperature and humidity conditions, the materials comprising both the indoor elements (such as stone ashlars, clay-based materials, timber coffered ceilings, stuccos, deck slabs) and the works of art

they enclose (sculptures, paintings, frescoes) adapt and become acclimated, and thus endure the passage of time [5–8].

The indoor environment depends primarily on the outdoor climate, building structure and dimensions, construction materials used and the hydrogeology of the underlying soil [9]. Interference is nonetheless inevitable, and may even generate artificial or induced microclimates with steep temperature (*T*) and humidity (RH) fluctuations that may destabilise the fragile balance between indoor climate and conservation of the artistic and architectural heritage [1,4,5,7,10,11]. Material surfaces are known to be affected by abrupt changes in environmental temperature and humidity, for these two parameters govern the most common types of decay, such as wet-dry cycles [1,4,12], thermal shock [10] and surface or under-surface salt dissolution-crystallisation [13–15]. The ultimate consequence, known as material stress or fatigue, induces cracking, blistering, scaling, disaggregation and detachment in wall surfaces

* Corresponding author. Departamento de Petrología y Geoquímica, Facultad Ciencias Geológicas, Universidad Complutense de Madrid (UCM), C/José Antonio Novais 12, 28040, Madrid, Spain. Tel.: +34 913944918; fax: +34 915442535.
E-mail address: mjvaras@geo.ucm.es (M.J. Varas-Muriel).

[10,12]. Moisture condensation may contribute to dissolving alkaline surfaces when the water vapour comes into contact with CO₂ flowing into the church through open doors or generated by human metabolism, use of certain heating systems or lit candles or incense [12,16,17]. Carbonate (lime mortars or limestone) and sulfate (gypsum or cement mortars) dissolution releases anions and cations that are carried inward where they precipitate as salts [14,15]. Another result of surface condensation and damp (in the presence of high humidity and moderate temperatures) is biological colonisation by fungi, bacteria or even insects that may cause biodegradation in certain areas of the building [5,12,16].

The indoor conditions in historic buildings may be characterised by temperature and relative humidity values that run counter to human comfort [12,18,19]. Consequently, the main fluctuations in the indoor environment are can be attributed to human users, whose mere presence alters the existing conditions and whose thermal comfort requires the use of environmental control systems [6–8,12,18,20–22].

Many historical buildings (museums, theatres, palaces) have been studied in recent decades to establish requisites and strategies that would guarantee the protection and conservation of their indoor cultural assets, the well-being of their inhabitants, their energy efficiency and their economic sustainability. All those studies take as their point of departure a detailed understanding of the natural indoor environment and its variations in connection with any severe periodic alteration [3,7,11,19–26]. These authors also showed that each building has its own specific indoor environment that depends on a host of local factors, precluding any possible generalisation in such studies.

Churches are among the most recent buildings to be addressed in this regard, since in countries with very cold and humid climates, the uncontrolled installation and use of heating systems beginning in the twentieth century have been shown to induce the deterioration of building interiors by adversely affecting their historic climates [4,9,10,12,20,27,28].

In Spain's cultural heritage, ninth-to nineteenth-century churches constitute a very numerous group of listed "historic-artistic monuments". In most cases, they are architectural gems of considerable historic and artistic worth. They are spread across the entire country, and are mainly found in rural areas. Throughout their history, these buildings have been reconstructed and rehabilitated in ways that have modified not only their appearance but also their indoor climate. In addition, heating began to be installed in many of these churches in the mid-twentieth century. The preference was for warm-air, intermittent systems, favoured for their low cost and speedy response, providing a comfortable indoor environment in short periods of time. In the absence of any regulation for this practice in such buildings until December 2012 (Spanish and European standard UNE-EN 15759-1) [29], heating systems were chosen in pursuit of users' thermal comfort, with no regard for the sustainable conservation of indoor church environments or their artistic assets [12].

San Juan Bautista Church (thirteenth–sixteenth centuries) at Talamanca de Jarama, a town 45 km N-NE of Madrid, Spain is a representative example of such historic buildings. It has been a listed monument since 1931. While this church can seat up to 300 seated people, it is scantily occupied most of the year (50–150 people), with a full congregation normally only for services on significant religious holidays (Christmas, Easter, local festivities and so on). Normal mass hours consist of one service each on Friday and Saturday evenings and two on Sunday mornings. The low efficiency of its centralised and intermittent warm-air heating system installed in 1972 [30,31] has led to its mere occasional use for 1–2 h four to five times a week (Friday through Sunday; ~5–6 h/week) from November through April. In recent years considerable

moisture has been detected in its lower walls, with the concomitant rise in environmental humidity. As a result, the church is ventilated by opening its doors an average 10 h daily.

The objectives pursued in the present study were, consequently: a) to characterise the type of natural environment prevailing inside a Spanish rural church, and its relationship to the outdoor climate and the associated conservation issues; b) to establish how natural ventilation, human presence and heating interfere with the natural dynamics of the indoor environment; and c) to determine whether the resulting alterations affect the decay of its inner walls and the deterioration of its artistic assets. Those data could be used to establish a series of recommendations for future action to control indoor hygro-thermal and CO₂ conditions with a view to conserving the indoor heritage in small churches.

2. Description of the church, the local climate and the heating system

San Juan Bautista Church was built in the twelfth–thirteenth centuries (Romanesque style) with dolostone ashlars. It was reconstructed in the sixteenth century (Renaissance style) with rubble stone and mortar, brick and an earth fill (Fig. 1). The apse and presbytery (high altar) are all that remain of the original church. The main body or nave, enlarged in the sixteenth century, has a rectangular floor plan (27 × 12.5 m) and is divided into three aisles with variable heights: 10.5 m in the middle aisle and 9 m in the two side aisles. The floor is 90 cm below the base of the high altar. The church lies at 30–50 cm below street level. The walls are 50 cm thick in the main body and 60 cm in the high altar. In 1885, when the church was in ruins, the south wall and bell tower were rebuilt, and a new choir was added over the west entrance. The present structure consequently has a 393 m² footprint and contains 3952 m³ of air.

The church's most valuable indoor heritage elements include a Mudejar-style timber coffered ceiling, Romanesque ornamental dolostone carvings, primarily on the high altar, and a number of eighteenth century polychrome sculptures. These elements are highly sensitive to abrupt changes in humidity (wet–dry cycles) and the concomitant salt mobilisation and crystallisation.

The predominant stone, a yellow dolostone from nearby quarries [32], is found in ashlars, rough ashlars and ornaments of high altar (indoor and outdoor apse and presbytery), columns and arcades of main body and outdoor portals of south and west wall dados. This soft (105.2 ± 6.7 Mpa), porous (10–16%), high water



Fig. 1. San Juan Bautista Church (twelfth–sixteenth centuries), Talamanca de Jarama, Madrid, Spain.

absorption ($5.6 \pm 1.4\%$) stone is readily workable but also highly susceptible to water and salt decay [14,33]. The indoor and outdoor stone surfaces are damaged around the base up to 40–50 cm due to rainwater filtration, capillary moisture and salt crystallisation.

The exterior masonry walls on the main body are very diverse, an indication of changing construction techniques between the sixteenth and nineteenth centuries. The north wall has irregular brick masonry on the corners and upper areas with rubble masonry panes in-between. The latter consist of small quartzite rocks and lime mortar, bordered by rows of brick. The north wall has a 53-cm high quartzite rubble stone, dolostone and lime mortar dado. On the more carefully designed south wall, the panes are filled with dolostone rubble and lime mortars surrounded by rows of brick. The dolostone ashlar dado on the south wall is 80–90 cm high. This wall has three small inwardly tapered windows. The indoor walls consist of earth with brick and assorted stone fragments. In the main body these masonry walls are fully plastered (gypsum mortars) and painted white. In the lower areas (up to 1.2–1.4 m), the plaster covers an uneven layer (5–7 cm thick) of cement mortar used to repair moisture-induced damage [34].

Because of the wide variety of constituent materials in these walls, water absorption is high (greater than in dolostone) and difficult to quantify. The lower quality north wall is at risk of rain- and wind-induced decay, which increases moisture ingress (rainwater filtrations and capillary moisture) [34]. The higher quality south wall is in better condition, decayed only around the base where the moisture content is higher due to the presence of an outdoor stone dado (rainwater filtrations) and the below street level elevation of the indoor floor (~30 cm, capillary moisture). In the upper areas, more exposed to solar radiation, the daily wet/dry cycles exacerbate seasonal evaporation and with it drying in this part of the wall. The differences in wall construction and the presence of inner moisture determine variations in the heat capacity of the materials and solar heat transfer, both between walls and within each at different heights [34].

The Talamanca de Jarama church, like many other historic churches, is characterised by low thermal and energy efficiency [30,31], due primarily to their architectural design and the traditional materials used in their construction [1,12].

The local climate is Continental-Mediterranean, with the cold winters and hot summers typical of the inland Iberian Peninsula. The annual temperature fluctuations are upward of 20 °C, with scant (475 mm/year) and variable spring and autumn rainfall; i.e., the church is not located in a humid area. The town is located in a rural area where air quality is high (Category I [35]), with CO₂ concentrations of 300–400 ppm [General Management for Environmental Assessment of the Region of Madrid].

The heating facility is a LIESCOTHERM OS/D-125 gas-oil unit with a power of 145.35 kW, equipped with an automatic mechanical atomising burner. System autonomy is a mere 40 h, while gas-oil consumption is 15 l/h. It is a centralised, warm-air convection system in which the incoming outdoor air (north area) is rapidly heated to a pre-selected temperature of 45 °C and mixed with the indoor air. The rated hot-air flow is 9600 m³/h at 20 °C. The warm air is forced through four vents on the north wall, three at a height of 3 m in the north aisle, and one at a height of 2 m in the sacristy (Fig. 2). This facility was initially designed to deliver an environmental temperature of 15 °C at a height of 1.5 m. The flow of hot air forms two convective upward currents, one rising toward the upper part of the high altar and the other toward the upper SW corner of the main body. While with the heating on the temperature in the upper part of the church may rise by 7–8 °C, the increase at the base is no more than 1–2 °C [30]. When the facility is turned off, it is cooled for 25 min with cold, damp outdoor air that flows inward through the same vents to be mixed with the hot, dry indoor air,



Fig. 2. NE corner of the church. The convection vents for the heating system are positioned at 3 m from the floor on the north wall of the north aisle.

abruptly modifying the conditions reached while the heating was on [30].

3. Method

Further to Bratasz and Kozłowski [4] recommendations and Spanish and European standard UNE-EN 15759-1 [29], in this study the indoor and outdoor temperature (T), relative humidity (RH), dew point (DP) and absolute humidity (AbsHum) were monitored for 13 months (April 2011 to April 2012). Secundarily, the indoor CO₂ levels were also measured in two 2-month unheated (August–September 2011) and heated (December 2011–January 2012) periods.

The indoor environment was monitored with three DS1923-F5 i-Button sensor grids, set for a logging frequency of 30 min (Fig. 3). Two grids were positioned in the nave of the church, one consisting of ten sensors placed underneath the pews 40 cm off the floor and the other of seven sensors positioned at heights of 3 or 5 m over the wood panels representing the stations of the cross (3 m) and in the choir (5 m). The third grid comprised four sensors on the high altar. Monitoring focused on the lower parts of the church (<5 m) where the effect of human presence is greatest. The DS1923 i-Button T/RH button-type sensor/loggers used had an operating range for temperature (T) of -20 to $+85$ °C with 8-bit (± 0.5 °C) resolution, and for relative humidity (RH), 0–100% with 8-bit ($\pm 0.6\%$) resolution. Readings were logged and downloaded with 1-Wire Wiewer x64 software.

The outdoor environment conditions were also logged every 30 min with a 12-bit HOBO H8 ProSeries ONSET sensor, using BoxCar Pro-4 hardware for data logging and downloading. Operating range for temperature is -30 °C to $+50$ °C and for relative humidity, 0–100%. This sensor was positioned on the bell tower, facing south (Fig. 3).

CO₂ concentration inside the church was recorded every 30 min with a Hobo® Data Logger Telaire® 7001 sensor (Fig. 3). Its measurement range is 0–10000 (in display) ppm and 0–4000 ppm (in datalogger recording) with a ± 10 ppm accuracy or $\pm 5\%$ of reading.

The T and RH findings were modelled with SURFER 8 software, used to map the plan view and cross-sectional distribution of the indoor hygro-thermal conditions during different monitoring periods.

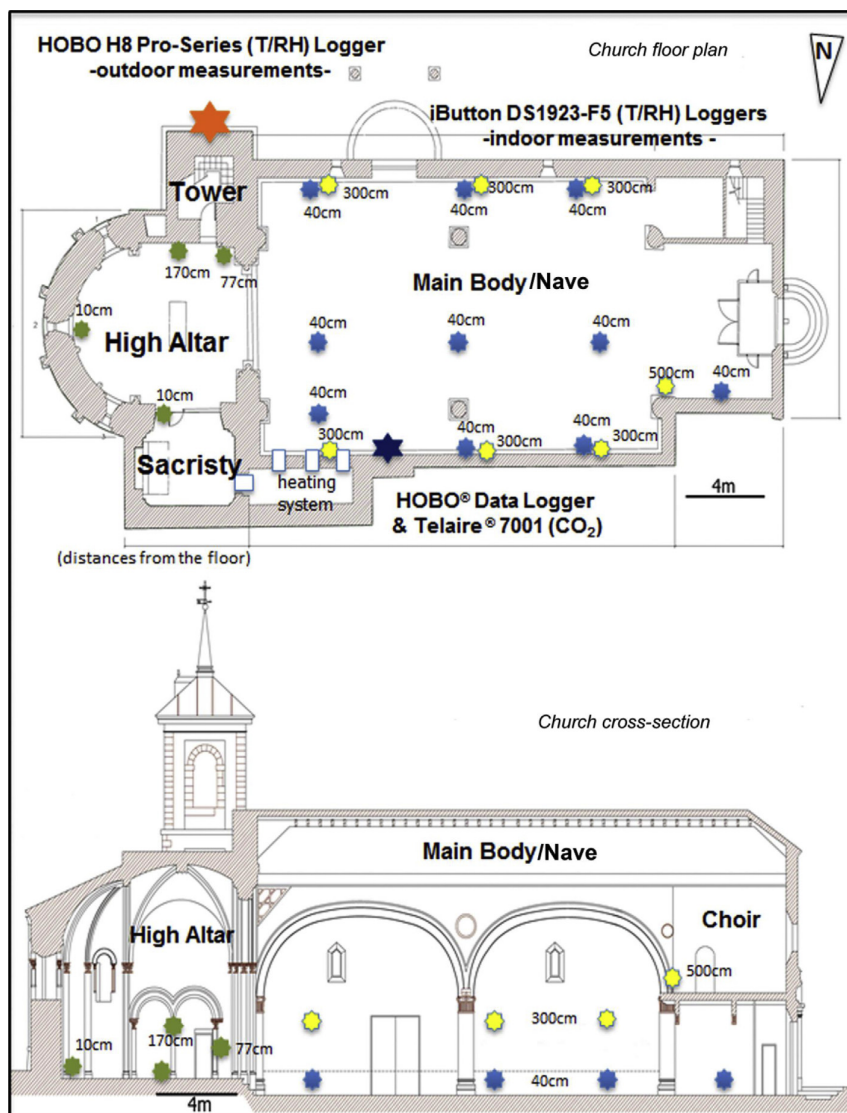


Fig. 3. Sensor positions inside and outside the church.

4. Results

4.1. Relationship between indoor environment and outdoor climate

The mean indoor environment and outdoor climate values were essentially similar in the period April 2011 to April 2012 (Table 1, Fig. 4). The mean temperature in both cases was 17 °C, with a similar mean range (18–20 °C). The low winter temperatures did not fall below freezing indoors or out, while the high summer temperatures in the upper area of the southwest corner of the church were over 34 °C indoors and over 40 °C outdoors. At nearly 50%, the RH was somewhat higher inside the church, where it fluctuated less widely than the outdoor value (25 compared to 50%). The W area of the church (40 cm off the floor) consistently exhibited the minimum (summer, 15.6%) and maximum (spring, 93%) indoor RH all year round. The maximum indoor RH values were recorded during the rainy months, November and April–May.

The mean DP (dew point) was somewhat higher (6.2 °C) indoors than out, while the mean AbsHum (absolute humidity) values were very similar (7 g/m³).

Of the three indoor areas monitored (pews or lower nave at 40 cm, upper nave at 3–5 m and high altar), the pews had the highest mean RH (50%) and lowest mean temperature (17 °C), while the upper nave mean RH and *T* were 47.5% and 18 °C, respectively. Intermediate values were logged for the high altar: mean RH = 49% and mean *T* = 17.5 °C. The mean AbsHum values were the same in all three areas (7.4 g/m³) and the mean DP was 0.5 °C higher in the upper (6.5 °C) than in the lower nave. Since the temperatures were consistently higher than the dew point throughout the thirteen months of the study, no environmental moisture condensation was observed. The variations in the mean values of these environmental conditions in the three areas studied were similar across the year and comparable to the variations in the outdoor conditions (Fig. 4).

Table 1
Indoor and outdoor environmental conditions in the church during the 13 months of the monitoring period.

General climatic conditions, April 11–April 12	Outdoor	Indoor
Mean T	17 °C (7.1 °C Feb–27.4 °C Aug)	17.4 °C (8 °C Feb–26 °C Aug)
Min T	1.2 °C (Feb)	1.1 °C (Feb)_W area (40 cm)
Max T	40.1 °C (Aug)	34.6 °C(Aug)_SW area (3 m)
Mean RH	47.7% (31.3% Jul–78% Nov)	49.1% (36% Jul–61% Nov)
Min RH	6.5% (Aug)	15.6% (Jul)_W area (40 cm)
Max RH	100%_rainfall	93% (Mar)_W area (40 cm)
Mean Dew Point	5.7 °C	6.2 °C
Min Dew Point	−18 °C (Feb)	−12.2 °C (Feb)_W area (40 cm)
Max Dew Point	26.7 °C (Apr11)	17.6 °C (Aug)
Mean Abs Hum	7 g/m ³	7.4 g/m ³
Min Abs Hum	1.1 g/m ³ (Jul–Aug)	1.9 g/m ³ (Feb)_W area (40 cm)
Max Abs Hum	25.3 g/m ³ (Apr11)	14.5 g/m ³ (Aug)

4.2. Yearly variations in the indoor environment

Throughout the thirteen-month monitoring period, the lowest mean low *T* and highest mean maximum RH were recorded in the pews (40 cm: 13.7 °C and 67.5%; Fig. 5), primarily in the NW area of the centre and north aisles. The mean low *T* and mean maximum RH and their patterns of variation throughout the year were similar in the upper nave (15.3 °C; 63%) and the high altar (15.1 °C; 65.4%). On rainy days, however, the mean maximum RH in the high altar resembled the mean maximum RH in the pews.

Significant variations were observed in the mean high *T* and mean low RH for the last 6 months of the period, not only in terms of the mean yearly *T* and RH, but also of the differences among the areas monitored (Fig. 5). Two clearly defined periods can be distinguished in the curves in Fig. 5. No material differences between the mean indoor and outdoor *T* and RH values were recorded in the first period (April–October 2011). In the second period, however (November 2011 to April 2012), which concurred with indoor winter heating in the church, significant variations were observed in these variables, especially in the mean high *T*.

4.2.1. Indoor environment, April–October 2011

In this first period, the indoor and outdoor mean *T* and RH varied concurrently (Fig. 5), although RH was slightly higher and *T* slightly lower indoors (47%; 21 °C) than out (43%; 23 °C). The indoor mean high *T* and mean minimum RH curves likewise followed the same pattern as the indoor mean *T* and RH, although with a few anomalies. Of the two observed on the temperature curve (Fig. 5b), one occurred in April when the mean high *T* in the nave was 3 °C (3–5 m) or 4 °C (40 cm) higher on average than in the high altar. That difference concurred with the presence of a large congregation during the month's religious services (confirmation, Easter, novena and local festivities). The second temperature anomaly was recorded in June, when the mean high *T* in the upper nave and the high altar was 3–4 °C on average higher than in the pews. That anomaly may be attributed to the fact that the heating was turned on for maintenance during 1.5 h, clearly affecting the mean high *T* for the month. The mean minimum RH values, in turn, exhibited a minor anomaly in April and May (Fig. 5a), when fairly small differences were detected between the mean minimum RH values for the nave (40% at 3–5 m and 37.5% at 40 cm) and the high altar (44%). The mean minimum RH values were lowest in the lower nave when the church was full and the outdoor temperature was high and the outdoor RH low.

The indoor and outdoor values differed in the summer and especially in the spring, with lower *T* and higher RH values in the former (Fig. 6). Those differences affected the daily indoor temperature fluctuations (ΔT). Normally on the order of 1–1.5 °C/day (Fig. 6a,b2,d), such fluctuations climbed to 2–4 °C/day in the areas affected by the warm, dry outdoor air entering the church during the 10 h/day that the doors were opened for ventilation (Fig. 6b1 and c). Analogously, RH, which normally fluctuated (ΔRH) by 5–10%/day (more in the upper than in the lower nave) declined by up to 20–25%/day in areas exposed to daily ventilation, although only when the outdoor RH was substantially lower than the indoor value. After the doors were closed, however, the indoor RH returned to its initial value in less than 2 h. Given the position of the doors (W and S) and of the outdoor-connected heating system vents (NE), these *T* and RH fluctuations were most intense in the west and southwest pews (Fig. 6c)

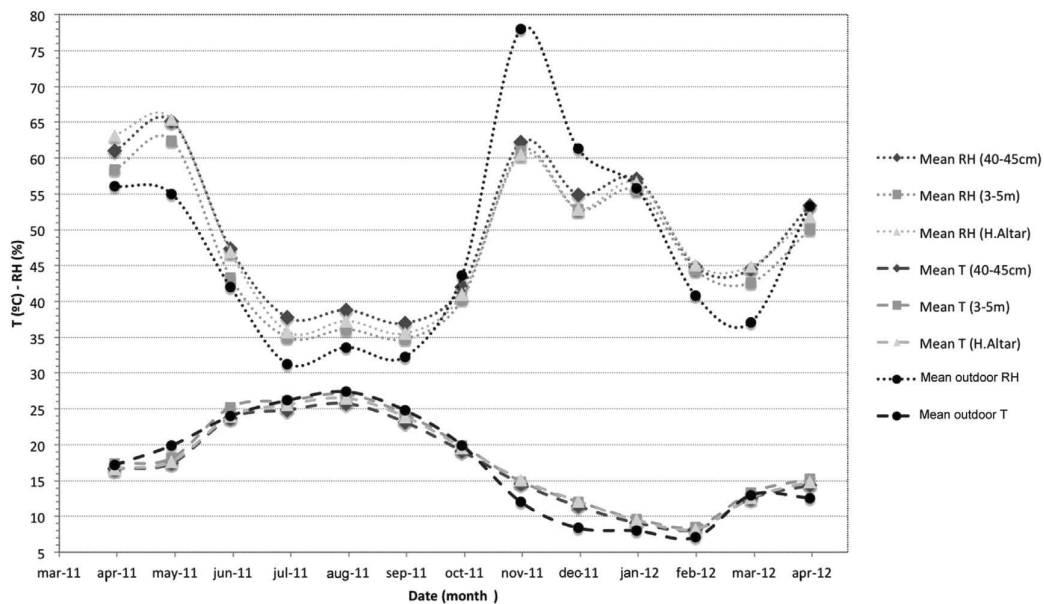


Fig. 4. Variations in mean RH and *T*, outdoors and in three indoor areas (nave at heights of 40 cm and 3–5 m, and the high altar) during the 13-month monitoring period.

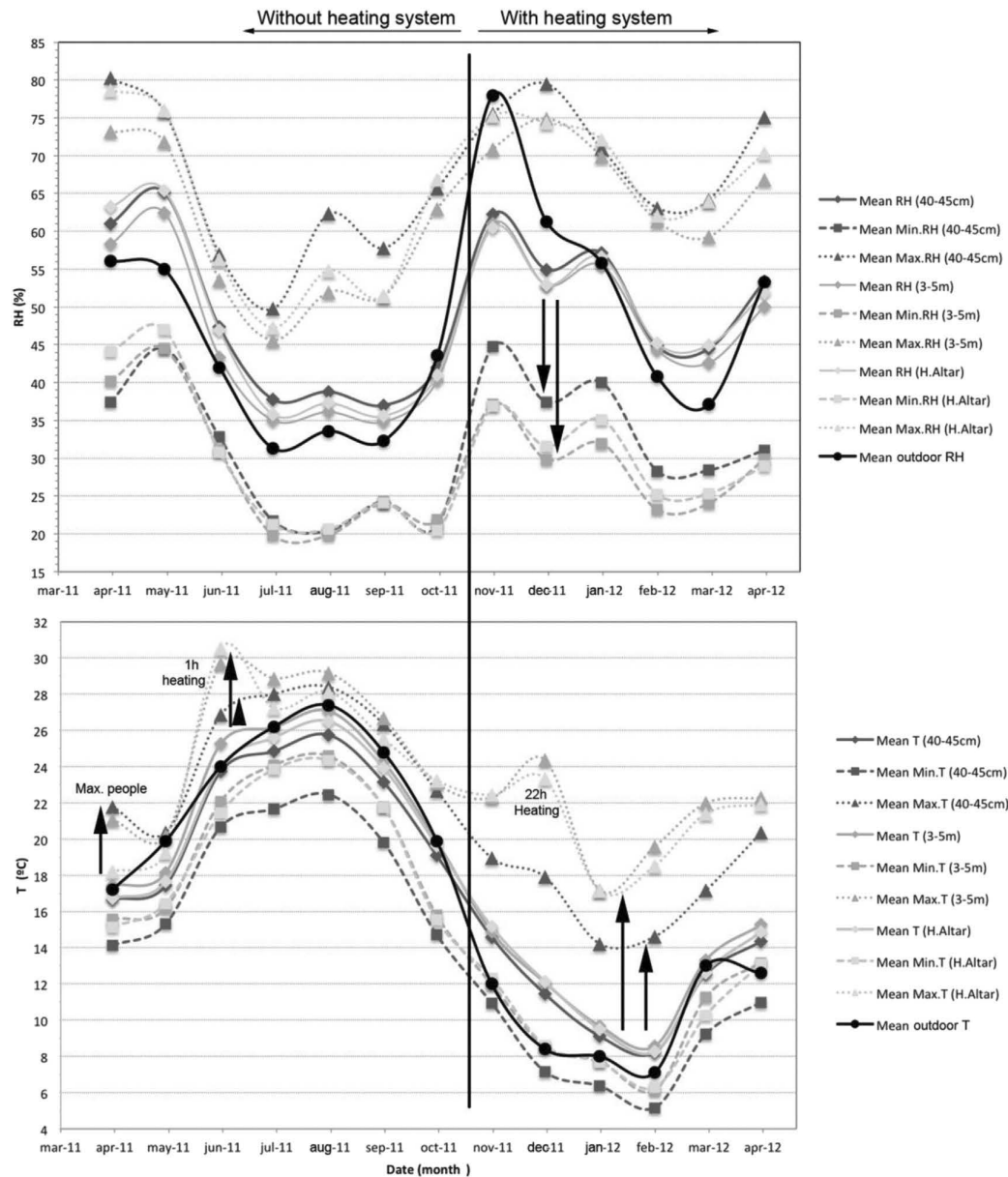


Fig. 5. Variation in RH (a) and T (b): mean maximum, mean and mean minimum values in the three indoor areas monitored for 13 months.

and the upper northeast zone (Fig. 6b1). These were also the areas with the highest T and lowest RH in this first 7-month period (SW and W = 24–31 °C and 38–16% and NE = 20–29 °C and 23–18%), whose values concurred with the conditions prevailing outside the church.

In the spring, the RH fluctuated from 50% (warm, dry outdoor weather) and 70% (rainy weather), although values lying above and below this range were recorded in the areas affected by draughts (Fig. 6b1 and c1). In the summer, the RH varied from 30 to 45%, dipping to below 20% in the upper nave (3–5 m off the floor, Fig. 6b2 and d2) and 50% in the pews (40 cm, Fig. 6a2 and c2). Temperatures were around 16–18 °C throughout the spring with occasional 2–7 °C rises in the pews (Fig. 6b1 and d1) and 1–3 °C rises in the upper nave (Fig. 6a1 and c1), due to the presence of people during religious services. The summer T lay

between 20 and 30 °C, with occasional 2–3 °C rises in the pews (Fig. 6a2 and c2) when the congregation was present, and 5–7 °C rises in the upper nave (Fig. 6b2 and d2) on the day the heating was turned on. The AbsHum and DP remained constant at 8.6 g/m³ and 9 °C (8 g/m³ and 8 °C outdoors), respectively, until October. After that month, the T dipped to below 20 °C and the DP and RH began to rise with the rainy season. As the DP was consistently lower than the ambient T , however, no environmental moisture was observed to condense (Fig. 6).

CO₂ concentration inside the church in August and September fluctuated from 400 to 600 ppm, while the mean concentration was 500.3 ppm. When the church was full during religious services (100–150 people/service), these values rose to 900–950 ppm, and sporadically to over 1200 ppm (>300 people/service).

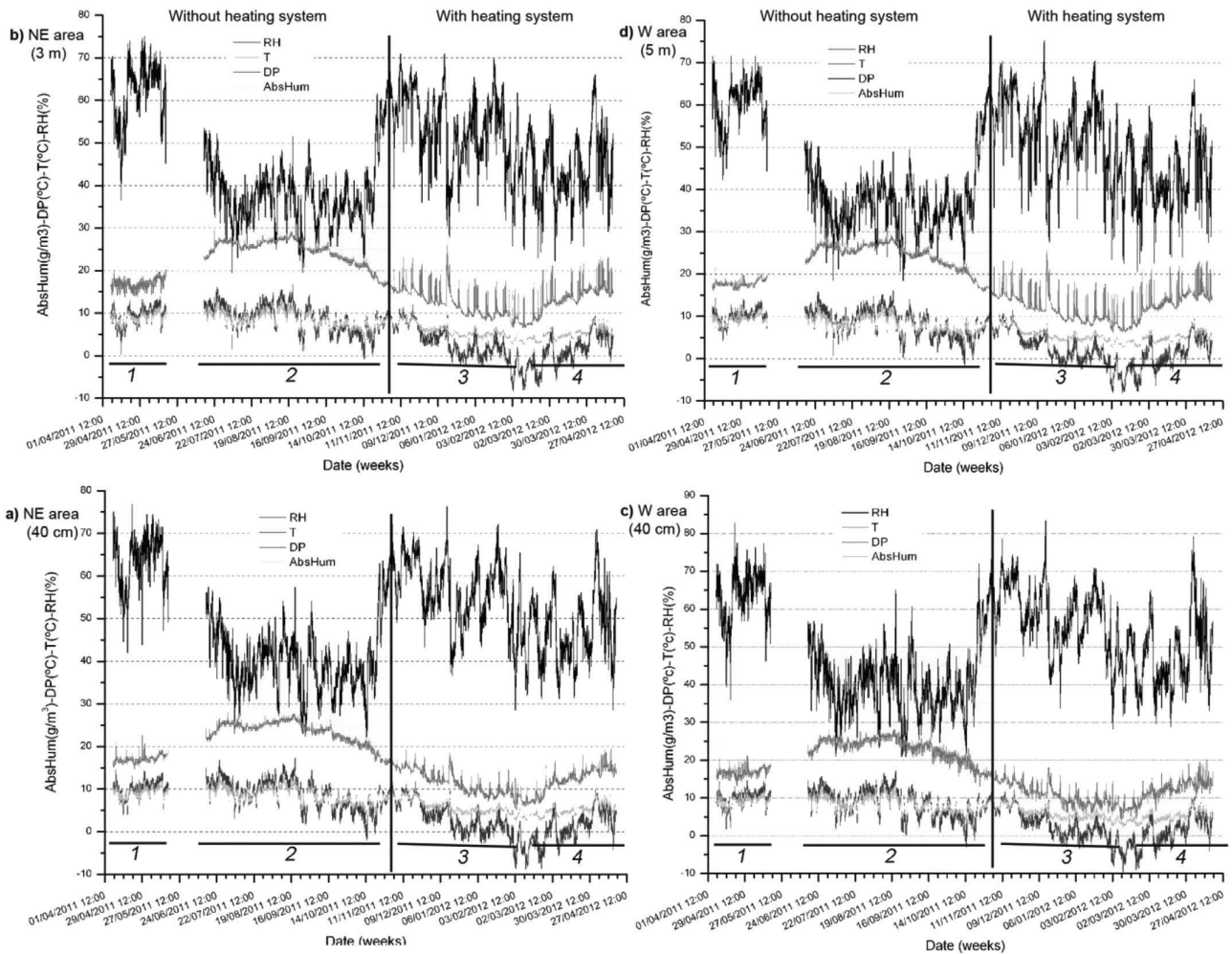


Fig. 6. Variation in environmental conditions (RH, T, DP and AbsHum) at 40 cm and 3–5 m in the NE and W areas of the church.

4.2.2. Indoor environment, November 2011–April 2012

In the second period, the indoor and outdoor mean T and RH followed different patterns of variation (Fig. 5a and b). The indoor mean T (11–12 °C) was somewhat higher and more constant than the outdoor value (10 °C), while the mean outdoor RH (60%) was somewhat greater than the indoor humidity (54%) during the rainy period from October to December 2011. That situation reversed (outdoor - 47% and indoor 50%) from January to April 2012. The indoor mean high T and mean minimum RH curves, in particular the former, differed substantially from the indoor mean T and RH curves (Fig. 5b). The mean high T curves began to deviate away from the mean T curves in November. The T in the upper (3–5 m) nave and high altar deviated much more from the mean than the T in the lower (40 cm) nave.

The mean difference between the mean high T and the mean T during the first period was 3 °C and during the second the gap widened, more in the upper nave and the high altar (7–12 °C) than in the lower nave (3–6 °C). The mean minimum RH values for the lower nave differed similarly (15–17%) from the mean RH throughout the 13 months of the survey (Fig. 5a), but the gaps were significantly wider (20–25%) in the upper nave and the high

altar. The lowest mean high T (12–13 °C) and highest mean minimum RH (45–50%) were found in the lower nave in these 6 months, whereas the highest mean high T (18–26 °C) and lowest mean minimum RH (21–36%) were recorded in the upper nave, primarily in the SW, W and NE parts of the church. The values for the high altar were slightly lower than observed in the upper nave. These anomalies in the mean high T and mean minimum RH were attributed to the use of heating in the winter (November 2011–April 2012).

An anomaly detected in the December data was associated with the operation of the church's heating system for 22 consecutive hours (Fig. 5), which affected both the monthly mean T (1–2 °C higher than normal) and monthly mean high T (6–7 °C higher than normal). The monthly mean and mean minimum RH also declined by 12–15% more than in the other winter months. The upper nave (3–5 m) and the high altar were affected most intensely. In that 22-h period of constant heating, the upper nave RH tumbled 50% in the first 7 h and subsequently stabilised, holding at no lower than 30% for the remaining 15 h. In the lower nave and the high altar, in contrast, the decline was gradual (10–14 and 30%, respectively) throughout the period, and dropped to no lower than 40–45% and

35%, respectively. The T rose steeply during those 22 h, to upward of 25 °C at 3–5 m off the floor, although only by 67 °C in the pews (Table 2). Five hours after the heating was turned off, the RH recovered completely, although the entire heat gain was not lost: T fell by 9–10 °C in the upper nave, 2.5 °C in the lower nave and 4.5 °C in the high altar.

Fig. 5b also shows that while February was the coldest month in and outside the church, the lowest high temperatures (14 °C in the lower nave and 17 °C in the upper nave and in the high altar) were logged in January when the heating was used less frequently.

In this second period, daily church ventilation induced no significant fluctuations in indoor environmental conditions, which were similar to the outdoor conditions. The areas most affected by the ventilation (SW corner and W) exhibited fluctuations of 1–1.5 °C/day (ΔT), compared to the normal 0.5 °C/day. Conversely, the RH not only failed to decline but even rose slightly indoors, for the outdoor RH was greater than or equal to the indoor values on rainy days. From November to January, the RH varied from 40 to 65% in the upper and from 45 to 70% in the lower nave (Fig. 6b3 and d3), and from February to April from 30 to 55% in the upper areas and from 35 to 60% in the pews (Fig. 6b4 and d4). In the upper nave and the high altar, RH fluctuated more widely ($\Delta RH = 20\text{--}40\%$) and swiftly than in the pews ($\Delta RH = 10\text{--}20\%$) and than in the first period (April–October 2011). In the upper area, RH declined to 20–25% and in the lower nave to 30–35% (Figs. 6 and 7). These values were typical of the summer months, although then the declines were more gradual. In the winter, in contrast, with intermittent use of the heating, the decreases were abrupt and entailed very rapid subsequent rises (in just 1–2 h). The environmental T inside the church declined between November and January–February from 17–18 °C to 6–7 °C in the upper nave and from 16–17 to 4–5 °C in the pews. They subsequently turned upward, reaching 15 °C in the upper and 13 °C at in the lower nave in April 2012 (Fig. 6). The heating also induced wide temperature fluctuations, however, particularly in the upper nave (3–5 m), where the T rose by up to 6–9 °C more than normal, although in the pews the rise was only 2–4 °C (Figs. 6 and 7). When the heating was turned off, these T declined rapidly to the natural values in <1 h. The DP declined from 12 to –9 °C in February and then rose to 5–6 °C in April (mean DP = 2.1 °C), while the AbsHum was more constant, with a mean of 5.6 g/m³. No condensation was observed in the inside environment or on wall surfaces at any time.

The CO₂ concentration in the months of December 2011 and January 2012 scarcely varied with respect to the preceding period, ranging from 450 to 550 ppm, with a mean of 487.2 ppm. With a full congregation (on 25 December for instance; >200 people/service), the concentration fluctuated from 900 to 1000 ppm, while with fewer people present (± 50 people/service), CO₂ concentration declined to 600–750 ppm. Both readings were taken with the heating on. When the heating was on in the absence of people (22 h), the concentration ranged from 450 to 570 ppm.

Table 2

RH losses and T gains in the three areas of the church monitored, under different conditions in the month of December, during periods of time ranging from 2.5 to 22 h.

	RH fall			T rise		
	40 cm	3–5 m	High altar	40 cm	3–5 m	High altar
No heating, no people (2.5 h)	(–) 4–5%	(–) 5–6%	(–) 4–5%	1 °C	0 °C	0 °C
Heating, no people (2.5 h)	10–15%	40%	30%	2 °C	6–7 °C	5 °C
Heating, no people (22 h)	10–20%	50%	30%	6–7 °C	12–15 °C	10 °C
Heating, few people (2.5 h)	5(a)–10(b)%	25–35%	20–25%	2–4 °C	6–8 °C	4–5 °C
Heating, many people (2.5 h)	7(a)–18(b)%	20–30%	10–15%	5–7 °C	6–9 °C	4–5 °C

(December 2011).

(a) – area peripheral to emitting source.

(b) – emitting source.

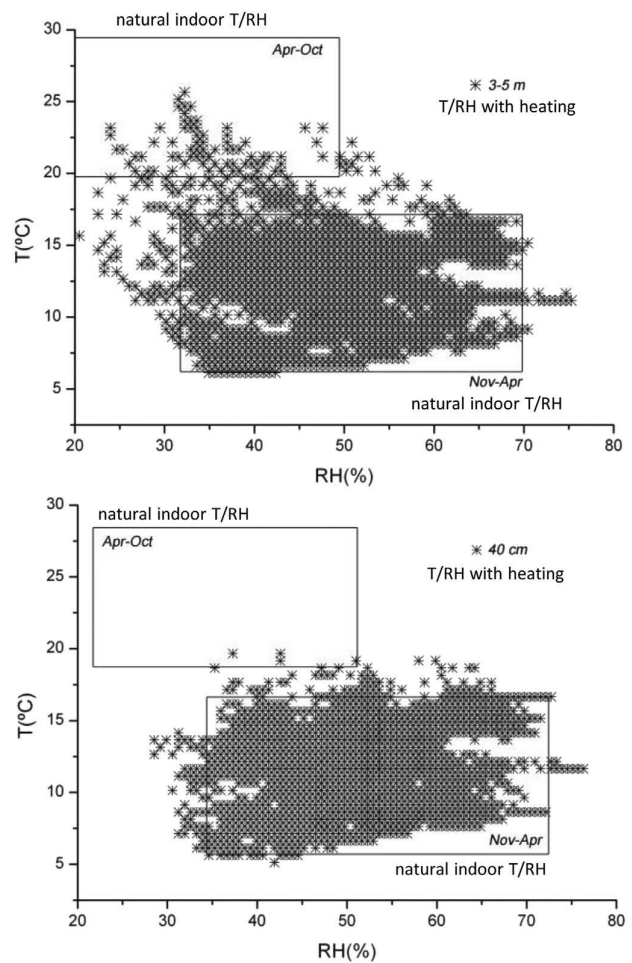


Fig. 7. Daily variations in RH and T at 40 cm and 3–5 m in the heated church (November 2011–April 2012) and comparison to the variations in the unheated church (April–October 2011).

5. Discussion

The indoor environment in San Juan Bautista Church at Talamanca de Jarama, Madrid, Spain, is heavily impacted by the outdoor climate (Fig. 5) and the thermal-hygrometric dynamics in its perimeter walls [30,34]. In-wall moisture and temperature conditions depend directly on the constituent materials and outdoor weather conditions, solar radiation and rain being the two factors that induce the widest fluctuations [34]. In this indoor environment, the natural dynamics cause the

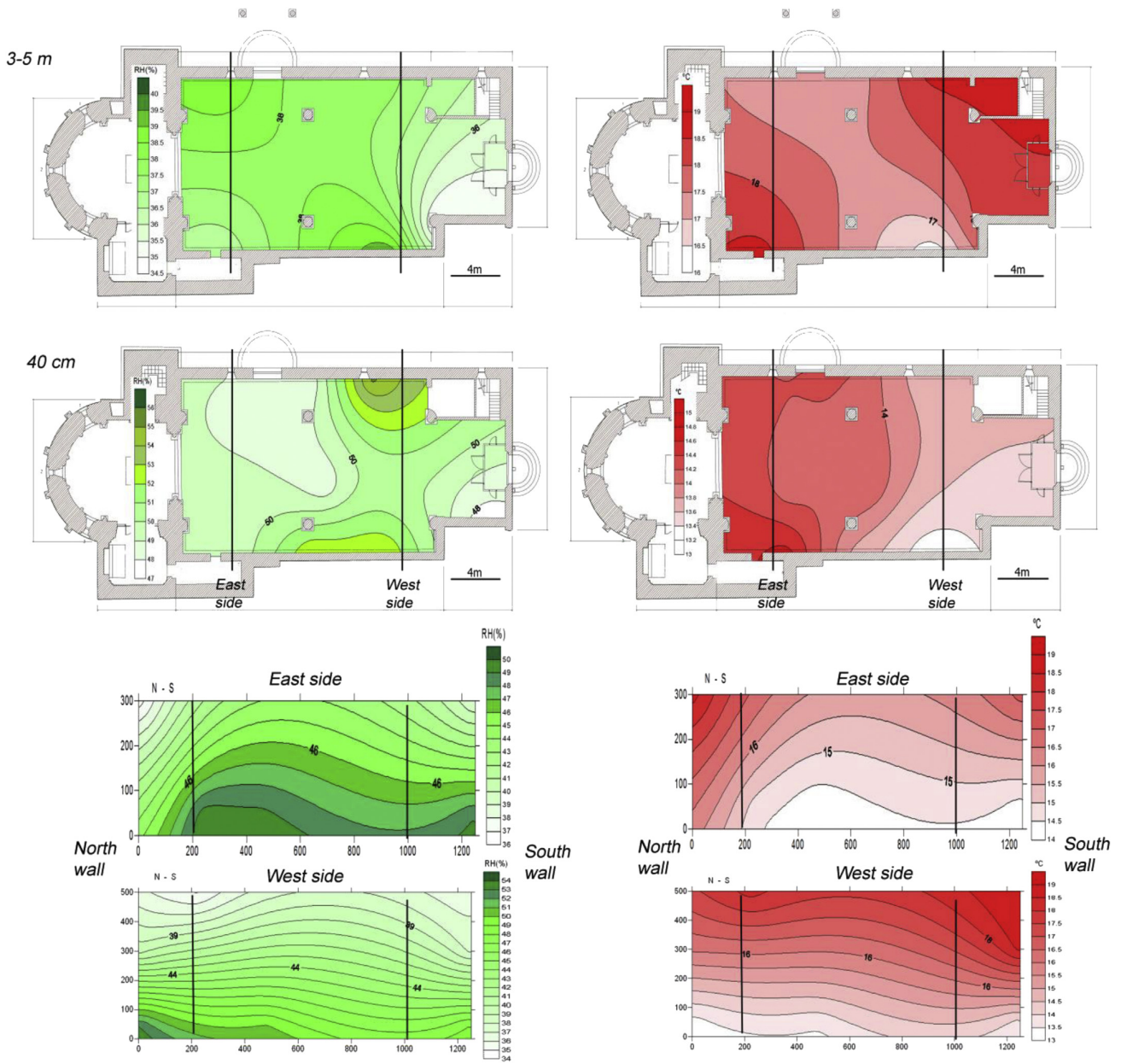


Fig. 8. Plan view at heights of 3–5 m and 40 cm and cross-section (E and W areas) of RH and T distributions in the heated church with no congregation: 2 December 2011.

temperature and relative humidity to stratify obliquely, from the (colder and more damp) N wall to the (warmer and dryer) S wall, and from the chevet (NE and E areas), with a more stable environment, to the rear of the church (SW and W areas) where the conditions are less stable. This can be attributed to the effect of the moisture (rainwater filtration and capillary moisture) in the walls of the main body to a height of 1.5 m, rainwater filtrations along the entire north wall and intense evaporation in the south wall. No biodeterioration was detected in these areas.

This environment is altered in different ways and intensities by natural ventilation, heating and the presence of people.

Church ventilation, the result of its doors being open and the direct outdoor connection across the convection vents, generates

fluctuations of some intensity when the differences between the indoor and outdoor conditions are substantial (high outdoor T and low outdoor RH) (Fig. 6). This occurs in the spring, for in the summer months the differences are smaller. The areas most intensely ventilated are the upper NE corner and the lower SW and W areas of the church. These fluctuations condition the dynamics of the natural indoor environment slightly in the spring, possibly destabilising the RH in the lower nave. The RH values are related to wet-dry cycles, salt dissolution-crystallisation-rehydration and plaster blistering at the base of the perimetric walls. Gypsum efflorescence and plaster blistering appear primarily in spring and summer, when the moisture in the walls declines under ventilation and the drying effect of the outdoor climate (solar radiation [34]).

The heating system destabilises the indoor conditions substantially for at least half of the year, inducing wide T and RH fluctuations (Figs. 5–7, Table 2). The areas primarily affected are the upper nave (3–5 m) and the high altar, where RH may tumble by over 40% of the initial value and T may rise by up to 9 °C while the heating is on (1–2 h). The conditions in the pews are less altered, with T increases of up to 4 °C and declines of no more than 20% initial RH. The heating also alters the indoor T and RH stratification, which becomes completely horizontal. The centre-west part of the church is impacted most intensely, with the highest RH and lowest T recorded in the lower nave, especially in the vicinity of the N wall, and the lowest RH and highest T in the upper SW and W nave (Fig. 8). After the heating is turned off, its cooling feature enables the T and RH to revert swiftly (25 min) to the initial values [30]. This system does not enhance human comfort at 40 cm (pews), for at that height the T rises to about 12–13 °C, from an initial T of 10–11 °C, and the RH barely varies (45–50%). These perceptions were confirmed by persons attending the religious services. The T only climbs to 15–17 °C, improving thermal comfort slightly, when the church is full (250–300 people/service). That is nonetheless still lower than the minimum operative temperature of 19 °C suggested for wintertime heating (~1.0 clo) in Category III buildings comparable to churches, and when metabolic activity is scant (1.2 met) [35]. At heights of over 3–5 m, where people are unaffected and conditions are governed by the heating system, the T rises to over 20 °C and the RH may decline to 25%, possibly compromising the conservation of the masonry and its timber coffered ceiling [30].

Ventilation and heating are not the only factors that induce fluctuations in the church interiors: the presence of a large congregation has the same effect. Clusters of people radiate heat and humidity, dispersing the T and concentrating the RH around them and affecting the entire indoor area. This effect on the indoor environment is substantial but sporadic and only present when the church is full (>300 peoples/service; confirmation, Christmas, Easter and local holidays).

In the first period (April–October 2011), the human impact was detected primarily in the pews (Fig. 6a and c) and sporadically in the choir (Fig. 6d) in the form of rises in the indoor T and RH (Fig. 9).

In the area most densely occupied, the T climbs by up to 7 °C (full church), but by only 2–3 °C in the peripheral areas with fewer people, the upper areas (3–5 m off the floor) and the high altar. Conversely, the RH tends to concentrate more in the periphery, the upper areas and the high altar. Close to the human cluster, then, T rises substantially but RH by only 1–10% over the initial values. The latter increases more steeply (5–15%) in the remaining parts of the church, where T slopes more moderately upward. These are the effects of human metabolism. The water vapour emitted in these processes is taken up into the environmental RH, without inducing condensation in the environment or on the masonry walls or other surfaces, however. Such environmental conditions are not conducive to condensation in the atmosphere or on the masonry walls or other surfaces. The slanted stratification of the indoor temperature and relative humidity becomes horizontally and vertically concentric around the congregation, although close to the walls stratification is vertical due to the intensity of the effect of their thermal-hygrometric dynamics (Fig. 9).

The presence of people appears to be beneficial, especially when the heating is on in winter (second period, November 2011–April 2012). Table 2 shows that with the heating on, the RH and T are altered less in the pews than in the rest of the building. The presence of people when the church is heated tends to counter the steep declines in RH in the upper nave and the high altar, and depending on the number of people and where in the lower area of the nave they cluster, they may mitigate RH declines in such low areas to a greater or lesser degree (Table 2). As in the period discussed above, this is attributable to human metabolism. Where the congregation clusters, the humidity captured for respiration is offset by the emission of water vapour. Consequently, the decline in RH should be attributed more directly to the heating (Table 2(b), Fig. 10). Outside the area of human influence, the humidity generated by the water vapour emitted by respiration and transpiration concentrates, tapering the heating-induced decline in RH (Table 2(a), Fig. 10). At the same time, the presence of people may raise the environmental T in the lower nave (2–5 °C) more effectively than the heating system (Table 2, Fig. 10). The presence or absence of people has a scant effect on T in the upper nave and on

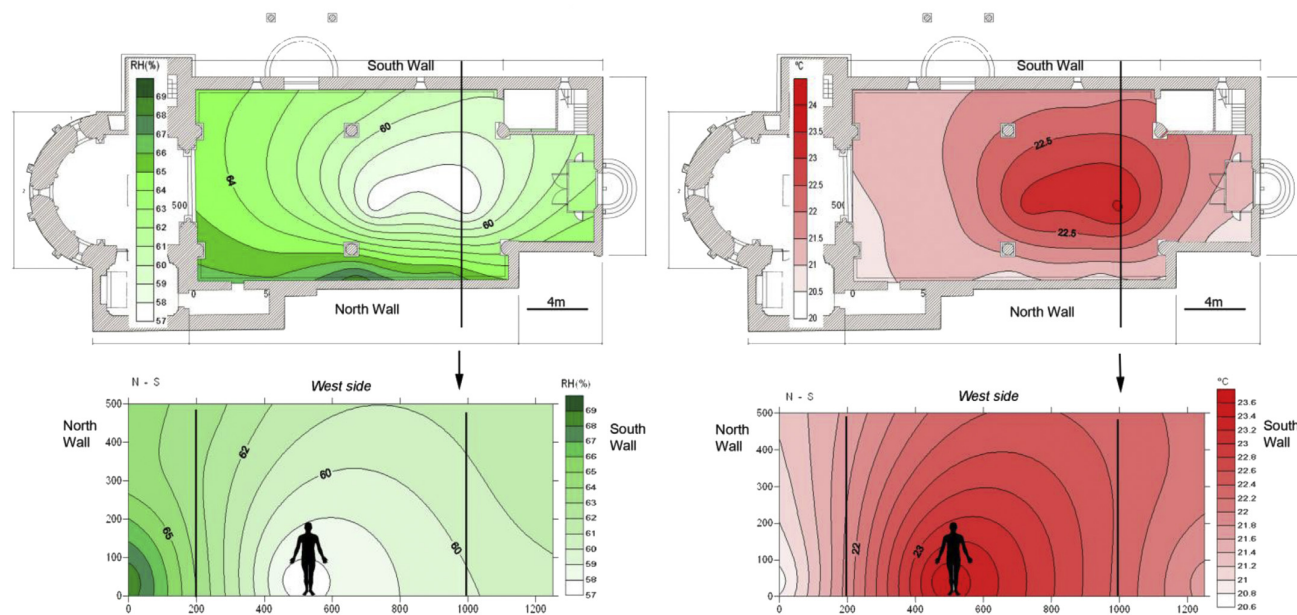


Fig. 9. Plan view at a height of 40 cm and cross-section (W area) of RH and T distributions in the unheated church with a full congregation: confirmation, 9 April 2011.

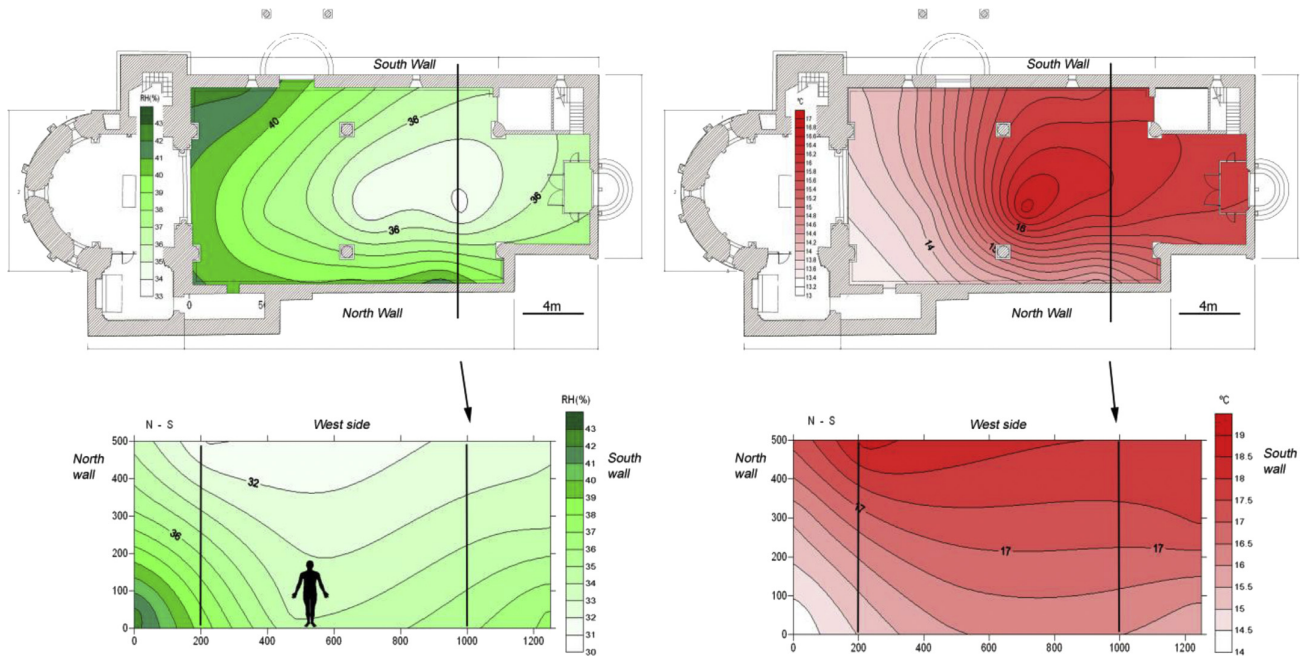


Fig. 10. Plan view at a height of 40 cm and cross-section (W area) of RH and T distributions in the heated church with a full congregation: Christmas, 25 December 2011.

the high altar; rather, the heating governs the *T* fluctuations in those areas. The horizontal stratification of environmental conditions, particularly RH, during heating is barely altered in the presence of a full congregation (200–300 people/service; Fig. 10).

High RH and the steep fluctuations to which it may be subject make it a more critical parameter from the standpoints of heritage conservation and human comfort. Some authors [1,4,7,12,28] therefore suggest that RH should be held as stable as possible year round. While the RH values observed were not high (50%) in the present case study, they did occasionally rise to 75% during the rainy spring and autumn periods and as a result of the moisture in the walls of the nave. Low RH (20–35%) values are common, however, both during the summer (warm and dry) and when the heating is on in the winter. They fluctuate widely with the natural seasons or sporadic inducements. The RH declines gradually in the early summer (20–30%) and returns to values of 60–70% in the autumn. Where induced, however, the downturn is abrupt (25–40%) and returns to the initial values shortly after the heating is turned off (45–60%). According to the U.S. Environment Protection Agency (EPA), the optimal RH ranges from 30 to 50%; according to Künzle [36], from 50 to 80%; and according to Mecklemburgo et al. [37] and Schellen and Schijndel [38], from 40–45 to 70–75%. Lower values cause respiratory problems as well as eye dryness and irritation (the dryer the environment, the greater the problems: RH <20% [35]) and physical and mechanical damage to masonry and works of art (RH < 40–50%), while higher values (RH > 70–80%) favour the appearance of insects, mould or rot [38]. The lack of high indoor RH, throughout the year explains the lack of condensation in the air or on church surfaces and hence the absence of biodeterioration. Low RH and its steep natural and induced fluctuations may generate internal stress on the surface of certain materials such as timber and plaster, due to iterated wet-dry cycles that govern their expansion and contraction [4,10,27,36–40], in turn causing cracking, fissure(s), blistering and detachment. Such types of decay and deterioration are present in the lower nave up to a height of 1.5 m and on the high altar up to 0.5 m. The materials affected in the

main body are the gypsum plastering and on the high altar the dolostone and the masonry mortars. The polychrome plaster and timber sculptures show no signs of damage, as they lie beyond the area of influence of the rainwater filtrations and capillary moisture. The plaster and the timber coffering on the ceilings in the upper nave may be affected by drying cycles, primarily the cycles induced by the wintertime heating, for the low RH values induced by the heating concentrate in the upper areas of the church [30]. The time lag in material drying rates, attributable to their different heat capacities and the seasonality and sporadic nature of winter heating, leads to temporary insulation that in turn minimises decay [30,34]. Although no significant damage was detected in this study, timber swelling and contraction should be monitored to prevent the appearance of cracks.

The range of RH variation (30–70%) observed may induce the saline solution mobility and salt precipitation on the surfaces of the indoor walls subject to intense moisture [14,15,27,41,42], since the RH at the base of the nave is altered less by the heating than by the church's natural dynamics and the effect of its construction materials. The presence of efflorescence (Ca sulphates; gypsum) is attributable primarily to the natural variations in the indoor environment, spring time ventilation and the presence of certain materials such as gypsum and cement mortars wall covering, and, and to a lesser extent, the use of heating. On the contrary, as the RH on the high altar is altered by both the heating and natural dynamics, the former may accentuate the presence of efflorescence (Ca-Mg sulphates; epsomite and hexahydrate) at the base of the walls.

CO₂ concentration is another indicator of indoor environmental conditions a building, and not only denotes the air quality [12,16,25,35,43,44]. It also induces surface dissolution that may affect alkaline materials such as plaster, stone and paint [16,17]. Concentrations of 400–600 ppm were the values most commonly recorded in the empty church in the two monitoring periods, with and without heating. These values, which denote average indoor air quality (Category II [35,44]), are an indication of that heating system combustion is satisfactory. In the presence of a congregation,

however, the CO₂ concentration rose to 600–1000 ppm, which is tantamount to moderate indoor air quality (Category III [35,44]). Values of over 1000 ppm were reached when the church was full (>300 people/service) lowering indoor air quality to Category IV [35,44]. Such extreme values, recorded only occasionally, generate a stuffy atmosphere and possible discomfort in the form of odours, headaches and minor respiratory problems [35,43,44]. The highest CO₂ levels were detected in the summer time (August–September 2011) when human presence was most intense during services. In that season, it took from 1 to 3 h for the indoor CO₂ concentration to rise (+450–550 ppm/100–150 people or + 650–750 ppm/300 people or over) and from 2 to 4 h to return to normal values (400–600 ppm). In other words, the effective ventilation rate [44] was 4.3 to 6, although it rose to 12.7 when CO₂ concentration was >1200 ppm. In the winter (December 2011–January 2012) in contrast, it only took around 30 min for the CO₂ concentration to rise (+200–250 ppm/~50 people or + 450–500 ppm/200–250 people), and up to 6 h to return to the normal 450–550 ppm. In this case, the effective ventilation rate [44] was less, 1.7–4. The rise in CO₂ inside the church is the direct result of human metabolism and the building's scant ventilation during religious services, particularly in the winter when natural ventilation was less effective.

The absence of surface dissolution in any of the church's architectural or artistic element can be attributed to RH levels that remain consistently below the threshold (>80%) needed to induce surface condensation and to CO₂ concentrations that only very occasionally climb to the >750 ppm required to acidify water vapour (pH ~ 5.6) [12,16,17,45]. These findings are very important for the indoor heritage conservation.

6. Conclusions

- The natural indoor environment in this church is subject to wide daily and seasonal differences in the outdoor climate and the moisture in the nave walls. The indoor mean RH is not high (~50%).
- The natural factors that alter this indoor environment are aggravated by the disturbance induced by daily ventilation, heating in the winter (November–April) and the presence of people.
- Daily ventilation (10 h) to reduce the damp at the base of the walls induces minor fluctuations, primarily in the RH in the lower nave. Such fluctuations are observed in spring essentially, when the difference between the indoor and outdoor conditions is greatest.
- Ventilation in the spring and the effect of the outdoor climate govern the decay and deterioration detected at the bottom of the indoor walls (drying processes that lead to gypsum efflorescence and plaster blistering and detachment).
- Heating in the church in the winter induces steep and abrupt changes in the indoor environment that primarily affect the upper nave and the high altar. In contrast, these fluctuations are less intense and scantily significant in the pews.
- Heating mainly affects RH, lowering its value temporarily and intermittently to below 25%. While these values are also reached in the summer due to outdoor conditions, the declines are more stable and more gently sloped. The result is that, primarily when the heating is on in the winter, the scant humidity may cause minor problems for certain people and deterioration of the timber in the coffered ceiling as well as the plaster (drying shrinkage that induces surface cracking) in the upper nave and on the carved dolostone ashlar (epsomite and hexahydrate efflorescences) of the high altar. No severe damage is caused in either material because of the short duration and scant iteration of the fluctuations (1–2 h), given the sporadic use of the church.

- The presence of people inside the church affects its natural and induced environments. Human metabolism radiates heat and humidity, which are taken up into the church atmosphere. The increase in *T* is dispersed radially as it flows away from the source, while RH rises.
- The presence of a large congregation tends to attenuate the steep heating-induced declines in RH, particularly beyond the influence of the human source of humidity, and to enhance thermal comfort within the cluster of people, where the warm air from the heating and the heat generated by the human body reinforce one another.
- The indoor levels of CO₂ are due to human metabolism, not to the heating system. The highest levels (>1000 ppm) are recorded in the summer when the church has a larger congregation, but these concentrations entail no risk either for human health or the indoor heritage. Human health is unaffected due to the brevity of religious services and because daily ventilation is sufficient. Nor do these levels generate surface dissolution that might affect the indoor heritage because the RH in that season is low and high levels of CO₂ are reached only sporadically.

The major recommendation for conserving this church's indoor artistic and architectural heritage while affording greater human comfort is to solve the moisture problems in its walls. That would contribute to stabilising the indoor RH. Care should be exercised as the church is ventilated daily, avoiding steep contrasts with the outdoor conditions, for such precautions would narrow the wide fluctuations in RH in certain areas of the church and thereby retard the decay and deterioration of its surface materials. The heating system is ageing and scantily effective (Spanish and European standard UNE-EN 15759-1), from the standpoints the asset conservation. It should either be replaced or its use restrained, controlling ventilation in the upper areas of the church and making certain changes in the facility, such as: a) disabling the vent connection to the outdoors to prevent cold damp air from entering the church when the heating is off (severe disturbance); b) repositioning the vents at lower wall heights and redirecting them so the warm air flows out closer to the floor, to enhance congregation comfort and minimise disturbance; and c) lowering the pre-heat *T* of the air flow emitted by the system (severe disturbance).

Acknowledgements

This study was funded under projects CGL2010-19554 and CGL2011-27902 and forms part of the GEOMATERIALES (S2009/MAT-1629) research programme. The authors are members of the Complutense University of Madrid's Research Group: "Alteración y Conservación de los Materiales Pétreos del Patrimonio" (ref. 921349). Thanks are owed to the Archbishopric of Alcalá de Henares, Madrid, and all the persons associated with the church in Talamanca for their assistance throughout this study. Part of the research was supported by a PICATA pre-doctoral fellowship awarded by the Moncloa Campus of International Excellence (UPM-UCM, CSIC) and the JAE-PreDoc fellowship/European Social Fund FSE 2007–2013 Adaptability and Employment programs. Manuscript edited by Margaret Clark, professional translator and English language science editor.

References

- [1] Camuffo D. Microclimate for cultural heritage. Developments in atmospheric science, vol. 23. Amsterdam Elsevier; 1998. p. 415.
- [2] Camuffo D. The friendly heating project and the conservation of the cultural heritage preserved in Churches. In: Kilian R, Vyhliđal T, Broström T, editors. Developments in climate control of historic buildings. Stuttgart: Fraunhofer IRB Verlag; 2011. p. 7–12.

- [3] Olesen BW. International standards for the indoor environment. *Indoor Air* 2004;14(7):18–26.
- [4] Bratasz L, Kozłowski R. The CEN TC346 draft standard on heating historic churches: minimizing disturbance to the indoor climate. In: *Klimagestaltung im Spannungsfeld zwischen Kulturgutschutz und Nutzerwünschen*, Tagungsblatt des 1. Konservierungswissenschaftlichen Kolloquiums, Berlin; 2007. p. 24–31.
- [5] Bernardi A. Microclimate inside cultural heritage buildings. Ed il Prato, Padova; 2008. p. 171.
- [6] Camuffo D, Pagan E, Bernardi A, Becherini F. The impact of heating, lighting and people in re-using historical buildings: a case study. *J Cult Herit* 2004;5: 409–16.
- [7] Camuffo D, Pagan E, Rissanen S, Bratasz L, Kozłowski R, Camuffo M, et al. An advanced church heating system favorable to artworks: a contribution to European standardization. *J Cult Herit* 2010;11(2):205–19.
- [8] Balocco C. Daily natural heat convection in a historical hall. *J Cult Herit* 2007;8:370–6.
- [9] Camuffo D, Pagan E, Schellen HL, Limpens-Neilen D, Kozłowski R, Bratasz L, et al. Church heating and preservation of the cultural heritage: a practical guide to the pros and cons of various heating systems. In: *Il riscaldamento nelle chiese e la conservazione dei beni culturali: guida all'analisi dei pro e dei contro dei vari sistemi di riscaldamento*. Milano: Electa Mondadori; 2007. p. 240.
- [10] Schelle HL. Heating monumental churches-indoor climate and preservation of cultural heritage [Ph.D. thesis]. The Netherlands: Technical University of Eindhoven; 2002. p. 228.
- [11] Kramer R, Van Schijndel J, Schellen H. Inverse modeling of simplified hygrothermal building models to predict and characterize indoor climates. *Build Environ* 2013;68:87–99.
- [12] Camuffo D. Microclimate for cultural heritage. Conservation, restoration and maintenance of indoor and outdoor monuments. 2nd ed. Amsterdam: Elsevier Science; 2014. p. 519.
- [13] Price C. Predicting environmental conditions to minimise salt damage at the Tower of London: a comparison of two approaches. *Environ Geol* 2007;52(2): 369–74.
- [14] López-Arce P, Fort R, Gómez-Heras M, Pérez-Monserrat E, Varas-Muriel MJ. Preservation strategies for avoidance of salt crystallisation in El Paular Monastery cloister, Madrid, Spain. *Environ Earth Sci* 2011;63(7–8):1487–509.
- [15] Lopez-Arce P, García-Guinea J, Benavente D, Tormo L, Doehne E. Deterioration of dolostone by magnesium sulphate salt: an example of incompatible building materials at Bonaval Monastery, Spain. *Constr Build Mater* 2009;23(2):846–55.
- [16] Bencs L, Spolnik Z, Limpens-Neilen D, Schelle HL, Jütte B, Van Grieken R. Comparison of hot-air and low-radiant heat systems on the distribution and transport of gaseous air pollutants in the mountain church of Rocca Pietore from artwork conservation points of view. *J Cult Herit* 2007;8(3):264–71.
- [17] Vuerich E, Malaspina F, Barazutti M, Georgiadis T, Nardino M. Indoor measurements of microclimate variables and ozone in the church of San Vincenzo (Monastery of Bassano Romano-Italy): a pilot study. *Microchem J* 2008;88(2): 218–23.
- [18] Frontczak M, Wargocki P. Literature survey on how different factors influence human comfort in indoor environments. *Build Environ* 2011;46:922–37.
- [19] Humphreys MA, Rijal HB, Nicol JF. Updating the adaptive relation between climate and comfort indoors; new insights and an extended database. *Build Environ* 2013;63:40–55.
- [20] Tabunshchikov Y, Brodatch M. Indoor air climate requirements for Russian and cathedrals. *Indoor Air* 2004;14(7):168–74.
- [21] Kavacic M, Mumovic D, Stevanovic Z, Young A. Analysis of thermal comfort and indoor air quality in a mechanically ventilated theatre. *Energy Build* 2008;40: 1334–43.
- [22] Bichlmair S, Kilian R. Room climate in Linderhof palace. In: Kilian R, Vyhliđal T, Broström T, editors. *Developments in climate control of historic buildings*. Stuttgart: Fraunhofer IRB Verlag; 2011. p. 53–60.
- [23] Camuffo D, Van Grieken R, Busse HJ, Sturaro G, Valentino A, Bernardi A, et al. Environmental monitoring in four European museums. *Atmos Environ* 2001;35:5127–40.
- [24] La Gennusa M, Rizzo G, Scaccianoce C, Nicoletti F. Control of indoor environments in heritage buildings: experimental measurements in an old Italian museum and proposal of a methodology. *J Cult Herit* 2005;6:147–55.
- [25] Larsen PK, Broström T. Climate control in cultural heritage buildings in Denmark. In: Kilian R, Vyhliđal T, Broström T, editors. *Developments in climate control of historic buildings*. Stuttgart: Fraunhofer IRB Verlag; 2011. p. 39–44.
- [26] Rohdin P, Dalewski M, Moshfegh B. Indoor environment and energy use in historic buildings – comparing survey results with measurements and simulations. *Int J Vent* 2012;10(4):371–82.
- [27] Larsen PK. Climate control in Danish churches. In: Padfield T, Borchersen K, editors. *Museum microclimates*. National Museum of Denmark; 2007.
- [28] Schellen HL, Neuhaus E. Conservation heating in a historical building: results from an experimental and simulation study. In: Kilian R, Vyhliđal T, Broström T, editors. *Developments in climate control of historic buildings*. Stuttgart: Fraunhofer IRB Verlag; 2011. p. 21–7.
- [29] UNE-EN 15759-1. Conservation of cultural property, indoor climate, Part 1: guidelines for heating churches, chapels and other places of worship. Madrid, España: AENOR; 2012.
- [30] Varas-Muriel MJ, Martínez-Garrido MI, Fort R. Monitoring the thermal-hygrometric conditions induced by traditional heating systems in a historic Spanish church (12th–16th C.). *Energy Build* 2014;75:119–32.
- [31] Martínez-Garrido MI, Fort R, Varas-Muriel MJ. Analysis of heating systems effectiveness and efficiency in Spanish churches. *Build Res Inf* 2014 [in review].
- [32] Fort R, Álvarez de Buergo M, Pérez-Monserrat E, Gómez-Heras M, Varas-Muriel MJ, Freire DM. Evolution in the use of natural building stone in Madrid, Spain. *Q J Eng Geology Hydrogeology* 2013;46:421–9.
- [33] Fort R, Fernández-Revuelta B, Varas MJ, Álvarez de Buergo M, Taborda M. Influencia de la anisotropía en la durabilidad de las dolomías cretácicas de la Comunidad de Madrid frente a la cristalización de sales. *Mater Construcción* 2008;58:289–90. 161–178.
- [34] Martínez-Garrido MI, Aparicio S, Fort R, Anaya JJ, Izquierdo MAG. Effect of solar radiation and humidity on the inner core of walls in historic buildings. *Constr Build Mater* 2014;51:383–94.
- [35] UNE-EN 15251. Indoor environmental input parameters for design and assessment of energy performance of buildings addressing indoor air quality, thermal environment, lighting and acoustics. Madrid, España: AENOR; 2008.
- [36] Künzle H. *Bauphysikalische Untersuchungen in Unbeheizten und Beheizten Gebäuden alter Bauart*. Fraunhofer-Institut für Bauphysik, no FB-32–Stuttgart. IRB-Verlag; 1991.
- [37] Mecklenburg MF, Tumosa CS, Erhardt D. Structural response of painted wood surfaces to changes in ambient relative humidity. In: *Painted Wood, history and conservation*. The Getty Conservation Institute; 1998. p. 464–83.
- [38] Schellen HL, Van Schijndel JAWM. An overview of experimental and simulation work on indoor climate and control in historic houses and monumental buildings. In: *Contribution to the experts' roundtable on sustainable climate management strategies*. Tenerife, Spain: Getty Conservation Institute; 2007. p. 47.
- [39] Samek L, de Maeyer-Worobiec A, Spolnik Z, Bencs L, Kontozova V, Bratasz L, et al. The impact of electric overhead radiant heating on the indoor environment of historic churches. *J Cult Herit* 2007;8(4):361–9.
- [40] Varas MJ, Álvarez de Buergo M, Pérez-Monserrat E, Fort R. Decay of the restoration render mortar of the church of San Manuel and San Benito, Madrid, Spain: results from optical and electron microscopy. *Mater Charact* 2008;59(11):1531–40.
- [41] Sawdy A, Price C. Salt damage at Cleve Abbey, England. Part I: a comparison of theoretical predictions and practical observations. Part II: seasonal variability of salts distribution and implications for sampling strategies. *J Cult Herit* 2005;6:125–35. 361–367.
- [42] Sawdy A, Heritage A. Evaluating the influence of mixture composition on the kinetics of salt damage in wall paintings using time lapse video imaging with direct data annotation. *Environ Geol* 2007;52:303–15.
- [43] ASHRAE standard 62. Ventilation for acceptable indoor air quality. Atlanta GA: American Society of Heating, Refrigerating and Air Conditioning Engineer USA; 2001.
- [44] UNE-EN 13779. Ventilation for non-residential buildings – performance requirements for ventilation and room-conditioning systems. Madrid, España: AENOR; 2008.
- [45] Bonazza A, Messina P, Sabbioni C, Grossi CM, Brimblecombe P. Mapping the impact of climate change on surface recession of carbonate buildings in Europe. *Sci Total Environ* 2009;407:2039–50.

Short- and Longer-Term Consolidation Effects of Portlandite (CaOH)₂ Nanoparticles in Carbonate Stones

P. López-Arce¹; A. Zornoza-Indart²; L. S. Gomez-Villalba³; and R. Fort⁴

Abstract: The consolidation effects of portlandite (CaOH)₂ nanoparticles have been determined in carbonate stones (dolostone), typically used in historical buildings from Madrid, Spain, just after 20 days consolidation at 20°C under a dry [33% relative humidity (RH)] and a humid environment (75% RH) and after 18 months under room temperature and humidity conditions (20°C ± 5 and 50 ± 10% RH). The improvement of the physical and hydric properties, from short to longer term, of this dolostone is shown through the combination of nondestructive techniques (environmental scanning electron microscopy, spectrophotometry, water absorption under vacuum and capillarity, ultrasonic velocity, and optical surface roughness analyses) together with destructive techniques (mercury intrusion porosimetry and microdrilling resistance measurement) also necessary for a better accuracy determination of pore structure and resistance modifications. Consolidation process under both humid and dry environment gives rise to an improvement of the petrophysical properties of dolostone specimens. However, a humid environment and a higher and larger porosity of the stone favor the consolidation with time, being these conditions necessary to take into account when Ca(OH)₂ nanoparticles are used to consolidate carbonate stones. DOI: 10.1061/(ASCE)MT.1943-5533.0000740. © 2013 American Society of Civil Engineers.

CE Database subject headings: Nanotechnology; Carbonate rocks; Stones; Durability; Spain; Construction materials.

Author keywords: Consolidation; Portlandite nanoparticles [Ca(OH)₂]; Carbonate stones; Durability.

Introduction

Carbonate rocks have been extensively used throughout history as building stones in civil constructions due to their abundance, availability, easy workability, and beauty. However, most of these types of rocks are prone to decay due to intrinsic and extrinsic factors that determine their durability, such as porosity or composition. This makes them susceptible to physical and chemical attack together with the environment in which they are placed, which contributes in a different way to the degradation of buildings and monuments. The durability of building stone is a measure of its ability to resist weathering and so retain its original size, shape, strength, and appearance over an extensive period of time (Bell 1993).

Stone preservation involves the use of chemical treatments that prolong the life of a stone, either by preventing or retarding the progress of stone decay or by restoring the physical integrity of the decayed stone. Calcium hydroxide [Ca(OH)₂] is broadly known from the past for being one of the most compatible products to perform consolidation of calcareous materials, such as stone sculptures, monuments, or wall paintings (Ashurst and Dimes

1990). Relative humidity conditions and pCO₂ have a significant effect on the phase, morphology, habit, and size of CaCO₃ formed during carbonation of lime pastes as well as in their phase evolution (Cizer et al. 2012).

In the search of compatible materials to increase durability of carbonates stones, nanotechnology has become an opportunity to be applied in stone preservation. The nanotechnology and nanomaterials boom have given rise to the development of Ca(OH)₂ nanoparticles to be used as a consolidating product for wall paintings and carbonate materials (Chelazzi et al. 2012), solving some of the drawbacks of conventional Ca(OH)₂, such as the incomplete conversion of calcium hydroxide into calcium carbonate, post treatment chromatic alterations, and the little penetration depth (Daniele et al. 2008). The use of Ca(OH)₂ nanoparticles is funded by the fact that the specific surface area of a solid increases exponentially with the decrease of its volume, giving the nanoparticles a much superior surface area available to react and a better ability to penetrate in a pores net (Sequeira et al. 2006). The use of alcohols as a substitute for water solvent in Ca(OH)₂ treatments also improves the consolidation process (Giorgi et al. 2000) since alcoholic colloidal dispersions of these nanoparticles show a slower rate of agglomeration, reducing the tendency of a white film to form on surfaces to be consolidated, (Hansen et al. 2003) and have better penetration power because of their low surface tension (Baglioni and Giorgi 2006). It is also important to take into account that the precipitation and transformation of calcium carbonate polymorphs strongly depends on the relative humidity (RH) because higher RH (75–90% RH) gives rise to hydrous and nonhydrous calcium carbonate polymorphs, faster carbonation, and larger particles sizes with higher crystallinity (Gomez-Villalba et al. 2011a), compared to lower RH (33–54% RH) that gives rise mainly to portlandite and vaterite, slower carbonation rates, and smaller particle sizes with lower crystallinity (López-Arce et al. 2011).

In terms of durability, the selection of stone for building purposes has conventionally been based on its performance in

¹Researcher, Instituto de Geociencias (CSIC, UCM) c/ José Antonio Novais 2, Madrid 28040, Spain (corresponding author). E-mail: plopezar@geo.ucm.es

²Researcher, Instituto de Geociencias (CSIC, UCM) c/ José Antonio Novais 2, Madrid 28040, Spain.

³Researcher, Instituto de Geociencias (CSIC, UCM) c/ José Antonio Novais 2, Madrid 28040, Spain.

⁴Professor, Instituto de Geociencias (CSIC, UCM) c/ José Antonio Novais 2, Madrid 28040, Spain.

Note. This manuscript was submitted on February 20, 2012; approved on November 21, 2012; published online on November 22, 2012. Discussion period open until April 1, 2014; separate discussions must be submitted for individual papers. This paper is part of the *Journal of Materials in Civil Engineering*, Vol. 25, No. 11, November 1, 2013. © ASCE, ISSN 0899-1561/2013/11-1655-1665/\$25.00.

the past and the results of standard tests (Bell 1993). Previous research works carried out by Dei and Salvadori (2006), Daniele et al. (2008), López-Arce et al. (2010), or L.S. Gomez-Villalba et al. (2011b) have shown the use of different analytical techniques to characterize these nanoparticles and to evaluate the effect on the consolidation of carbonate stones.

Decay of carbonate stones from masonry, sculptures, or decoration artifacts could have different causes, mainly related to salt crystallization, frost-defrost, or mechanic effects related to thermal actions and structural stresses. In the case of salt crystallization and frost-defrost action, water is the main vehicle to start the process of decay. Therefore, the main strategy for increasing durability could be the decreasing of the porosity accessible to water.

The aim of this research is to show the consolidation effects of portlandite (Ca(OH)_2) nanoparticles applied in carbonate stones (dolostone) as a direct preventive treatment, through characterization analyses using a combination of nondestructive techniques (NDT) together with destructive techniques, also necessary for a better accuracy determination of pore structure and resistance modifications. The improvement of the physical and hydric properties, based on the quality improvement of the treated dolostone, has been determined in the laboratory after 20 days of consolidation with these nanoparticles under a dry and a humid environment and after 18 months under room temperature and humidity conditions.

Materials and Methods

Materials and Sample Preparation

The Ca(OH)_2 dispersion used in this study is a commercial product (Nanorestore) developed at the University of Florence (CSGI Consortium) (Dei and Salvadori 2006). It is based on a colloidal suspension of nanoparticles of slaked lime [Ca(OH)_2] dispersed in isopropyl alcohol (5 g/L). The nanoparticles were exposed to 33% and 75% relative humidity (RH) at 20°C for 20 days then left in the laboratory for 18 months under room temperature (RT) and RH conditions (20°C \pm 5 and 50 \pm 10% RH). The room CO_2 concentration can oscillate in the laboratory between 500 and 800 ppm. The equilibrium relative humidity (RHeq) of specific supersaturated salt solutions inside closed desiccators used as climatic chambers was used to keep the humidity constant at 20°C: NaCl (RHeq 75%) to simulate a humid environment and MgCl_2 (RHeq 33%) to simulate a drier environment. Inside the chambers there was no additional CO_2 flux and no air in circulation.

Additionally, [Ca(OH)_2] nanoparticles were applied as a direct preventive treatment to a cream color dolostone of a high open porosity and prone to decay. The specimens came from an ancient quarry (Redueña) where in the past the stone had been extracted to be broadly used in the construction of several historic buildings in Madrid, Spain (Fort et al. 2008). This stone comes from a Cretaceous geologic formation from the north of Madrid. The dolostone specimens of this study have a proportion of calcite around 5–10% and around 95–90% of dolomite, although the percentages of calcite in the quarries can be higher than 10%. This dolostone is characterized by its cream color and its high open porosity. Two dolostone specimens (2.5 \times 2.5 \times 1.5 cm) were impregnated with the Nanorestore product with no dilution drop-by-drop through a capillary tube (1.3 mL), letting the product penetrate from the top surface of the specimens, in two applications within an interval of five days. Then, these were analyzed before and after being placed inside the climatic chambers for 20 days of

consolidation at 33% RH (specimen 33RH-20d) and 75% RH (specimen 75RH-20d). The untreated samples before the exposure to the dry/humid ambient are named 33RH-0d and 75RH-0d, respectively.

A detailed description of the NDT used in their characterization and the results obtained were reported in a previous work López-Arce et al. (2010). These stone specimens were again analyzed 18 months later (specimen 33RH-18m and 75RH-18m) after being exposed to room temperature (RT), RH conditions (20°C \pm 5 and 50 \pm 10% RH) and CO_2 room concentration (between 500 and 800 ppm), using some of the same NDT methods as were previously used combined with some destructive techniques.

Analytical Techniques and Experimental Procedure

The characterization of the [Ca(OH)_2] nanoparticles exposed to 33% and 75% relative humidity (RH) has been studied by environmental scanning electron microscopy (ESEM) and X-ray diffraction (XRD) after 20 days exposure to these RH conditions and as well, after 18 months of exposure under room T and RH conditions. ESEM was performed to study the morphology, size, and distribution of the particles disposed on plastic cups using a Quanta 200 FEI microscope. Digital Micrograph software Gatan Inc. was used to measure the size of the particles on the ESEM images. XRD analyses were performed to determine the mineralogy and crystallinity of the product. XRD patterns were recorded in an X'Pert Pro MPD Panalytical X'Celerator diffractometer. The sensitivity of this diffractometer allows a faster registration of the XRD patterns and the identification of mineral phases with low crystallinity. The 2θ range analyzed was 5–80° with a scan step size of 0.033° with 200.025 s/step in a continuous mode. The working conditions were 45 kV and 40 mA. The mineralogical phases were determined by comparison with the XRD database JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards).

The stone specimens incorporating the consolidating product and exposed at 33% RH and 75% RH were analyzed with several NDT, before and after 20 days and after 18 months treatment, in the following order: spectrophotometry, mobile optical surface roughness (OSR) analyses, propagation of ultrasonic velocity, and determination of water absorption under vacuum and by capillarity at atmospheric pressure. Spectrophotometry was used to measure the chromatic parameters on the surface of the stone specimens by means of a spectrophotometer (MINOLTA CM-700d) using the lab color space or CIELAB. The standard illuminant was D65 and observer 10°, and the measured parameters were L^* , which accounts for luminosity, a^* and b^* coordinates (a^* being the red-green parameter and b^* the blue-yellow), WI for white index and YI for yellow index [measured according to ASTM E313-73 (1993)], and brightness measured according to ISO 2470-2 (1999). The total color difference ΔE^* and the total chroma difference ΔC^* are also provided. OSR analyses were performed on the surface of the specimens to evaluate the change in surface roughness. The equipment used was a contact-free surface profilometer (white light), TRACEiT, Innowep GmbH. The OSR analyses included 3D-topography maps (25 mm²) and some surface roughness profiles (5 mm length, \pm 1 mm height) displaying the average roughness parameters according to the DIN EN ISO 4287 standard (1998): Ra (arithmetic mean of the absolute values of profile deviations from the mean line) and Rz (sum of the vertical distances between the five highest peaks and the five deepest valleys within the sampling length). The cutoff (λ_c) used for calculations is 0.80 mm.

The ultrasonic velocity (V_p or P-wave velocity) was measured to evaluate the decrease in effective porosity and the distribution of

the consolidating product that is related to the durability. P-wave propagation time was measured to a precision of $0.1 \mu\text{s}$ with a PUNDIT CNS Electronics instrument. Standard recommendations were followed according to the Spanish and European standard UNE-EN 14579 [Spanish Association for Standardization and Certification (AENOR) 2005]. The frequency of the transducers used was 1 MHz. Measurements were taken in direct transmission/reception mode, across opposite parallel sides of the cubic specimens in the three spatial directions. Water absorption by capillarity was carried out to study the hydric behavior through the stone using a continuous data-recording ACUASOR. The balance device was linked to a computer that automatically records weight gain in the tested specimen at specified intervals [every $(1/f) \text{ s}^{1/2}$, in the current study $f = 2$]. Water absorption under vacuum was performed to determine the bulk density and open porosity and to quantify the amount of water absorbed by the specimens once they reach saturation, as described in the Spanish and European standard UNE-EN 1936 (AENOR 1999).

Nuclear magnetic resonance (NMR) was measured before and after the 20 days treatment to observe and to quantify the location and distribution of water and consolidating product inside the pores of the stone specimens. It was also used to evaluate the depth of penetration of the consolidating product inside the stone. Magnetic resonance imaging (MRI) was done after the water absorption under vacuum experiments. The samples were covered with parafilm to avoid water evaporation during NMR experiments. MRI experiments were performed using a BIOSPEC BMT 47/40 (Bruker, Ettlingen, Germany) spectrometer, operating at 4.7 T. Magnetic field gradients for imaging in the three orthogonal directions were generated by a 12-cm actively shielded gradient set capable of reaching 200 mT/m. Individual specimens ($2.5 \times 2.5 \times 1.5 \text{ cm}$ sides) were placed in a radio frequency bird-cage coil with an inner diameter of 7 cm. For the MRI experiments, a first global shimming was performed then three scout spin-echo experiments in axial, sagittal, and coronal direction were acquired. T1 and T2 values at nine different region of interest (ROI) and T1 and T2 maps were calculated using ParaVision 3.0.1 package (Bruker, Ettlingen, Germany). The data was then processed to reduce the information by grouping the data with similar values from three areas and from the top to the bottom of the specimens. Then the MRI information is given for three slices in Z axes with a thickness of 0.5-cm height divided in three areas of 2.2 cm^2 . So, we have the MRI data of each specimen from the top to the bottom to observe the deep penetration of the consolidating product and its location and distribution through different areas of the specimen.

The stone specimens were also analyzed through destructive and microdestructive techniques, mercury intrusion porosimetry (MIP), and drilling resistance measurement (DRMS), respectively. To characterize nondestructively the same specimens before and after 20 days and 18 months treatment, using the other techniques mentioned above, several similar fresh samples were used to obtain MIP and microdrilling results before consolidation. These results were then compared with those obtained after 18 months treatment. MIP was applied to assess sample pore structure, i.e., total porosity (P) and pore size distribution (PSD). Readings were taken in pore diameters of $0.005\text{--}400 \mu\text{m}$ under measuring conditions ranging from atmospheric pressure to 60,000 psia (228 MPa) with a Micromeritics Autopore IV 9500 MIP. Drilling resistance measurement (DRMS-Sint Technology) was used to measure the penetration depth of the consolidating product and to determine if this resistance increases in the treated samples. The measurements were done with a hard widia drill bit with 5-mm diameter, and the drilling conditions used in this study were penetration depth,

15 mm (the thickness of the specimen); penetration speed, 10 mm/min; and speed rotation, 400 rpm.

Results and Discussion

Characterization of Nanoparticles

As a result of the respective RH conditioning, several differences in the crystallinity, agglomeration, and mineralogy of the particles are observed. ESEM shows the morphology, size and distribution of the particles and XRD displays the mineralogy and crystallinity of the product. When nanoparticles were exposed to 75% RH, after 20 days needle-like habit of vaterite microcrystals ($1.98\text{--}6 \mu\text{m}$) are observed. The XRD pattern confirms the carbonation process at this RH with the presence of vaterite, calcite, and traces of monohydrocalcite [Fig. 1(a)]. After 18 months, these microparticles ($3\text{--}5 \mu\text{m}$ and $8\text{--}10 \mu\text{m}$) of vaterite and aragonite are associated to calcite ($2.5\text{--}3.5 \mu\text{m}$), which is confirmed by XRD.

The sample exposed to 33% RH after 20 days showed submicron clusters of portlandite with poor crystallinity ($540 \text{ nm}\text{--}5.16 \mu\text{m}$). The XRD pattern [Fig. 1(b)] confirms the portlandite phase and displays a small signal of calcite. However, after 18 months, the carbonation process has not yet been completed, indicating the presence of portlandite and traces of calcite, while the ESEM images only reveal an increase in the particle size of the clusters, reaching values up to $8 \mu\text{m}$.

It seems that the carbonation process is stopped when the samples are consolidated under 33% RH whereas this process keeps going in a longer term when the samples are consolidated under 75% RH [Figs. 1(a and b)]. According to López-Arce et al. (2011) and Gomez-Villalba et al. (2012b) at low humidity conditions the carbonation process is slow, starting with the nucleation of carbonates in short range order (amorphous calcium carbonate, ACC) associated to an amorphization process, which affects both the portlandite and the initial unstable CaCO_3 polymorphs. The excess of alcohol in the solution, decreases the surface tension, the nucleation is accelerated by the fast evaporation of the solvent, giving smaller particles with low crystallinity. However, at high-humidity conditions as described by Gomez-Villalba et al. (2011a), local fluctuations in the water/alcohol ratio significantly affect the precipitation/dissolution of anhydrous and hydrated polymorphs that are reflected in the particle size. Changes in lattice parameters and particle size with time are explained by releasing of residual water, surface tension fluctuations, and improvement in the crystallinity of the particles during carbonation. Lattice defects have been studied on aragonite nano-crystals as a result of the uptake of CO_2 in the lattice and the release of H_2O favoring the polymorphic transformation into calcite (Gomez-Villalba et al. 2012a).

Characterization of Stone Specimens

Spectrophotometry

The results of spectrophotometry measurements are shown in Table 1. Color variations stabilized after 18 months of consolidation, being the differences between the fresh samples and the treated samples after 18 months smaller than the differences between the fresh samples and the samples after 20 days treatment (Table 1). The greatest differences in color variation were found in the 33RH-18m specimen, especially for values of ΔC^* , ΔE^* , and ΔYI . The increase of the chroma difference (ΔC^*) is due to the larger yellowing (ΔYI) effect. In both specimens, brightness decreases after 18 months, with the difference higher in the

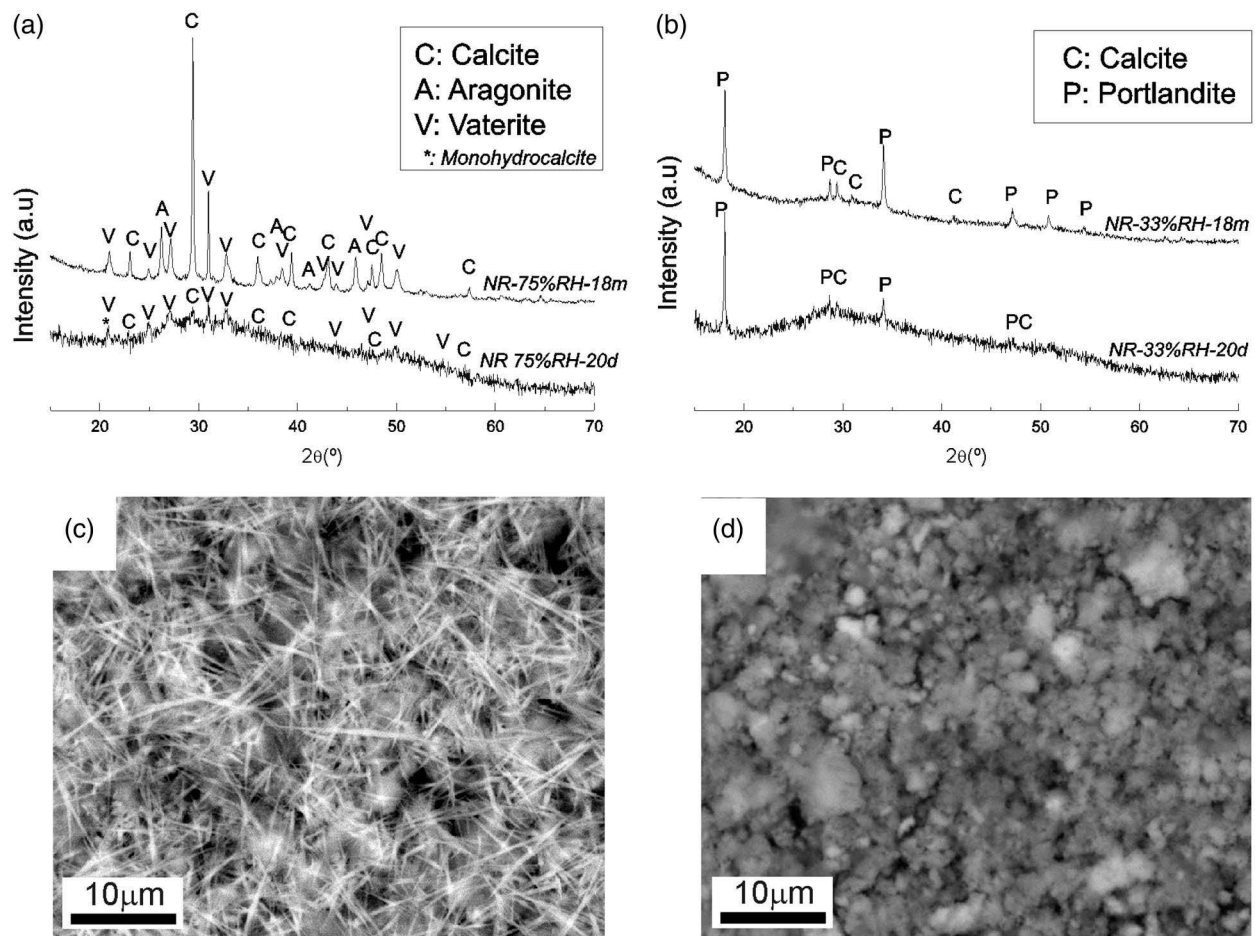


Fig. 1. XRD patterns and ESEM images of nanoparticles (a) XRD after 20 days exposed to 75% RH (NR-75RH-20d) then after 18 months exposed to room T and RH conditions (NR-75RH-18m); (b) XRD after 20 days exposed to 33% RH (NR-33RH-20d) and after 18 months exposed to room T and RH conditions (NR-33RH-18m); (c) ESEM after 20 days exposed to 75% RH and after 18 months exposed to room T and RH conditions; (d) ESEM after 20 days exposed to 33% RH and after 18 months exposed to room T and RH conditions

specimen 33RH-18m. Whereas the white index (WI) decreases in the specimen 75RH-18m (14%), this value increases 99% in specimen 33RH-18m because the consolidating product has not penetrated inside the sample, remaining in the surface and increasing WI due to the white color left by the nanoparticles. WI values have not been included in Table 1 because these were not measured before consolidation or after 20 days. However, to have an idea of WI changes and to be able to compare between both specimens, WI was measured in several fresh dolostone samples, which were very similar to the specimens, and then measured in the specimens after 18 months.

Most of the chromatic parameters decrease after 18 months, reaching much lower values than those obtained after 20 days

Table 1. Color Variation Promoted on Dolostone Specimens after 20 Days (75RH-20d and 33RH-20d) and 18 Months (75RH-18m and 33RH-18m) Treatment with Nanorestore

Specimen	ΔL^*	Δa^*	Δb^*	ΔC^*	ΔE^*	ΔYI
75RH-20d	1.81	-0.65	-1.77	1.89	2.61	-4.57
75RH-18m	1.01	0.05	-0.31	0.31	1.06	-0.75
33RH-20d	1.33	-1.53	-3.99	4.27	4.48	-9.36
33RH-18m	-1.68	-0.25	1.49	1.51	2.26	2.63

Note: a^* = red-green parameter; b^* = blue-yellow parameter; ΔC^* = total chroma difference; ΔE^* = total color difference; L^* = luminosity; YI = yellow index; Δ = increase (+) or decrease (-).

treatment. Regarding the total color difference (ΔE^*), the 75RH-18m specimen has a lower value compared to the 33RH-18m specimen, and this value decreases from 20 days to 18 months. Therefore, in both specimens the consolidating product does not significantly affect the color parameters of the stone after 20 days and even less so after 18 months; this result is based on considering the criteria for compatibility indicators that are available in the literature. When, for example, ΔE^* (total color difference) is less than 3, the risk of incompatibility is 0, and when ΔE^* is between 3 and 5, the risk is 5 (on a 5 to 10 scale) (Benavente et al. 2003; Delgado and Grossi 2007; Grossi et al. 2007). Since ΔE^* is lower than 3 for specimen 75RH and between 3 and 5 for specimen 33RH, the consolidating product does not significantly affect stone color. Similar results were obtained with other similar colloidal solution based on $\text{Ca}(\text{OH})_2$ nanocrystals when the stone specimen was exposed to 75% RH after 28 days in the same conditions (Gomez-Villalba et al. 2011b).

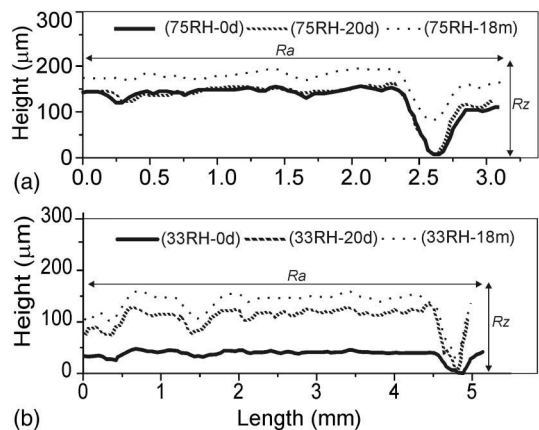
Optical Surface Roughness (OSR)

The results from OSR measurements are shown in Table 2. In specimen 75RH, values of R_a and R_z decrease after 20 days and 18 months. R_z parameter significantly decreases after 18 months, and this may be because the nanoparticles have penetrated through the pore network of the stone. The filling of the pores causes the reduction of their sizes and this gives rise to a shorter distance between the highest and lowest peaks of the roughness profiles

Table 2. Optical Surface Roughness Parameters: Variation Promoted on Dolostone Specimens before Consolidation (75RH-0d and 33RH-0d), after 20 days (75RH-20d and 33RH-20d) and 18 months (75RH-18m and 33RH-18m) Treatment with Nanorestore

Specimen	75RH-0d	75RH-20d	75RH-18m	33RH-0d	33RH-20d	33RH-18m
Ra (μm)	7.95 ± 2.08	7.89 ± 2.07	7.32 ± 2.10	6.61 ± 1.63	6.64 ± 1.76	6.76 ± 1.67
Δ Ra (%)	—	-0.86	-12.45	—	-2	2.16
Rz (μm)	32.24 ± 7.74	31.98 ± 7.54	28.85 ± 7.66	28.17 ± 6.30	28.47 ± 6.68	28.03 ± 6.10
Δ Rz (%)	—	-0.25	-15.62	—	-0.3	0.27

Note: Ra = arithmetic mean of the absolute values of profile deviations from the mean line; Rz = sum of the vertical distances between the five highest peaks and the five deepest valleys within the sampling length; Δ = increase (+) or decrease (-).

**Fig. 2.** OSR profiles before and after 20 days and 18 months consolidation at (a) 75% RH (75RH-0d, 75RH-20d, and 75RH-18m, respectively); (b) 33% RH (33RH-0d, 33RH-20d, and 33RH-18m, respectively)

(Fig. 2). The decrease in Rz value could also be explained by changes and transformations of the vaterite polymorph, increasing the density of the consolidating product during its transformation into calcite.

On other hand, in specimen 33RH, the roughness parameters increase slightly (Table 2). This may be because in a reduced humidity and drier environment the $\text{Ca}(\text{OH})_2$ nanoparticles dispersed in alcohol evaporate more quickly and tend to agglomerate without penetrating the pores (with smaller size than specimen 75RH), thus covering the surface of the specimens and giving rise to longer distances between the highest and lowest peaks of roughness profiles. This increases the Rz parameter [Fig. 2(a)]. In a previous detailed work (López-Arce et al. 2010) on surface roughness studied on these specimens, it has been shown that in this specimen, the nanoparticles have slightly modified the Rz roughness parameter. However, Ra parameter significantly decreases as a result of a deposition layer (approximately 45- μm thick) of nanoparticles, which gives rise to a smoother

surface on the stone. The change on Rz parameter is greater in the specimen after 20 days, since after 18 months it decreases slightly, whereas Ra keeps increasing. Even though the transformations of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ nanoparticles on calcium carbonate polymorphs are less important in this latter specimen, these produce a greater increase in Ra parameter with time as compared to the other specimen [Fig. 2(b)]. This is mainly due to the pore size and the pore size distribution as it can be observed in the following sections.

Measurement of Ultrasonic Velocity

The results of ultrasonic velocity (UV) (V_p or P-wave velocity) of the specimens are shown in Table 3. In both specimens there is an increase in UV, but this increase is greater in specimen 75RH as compared to 33RH, in which UV values after 18 months remain almost the same as before consolidation. In the former specimen, after 20 days of consolidation, there is a significant increase (18%). After 18 months this is stabilized, thus slightly decreasing in value, although reaching values above those obtained in the specimen before treatment (6%). In specimen 33RH the increase in UV values after 20 days is lower than in the other specimen (2.5%), and after 18 months it reaches a similar value to that before consolidation.

Redueña Stone displays five types of anisotropy (Fort et al. 2011), with the specimen 75RH being slightly anisotropic and hence more heterogeneous compared to 33RH. However, in specimen 75RH the distribution of the consolidating product is homogeneous, as is observed by the similar increase in the V_p values in the three spatial directions (Table 3). However, in specimen 33RH, there is a heterogeneous distribution with a preferential distribution in the X axis. This may be because the consolidating product did not penetrate as much as in the other specimen, remaining in the surface (the product was applied from the X axis). This can be related to the relative humidity during the consolidation and the anisotropy of the specimens that is also related to the type, shape, and distribution of porosity and the presence of calcite crystals in the dolostone specimens. A detailed study on the anisotropy index in similar samples carried out in previous research (Gomez-Villalba et al. 2011b) has demonstrated that the differences on anisotropy in the samples after consolidation are related to the penetration of the

Table 3. Values of Ultrasonic Velocity in Three Spatial Directions (X, Y, and Z) and Variation of this Parameter before Consolidation (75RH-0d and 33RH-0d), after 20 days (75RH-20d and 33RH-20d), and after 18 months of Application (75RH-18m and 33RH-18m)

Specimen	Average V_p for X axes (m/s)		Average V_p for Y axes (m/s)		Average V_p for Z axes (m/s)		Average V_p for three axes (m/s)	
		ΔV_{px} (%)		ΔV_{py} (%)		ΔV_{pz} (%)		ΔV_p (%)
75RH-0d	2,291	—	2,197	—	2,075	—	$2,187 \pm 91$	—
75RH-20d	2,713	18.4	2,617	19	2,418	16	$2,585 \pm 145$	18
75RH-18m	2,460	7.3	2,319	5.4	2,230	7.46	$2,336 \pm 58$	6.42
33RH-0d	2,795	—	2,804	—	2,424	—	$2,674 \pm 113$	—
33RH-20d	2,926	4.6	2,819	0.53	2,497	3	$2,747 \pm 163$	2.55
33RH-18m	2,834	1.4	2,732	-3	2,410	-0.5	$2,659 \pm 220$	-0.5

Note: V_p = ultrasonic velocity; ΔV_p = increase (+) or decrease (-).

consolidating product, transformation of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ into CaCO_3 that fill the pores, closing some of them, as a function of their geometry, giving rise to a parallel anisotropy. On the other hand, the calcite crystals present in the dolostone provide an orientation of the sample, since the nanoparticles have a preferential distribution around the calcite crystals.

Hydric Behavior

The results of hydric tests are shown in Table 4 and Fig. 3. These results show that both the open porosity (OP) and water absorption saturation (S) under vacuum slightly change after consolidation in both specimens. There is a slight decrease in the OP and S values in both specimens after 20 days consolidation and a slight increase (reaching almost the same initial values) in both cases after 18 months (Table 4). However, the most significant result corresponds to the capillarity coefficient (C). In the case of specimen 75RH, the value of C decreases (38%) after 20 days, and this decrease continues up to 58% in the specimen after 18 months. In specimen 33RH, the value of C also decreases (16%). However, after 18 months this value shows a slight decrease down to 7% with regard to the initial value. Fig. 3 shows the capillary imbibitions kinetic for both specimens, where the behavior mentioned above

Table 4. Values of Water Absorption under Vacuum and by Capillarity and Variation of these Parameters Promoted on Dolostone Specimens before Consolidation (75RH-0d and 33RH-0d), after 20 days (75RH-20d and 33RH-20d), and 18 months (75RH-18m and 33RH-18m) Treatment with Nanorestore

Specimen	Saturation (%)	ΔS (%)	Open porosity (%)	ΔOp (%)	Capillarity coefficient ($\text{g}/\text{m}^2 \text{ s}^{0.5}$)	ΔC (%)
75RH-0d	8.30	—	18.95	—	172.5 ± 4.6	—
75RH-20d	7.95	-0.35	18.20	-0.75	124.9 ± 2.5	-38
75RH-18m	8.24	-0.06	18.88	-0.07	72.06 ± 0.3	-58
33RH-0d	7.06	—	16.60	—	148.02 ± 3.9	—
33RH-20d	6.91	-0.15	16.30	-0.3	123.9 ± 1.3	-16
33RH-18m	7.01	-0.05	16.55	-0.05	137.43 ± 3.3	-7

Note: C = capillarity coefficient; OP = open porosity; S = saturation; Δ = increase (+) or decrease (-).

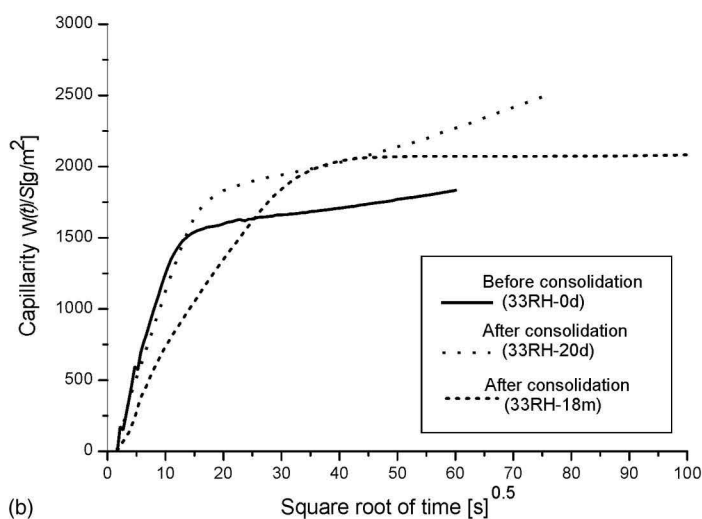
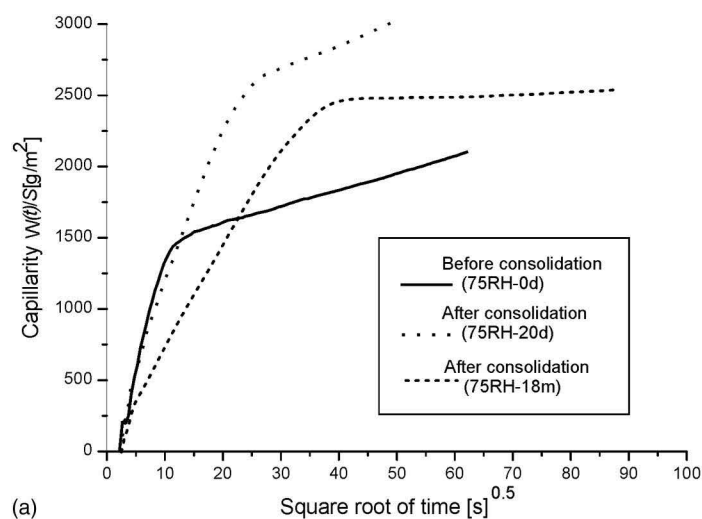


Fig. 3. Capillarity curves obtained after water absorption by capillarity test of stone specimens before and after 20 days and 18 months consolidation with $\text{Ca}(\text{OH})_2$ nanoparticles

can be observed. The curves show slower capillary absorption (slope of the first part of each curve) after 18 months consolidation and the reach of saturation (second part of the curve) with the stabilization of the curves reaching constant capillary values and with smaller connected porosity values compared to the specimens before consolidation.

Even though there are almost no changes in the saturation by water absorption under vacuum after 18 months consolidation (Table 4), a change in the pore size distribution has occurred (as can be seen in the mercury intrusion porosimetry results section). This may affect the kinetics of water absorption by capillarity because this is slower compared to the specimens before treatment and the specimens having a higher water absorption by capillarity, since the capillary pores increase (0.1 up to $10 \mu\text{m}$), especially in specimen 75RH.

The nanoparticles introduced in the pore system of the specimens, may have given rise to a nano-micro-roughness that in turn made capillary water absorption difficult. Calcite has a greater degree of water repellency as compared to dolomite, and this could be one of the reasons, together with the connectivity of this generated porosity, for the reduction of the value of the C coefficient that was even higher in specimen 75RH in which all the portlandite was transformed into calcite, especially after 18 months. In specimen 33RH the penetration of nanoparticles inside the pore system was less significant; there was also reduced transformation of portlandite into calcite as shown by the decrease in C value and lower than in the other specimen. In this latter specimen after 18 months, the nanoparticles increased in size but did not totally transform into calcite. Cueto et al. (2009) determined that besides the physical properties of the stone, such as porosity, the capillarity is also controlled by the mineralogy of the cement-matrix, size of the aggregates, and spatial distribution of all the textural elements inside the rock. The authors establish that there is a direct relation between the dolomitic cement and the capillarity coefficient. On the contrary, a high content in calcite cement makes the reduction of capillary absorption easier, and this fact partially explains the reduction of C coefficient in the specimens. In the case of specimen 75RH, exposed at higher RH during consolidation, it displays a higher carbonation of nanoparticles and a larger proportion of calcite crystals compared to the specimen exposed to lower RH.

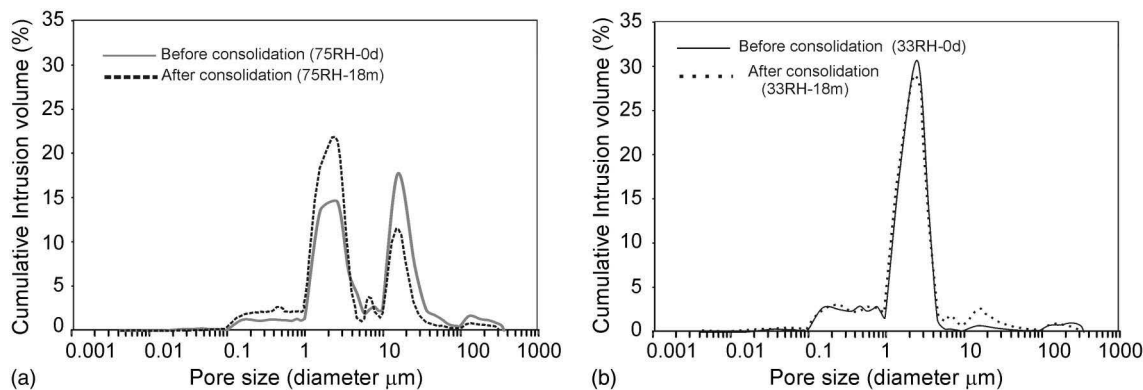


Fig. 4. Pore size distribution curves obtained with MIP in the dolostone samples (a) before and after 18 months consolidation at 75% RH (75RH-0d and 75RH-18m, respectively); (b) before and after 18 months consolidation at 33% RH (33RH-0d and 33RH-18m, respectively)

Mercury Intrusion Porosimetry

This type of dolostone is quite heterogeneous, and different mercury intrusion porosimetry (MIP) results were obtained. The most representative results have been chosen to compare the effect of consolidation (Fig. 4), and these are displayed in Table 5. The pore size distribution (PSD) curves are bimodal in the case of specimen 75RH [Fig. 4(a)] and monomodal in the case of specimen 33RH [Fig. 4(b)]. These results show that both total porosity and pore size distribution changed slightly in specimen 33RH. There is also a slight decrease in the total porosity and a slight increase of pore diameters in the range between 1 and 100 μm (Fig. 4). The modification of the pore system in specimen 75RH is much greater. This is observed by the greater decrease in total porosity and a decrease of pore diameters in the range between 10 and 100 μm and above 100 μm and a slight increase in diameters from 0.01 up to 10 μm , but especially in the range between 0.1 and 1 μm (Fig. 4 and Table 5). In this specimen, it could be that the higher carbonation and transformation from portlandite [$\text{Ca}(\text{OH})_2$] nanocrystals into calcium carbonate polymorphs (CaCO_3) have closed the largest pores of the stone giving rise to some smaller pores. However, the initial smaller pores in the 33RH specimen before consolidation did not allow the consolidating product to penetrate through the interior of the specimen because the nanoparticles accumulated on its surface and caused only a slight modification of the pore size distribution and a slight decrease of the total porosity. Daniele and Taglieri (2012) treat carbonate stone samples with $\text{Ca}(\text{OH})_2$ nanoparticles adding in the initial solutions a surfactant agent (Triton X-100) which modifies the size of the nanoparticles during their synthesis. The treatment with the smallest $\text{Ca}(\text{OH})_2$ particles (side dimensions ranging from 100 nm to less than 20 nm) of Travertino stone samples, with a pore structure constituted by pores ranging from more than 0.1 μm to 10 μm , caused the filling of their superficial smallest pores. The

treatment of other carbonate samples with smaller pores treated with nanoparticles with side dimension equal or more than 20 nm did not cause the penetration inside most of the pores of the stone. For this reason, it is quite important to fit the size of the nanoparticles to the size of the pores of the stones to be treated, with it being very important to determine the pore size distribution of the stones.

The results of specific surface area (SSA) show similar values in both specimens before consolidation (Table 5). These values decrease after 18 months consolidation especially in specimen 33RH. The higher the SSA, the higher the area exposed to weathering agents and the higher the condensation can take place in the pores of the stone. SSA may be used as a durability estimator because high SSA values mean that a greater surface area of the material will be decayed (Benavente et al. 2004).

Drilling Resistance Measurement

To find the best drilling conditions several tests had been carried out, changing the penetration speed and the speed rotation (Fig. 5 and Table 6) with the objective of finding the more homogeneous conditions and the lowest standard deviation to analyze the drilling resistance through the stone and its variations before and after treatment and not the different hardness of its elements. Penetration speed of 10 mm/min, speed rotation of 400 rpm, and 5-mm diameter drill were chosen because these drilling conditions show the best results and were also in touch with the literature in which different authors recommended very close conditions for stones with similar characteristics (Delgado et al. 2002; Pamplona et al. 2007).

The drilling resistance measurement (DRMS) results (Fig. 6) show that before consolidation the stone specimens display lower resistance values compared to the specimens after 18 months consolidation. Initially, in the specimens before consolidation the value for drilling resistance is slightly lower in the stone specimen 75RH-0d ($3.98 \pm 2.00\text{N}$) compared to the stone specimen

Table 5. Surface Area, Total Porosity, and Pore Size Distribution of Samples Treated with $\text{Ca}(\text{OH})_2$ Nanoparticles as Obtained by Mercury Intrusion Porosimetry before Consolidation (75RH-0d and 33RH-0d) and after 18 months of Application (75RH-18m and 33RH-18m)

Specimen	75RH-0d	75RH-18m	33RH-0d	33RH-18m
Specific surface area (m^2/g)	0.30 ± 0.02	0.26 ± 0.05	0.37 ± 0.05	0.27 ± 0.01
Total connected porosity (%)	17.65 ± 3.43	13.04 ± 2.46	14.63 ± 2.55	13.62 ± 0.19
Pore size distribution (%)				
<0.01 μm	0.00	0.00	0.00	0.00
0.01–0.1 μm	1.30	1.63	2.49	1.59
0.1–1 μm	18.05	21.26	23.45	22.29
1–10 μm	62.61	62.81	66.15	67.77
10–100 μm	14.13	12.08	4.76	5.75
>100 μm	3.90	2.23	3.15	2.58

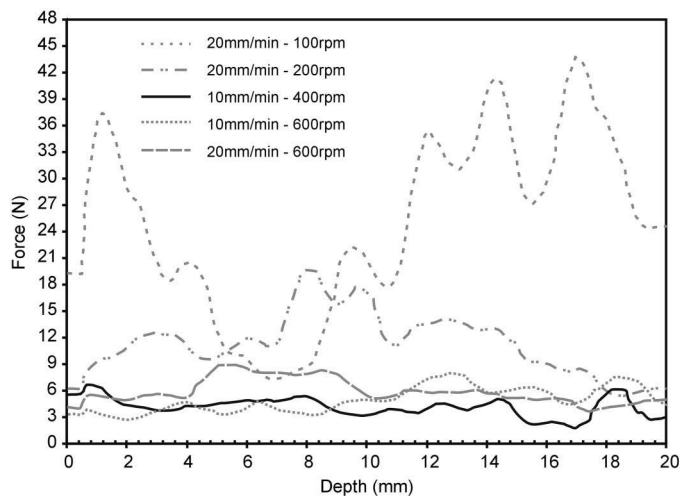


Fig. 5. Drilling resistance graphs of fresh dolostone sample with five different drilling conditions, 5-mm diameter hard widia drill bit and 20-mm depth

33RH-0d ($4.11 \pm 1.08\text{N}$). However, the increase in this value after 18 months consolidation is higher in the former specimen (75RH-18m), reaching values of $5.70 \pm 1.07\text{N}$ that are above the values attained by specimen 33RH-18m ($4.74 \pm 1.47\text{N}$). The highest increase in 33RH-18m is produced in the first 2 mm, which is in agreement with the greatest number of particles located at the surface of this specimen as determined by ESEM and OSR analysis. However, the highest increase in 75RH-18m is produced between 4 and 8 mm. This is also in agreement with the higher penetration depth of the product due to the higher and larger porosity of this specimen.

Ferreira Pinto and Delgado Rodrigues (2012) showed that the best test method to assess the strengthening action of stone consolidants in soft stones is DRMS. These authors studied the effect of the influence of treatment procedures on the strengthening action of the most common and frequently used consolidants (ethyl silicate, acrylic, and epoxy) in stone conservation, where the same consolidation product may result in different strengthening actions when applied by different methods. That consolidation strongly depends on the stone properties, showing that some materials are almost impossible to consolidate, even when a fairly high porosity is present. However, the consolidating products based on nanoparticles seems to be more effective in a short and in a long term and are able to penetrate though the stone porosity especially if

Table 6. Drilling Resistance Averages of 10 Measures in Fresh Dolostone Samples with Five Different Drilling Conditions, 5-mm Diameter Hard Widia Drill Bit and 20-mm Depth

Drilling conditions	Drilling resistance average values (N)
Rotation speed 100 rpm / Penetration speed 20 mm/min	23.25 ± 9.74
Rotation speed 200 rpm / Penetration speed 20 mm/min	9.31 ± 2.86
Rotation speed 400 rpm / Penetration speed 10 mm/min	4.12 ± 1.13
Rotation speed 600 rpm / Penetration speed 10 mm/min	3.43 ± 1.59
Rotation speed 600 rpm / Penetration speed 20 mm/min	5.04 ± 1.55

the pores are large (López-Arce et al. 2010; Gomez-Villalba et al. 2011b; Daniele and Taglieri 2012).

Combination of Nondestructive Techniques Together with Destructive Techniques

Previous works have shown that the assessment of consolidation effectiveness of carbonate stones can be carried out with non-destructive techniques (NDT) (López-Arce et al. 2010; Gomez-Villalba et al. 2011b), which is of significant importance for artworks or valuable heritage materials. A large number of analyses can be performed on the same sample without changing its composition or physical structure, allowing the characterization of the same sample before and after a consolidation treatment. However, the results obtained from some NDT are still not well known or are difficult to interpret, and additional destructive techniques are necessary for more accurate determination of pore structure and resistance modifications. The results obtained in this research show that MIP or microdrilling resistance measurements provide information about the pore system and the strength of the stone before and after consolidation of stone samples. Microdrilling also provides information about the penetration depth of the consolidating product as can be observed in Fig. 6.

Nuclear magnetic resonance (NMR) is also a useful NDT technique to assess the changes produced in the pore system of the stones. However, the precise interpretation of pore size distribution (PSD) is still being researched. Fig. 7 shows the porosity of the dolostone samples after consolidation with $\text{Ca}(\text{OH})_2$ nanoparticles. The magnetic resonance images (MRI) of the stone samples, fully saturated with water, 75RH-20d [Fig. 7(a)] and 33RH-20d [Fig. 7(b)], show the different distribution of water and the relaxation times (T_1 and T_2), related to their porosity. It can be observed that the higher porosity (higher proton density signal due to the higher amount of water) and higher relaxation times in the top of the specimen 75RH-20d compared to the more homogeneous distribution in specimen 33RH-20d. This can be correlated with the ESEM images obtained in the transversal sections (X-Z axes) from the top, center and bottom of the specimens, respectively [Figs. 7(c and d)]. The PSD curves obtained by MIP in the top and bottom of the stone samples show a bi-modal distribution and higher total open porosity in the top area of specimen 75RH-18m, whereas the bottom area shows a monomodal distribution [Fig. 7(e)], similar to the PSD curve obtained in the top and bottom of specimen 33RH [Fig. 7(f)]. The MRI image of specimen 33RH-18m shows lower proton density signal in the top of the specimen [Fig. 7(b)], and hence lower porosity, compared to specimen 75RH-18m, even though the total porosity obtained by MIP is similar. These results explain the higher penetration depth of the consolidating product and the higher increase in the drilling resistance in the center of this latter specimen, and the accumulation of

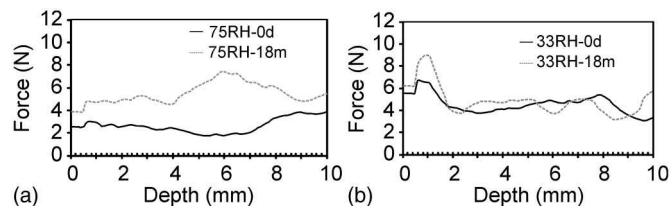


Fig. 6. Drilling resistance graphs of dolostone samples before and after 18 months consolidation at (a) 75% RH (75RH-0d and 75RH-18m, respectively); (b) 33% RH (33RH-0d and 33RH-18m, respectively); drilling conditions: 10-mm depth, 10 mm/min, and 400 rpm

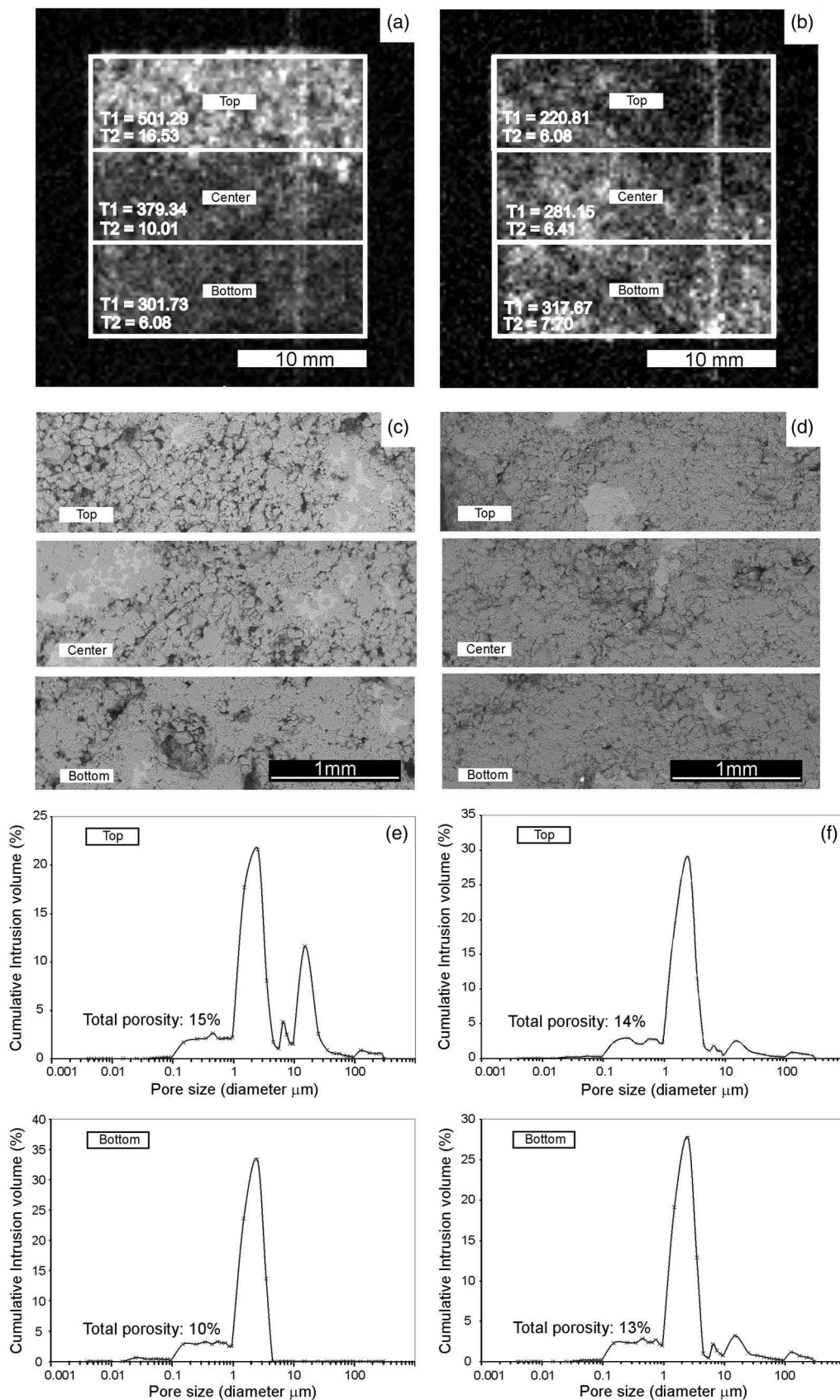


Fig. 7. Porosity of dolostone samples after consolidation with $\text{Ca}(\text{OH})_2$ nanoparticles; (a) magnetic resonance image (MRI) of stone sample 75RH-20d saturated with water; (b) MRI of stone sample 33RH-20d; T1: longitudinal relaxation time (ms) and T2: transverse relaxation time (ms) obtained in the top, center, and bottom of the specimens; (c) ESEM images from the top, center, and bottom sections of the specimen 75RH-18m; (d) ESEM images from the top, center, and bottom sections of the specimen 33RH-18m; (e) pore size distribution (PSD) obtained with mercury intrusion porosimetry (MIP) in the top and bottom of the stone sample 75RH-18m; (f) PSD of the top and bottom of the stone sample 33RH-18m

the consolidating product in the top surface of the specimen 33RH-18m.

Conclusions

According to the results obtained in this research, there is an improvement of the physical and hydric properties of dolostone treated with $\text{Ca}(\text{OH})_2$ nanoparticles, and this is greater, from short to longer term, when the treatment is applied at higher RH (75%) in the stone with higher and larger porosity, as compared to an application at a lower RH (33%) in a stone with lower and smaller porosity. In the first case, a complete transformation from portlandite [$\text{Ca}(\text{OH})_2$] to calcite (CaCO_3) is achieved, giving rise to lower color variations, greater reduction in surface roughness and a higher increase in the propagation of ultrasonic velocity. This is explained by a greater depth of penetration of the nanoparticles product and the total carbonation of the particles and their transformation from nanoscale to micron scale within the pore system. This effectively reduced pore sizes as were reflected by a corresponding reduction in the capillarity coefficient and increased drilling resistance, thus providing a higher resistance to water penetration. Therefore, it can be inferred that dolostone has a greater resistance to the effects of weathering agents.

Carbonation process and the improvement in the petrophysical properties seem to be stopped or slowed down when the samples were consolidated under 33% RH, whereas these processes keep going or are speeded up in a longer term when the samples were consolidated under 75% RH. The influence of the relative humidity of the environment during the first stage of consolidation is a key factor for the transformation of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ nanoparticles into CaCO_3 and for the improvement of petrophysical properties of the treated stones. This is a result of a combination of a high humidity and the porosity and pore size distribution of the stone, which is also a key factor to allow a higher penetration depth of the nanoparticles into the stone and hence an improvement of the petrophysical properties in a long term.

The improvement of the physical and hydric properties, from short to longer term, of this dolostone is shown through the combination of NDT together with destructive techniques. The advantage of using NDT is the possibility of characterizing the same specimens in a long term. Combined with the use of destructive techniques, this allows for the completion of the study with higher precision, since it is necessary for a more accurate determination of pore structure and resistance modifications.

Acknowledgments

This study was funded by GEOMATERIALES (S2009/MAT-1629) and CONSOLIDERTCP (CSD2007-0058). Thanks to the JAE CSIC Programme and to the UCM Research Group "Alteración y Conservación de los Materiales Pétreos del Patrimonio" (ref. 921349). This work has been carried out in the *Campus of International Excellence* (CEI-Moncloa). The authors are grateful to Laura Tormo and Marta Furió of the Natural Science Museum (CSIC) for providing the ESEM-EDS photographs and analyses. Special thanks go to the petrophysics laboratory technicians (IGEO), to Emilio Matesanz from XRD CAI (UCM) for his help with the XRD analyses and to M.E. Fernández-Valle from the Nuclear Magnetic Resonance (Pluridisciplinar UCM Institute) for the MRI analyses. We also appreciate the help of three anonymous referees for the reviewing process that also has improved the present research.

References

- Ashurst, J., and Dimes, F. G. (1990). "The cleaning and treatment of limestone by the lime method." *Conservation of Building and Decorative Stone*, Vol. 2, Butterworth-Heinemann, Pennsylvania State University, 169–184.
- ASTM. (1993). "Practice for calculating yellowness and whiteness indices from instrumentally measured color coordinates." *E313-73*, West Conshohocken, PA.
- Baglioni, P., and Giorgi, R. (2006). "Soft and hard nanomaterials for restoration and conservation of cultural Heritage." *Soft. Matter.*, 2(4), 293–303.
- Bell, F. G. (1993). "Durability of carbonate rock as building stone with comments on its preservation." *Environ. Geol.*, 21(4), 187–200.
- Benavente, D., et al. (2003). "Influence of surface roughness on color changes in building stones." *Color Res. Appl.*, 28(5), 343–351.
- Benavente, D., García del Cura, M. A., Fort, R., Ordóñez, S. (2004). "Durability estimation of porous building stones from pore structure and strength." *Eng. Geol.*, 74(1–2), 113–127.
- Chelazzi, D., Poggi, G., Jaidar, Y., Toccafondi, N., Giorgi, R., and Baglioni, P. (2013). "Hydroxide nanoparticles for cultural heritage: Consolidation and protection of wall paintings and carbonate materials." *J. Colloid Interface Sci.*, 392, 42–49.
- Cizer, Ö., Rodríguez-Navarro, C., Ruiz-Agudo, E., Elsen, J., Van Gemert, D., and Van Balen, K. (2012). "Phase and morphology evolution of calcium carbonate precipitated by carbonation of hydrated lime." *J. Mater. Sci.*, 47(16), 6151–6165.
- Cueto, N., Benavente, D., Martínez-Martínez, J., and García-del-Cura, M. A. (2009). "Rock fabric, pore geometry and mineralogy effects on water transport in fractured dolostones." *Eng. Geol.*, 107(1–2), 1–15.
- Daniele, V., and Taglieri, G. (2012). "Synthesis of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ nanoparticles with the addition of Triton X-100. Protective treatments on natural stones: Preliminary results." *J. Cult. Herit.*, 13(1), 40–46.
- Daniele, V., Taglieri, G., and Quaresima, R. (2008). "The nanolimes in cultural heritage conservation: Characterisation and analysis of the carbonation process." *J. Cult. Herit.*, 9(3), 294–301.
- Dei, L., and Salvadori, B. (2006). "Nanotechnology in cultural heritage conservation: Nanometric slaked lime saves architectonic and artistic surfaces from decay." *J. Cult. Herit.*, 7(2), 110–115.
- Delgado Rodrigues, J., Ferreira Pinto, A., and Rodrigues Da Costa, D. (2002). "Tracing of decay profiles and evaluation of stone treatments by means of microdrilling techniques." *J. Cult. Herit.*, 3(2), 117–125.
- Delgado Rodrigues, J., and Grossi, A. (2007). "Indicators and ratings for the compatibility assessment of conservation actions." *J. Cult. Herit.*, 8(1), 32–43.
- DIN-EN ISO. (1998). "Geometrical product specifications (GPS)-surface texture: Profile method-terms, definitions and surface texture parameters." 4287, Germany.
- Ferreira Pinto, A. P., and Delgado Rodrigues, J. (2012). "Consolidation of carbonate stones: Influence of treatment procedures on the strengthening action of consolidants." *J. Cult. Herit.*, 13(2), 154–166.
- Fort, R., Fernández-Revuelta, B., Varas, M. J., Alvarez de Buergo, M., and Taborda-Duarte, M. (2008). "Influence of anisotropy on the durability of Madrid-region Cretaceous dolostone exposed to salt crystallization processes." *Mater. Construcc.*, 58(289–290), 161–178.
- Fort, R., Varas, M. J., Alvarez de Buergo, M., and Freire, D. M. (2011). "Determination of anisotropy to enhance the durability of natural stone." *J. Geophys. Eng.*, 8(3), 132–144.
- Giorgi, R., Dei, L., and Baglioni, P. (2000). "A new method for consolidating wall paintings based on dispersions of lime in alcohol." *Stud. Conserv.*, 45(3), 154–161.
- Gomez-Villalba, L. S., López-Arce, P., Alvarez de Buergo, M., and Fort, R. (2011a). "Structural stability of a colloidal solution of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ nanocrystals exposed to high relative humidity conditions." *Appl. Phys. A*, 104(4), 1249–1254.
- Gomez-Villalba, L. S., López-Arce, P., Alvarez de Buergo, M., and Fort, R. (2012a). "Atomic defects and their relationship to aragonite–calcite transformation in portlandite nanocrystal carbonation." *Cryst. Growth Des.*, 12(10), 4844–4852.

- Gomez-Villalba, L. S., López-Arce, P., and Fort, R. (2012b). "Nucleation of CaCO_3 polymorphs from a colloidal alcoholic solution of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ nanocrystals exposed to low humidity conditions." *J. Appl. Phys. A*, 106(1), 213–217.
- Gomez-Villalba, L. S., López-Arce, P., Zornoza, A., Alvarez de Buergo, M., and Fort, R. (2011b). "Evaluation of a consolidation treatment in dolostones by mean of calcium hydroxide nanoparticles in high relative humidity conditions." *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr.*, 50(2), 59–66.
- Grossi, C. M., Brimblecombe, P., Esbert, R. M., and Alonso, F. J. (2007). "Color changes in architectural limestones from pollution and clearing." *Color Res. Appl.*, 32(4), 320–331.
- Hansen, E., et al. (2003). "A review of selected inorganic consolidants and protective treatments for porous calcareous materials." *Rev. Conservation*, 4, 13–25.
- ISO. (1999). "Paper, board and pulps—Measurement of diffuse blue reflectance factor (ISO brightness)." 2470-2, Geneva, Switzerland.
- López-Arce, P., Gómez, L. S., Pinho, L., Fernández-Valle, M. E., Álvarez de Buergo, M., and Fort, R. (2010). "Influence of porosity and relative humidity in the consolidation of dolostone with calcium hydroxide nanoparticles: Assessment of consolidation effectiveness with non destructive techniques." *Mater. Charact.*, 61(2), 168–184.
- López-Arce, P., Gómez-Villalba, L. S., Martínez-Ramírez, S., Álvarez de Buergo, M., and Fort, R. (2011). "Characterization of calcium hydroxide nanoparticles and calcium carbonate polymorphs: Influence of relative humidity on the carbonation." *Powder Technol.*, 205(1–3), 263–269.
- Pamplona, M., Kocher, M., Snethlage, R., and Aires-Barros, L. (2007). "Drilling resistance: Overview and outlook." *Z. dt. Ges. Geowiss.*, 158(3), 665–676.
- Sequeira, S., Casanova, C., and Cabrita, E. J. (2006). "Deacidification of paper using dispersions of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ nanoparticles in isopropanol. Study of efficiency." *J. Cult. Herit.*, 7(4), 264–272.
- Spanish Association for Standardization and Certification (AENOR). (1999). "Natural stone test methods. Determination of real density and apparent density, and of total and open porosity." *UNE-EN 1936*, Spain.
- Spanish Association for Standardization and Certification (AENOR). (2005). "Natural stone test methods. Determination of sound speed propagation." *UNE-EN 14579*, Spain.



Archaeological ceramic amphorae from underwater marine environments: Influence of firing temperature on salt crystallization decay

Paula López-Arce^{a,*}, Ainara Zornoza-Indart^a, Luz Gomez-Villalba^a,
Elena Mercedes Pérez-Monserrat^a, Mónica Alvarez de Buergo^a,
Gustavo Vivar^b, Rafael Fort^a

^a Instituto de Geociencias IGEO (CSIC, UCM), C/José Antonio Nováis 2, 28040 Madrid, Spain

^b Centre d'Arqueologia Subaquàtica de Catalunya, Pedret, 95, 17007 Girona, Spain

Received 13 January 2013; received in revised form 11 March 2013; accepted 12 March 2013

Available online 30 March 2013

Abstract

Non-desalinated and desalinated fragments of Iberian, Italic and Tarraconensian amphorae sherds, found in different underwater marine environments, were compared to determine the decay caused by salt crystallization. Polarizing light and fluorescence optical microscopy, scanning electron microscopy coupled to energy dispersive X-ray spectroscopy, X-ray diffraction, ion chromatography and mercury intrusion porosimetry tests were conducted on the samples. Non-desalinated samples exhibit a variety of signs of degradation, especially those samples fired at lower temperature. Sherds fired at higher temperatures have a lower surface area and less connected porosity, which entail a lower absorption of soluble salts containing water and eventually less decay than those fired at lower temperatures. The composition and texture reached with the firing temperature is a key factor on salt crystallization decay and hence on the durability of these artefacts. This should be taken into account during desalination procedures that have to be optimized in order to be successful.

© 2013 Elsevier Ltd. All rights reserved.

Keywords: Underwater ceramics; Amphorae; Salt crystallization; Decay; Firing temperature

1. Introduction

The recover of archaeological artefacts allows studying their provenance, technologies of manufacture and understanding the lack of connection of some parts of the history of the human being. In the conservation of waterlogged artefacts, due to the large amount of material and lack of scientific knowledge on their physico-chemical properties, the efficiency of methods and products for desalination and consolidation is still unclear. Accurate methods for each specific object depend on composition and texture and these must be taken into account in order to select the most effective procedures.

Archaeological objects made of stone or fired clay are exposed to a number of processes, mechanisms and causes of decay; some are closely related to the intrinsic properties and nature of the materials, such as their mineralogy and

texture (pores and cracks), while others are induced by outside agents such as microclimate, environmental pollution or the anthropogenic or natural surrounding environment (air, water and soil). Salt crystallization in porous materials is one of the primary causes of stone and ceramic decay, especially in marine environments.^{1–4} While salt crystallization-mediated decay in stone materials has been extensively studied,^{5–9} this type of decay has been less thoroughly analysed in archaeological ceramics, despite the abundance and variety of such materials found at archaeological sites.¹⁰ Studies conducted on salt crystallization-induced decay in ceramics¹¹ show that the surface finishes and the presence or absence of temper or degreasing components, barely affect salt crystallization. These components are added to the clay mainly to provide the paste a higher resistance, to support the temperature changes during firing, to accelerate drying, to decrease the retraction suffered during the drying of the paste or to reduce excess of plasticity or shrinkage.^{12,13} Temper or degreasing components could be quartz, plagioclase, potassium feldspar, rock fragments, sand, powder or fragments of ceramics (grog), straw, feathers,

* Corresponding author. Tel.: +34 91 394 5235; fax: +34 91 544 25 35.
E-mail address: plopezar@geo.ucm.es (P. López-Arce).

shales, granulated slags or crushed shells. O'Brien (1990) concluded that firing temperature is the main determinant in decay, since ceramics fired at high temperatures are less porous and consequently less permeable and more durable. However, after conducting his experimental study on accelerated ageing induced by salt crystallization, the question of whether or not the long-term effects would be the same for ceramics fired at low or high temperatures was left unanswered.

In another vein, the conservation and decay of archaeological objects vary widely depending on environmental conditions. Marine environments are characterized by physical (abrasion, transport, deposition), chemical (dissolution–precipitation, oxidation–reduction) and biological (bacterial or benthic organism growth) processes. In addition to anthropogenic activities and the prevailing environmental conditions (degree of salinity and acidity, temperature and thermal variations, type and concentration of soluble salts, currents or bulk flow of water and eroding fluid movements, microorganisms, fauna and flora), archaeological remains are affected by the characteristics of the underlying substrate (soft or hard, type of sediment or rock and the associated organisms).¹⁴

Seawater contains different types of salts, most prominently sodium, magnesium, calcium, potassium and strontium cations and chloride, sulfate, bromide and bicarbonate anions. These soluble salts in the sea water are absorbed through the pores of the ceramic artefacts. After centuries immersed in this salty underwater environment, these artefacts pass to the aerial environment with totally different physico-chemical conditions when are extracted from the water. Fluctuations of relative humidity and temperature mobilize the absorbed soluble salts, modify the composition and texture of the artefacts and eventually the salt crystallization process accelerates weathering^{15,16} endangering durability of these ceramics.

The main objective of this research is to show the influence of firing temperature on decay caused by salt crystallization in non-desalinated and desalinated archaeological ceramic amphorae from underwater marine environments.

2. Materials and methods

2.1. Samples

The underwater marine ceramic amphorae fragments analysed in this study varied in origin and some of them were subjected to post-extraction desalination process. Samples A-Ibe-1, A-Ita-15 and A-Tar-24 were taken from the Cala de Aiguablava classic era anchorage ground at Begur, in the region of Catalonia (Fig. 1). All the samples from this site have been subjected to a desalination process after their extraction from the archaeological site. The desalination process was carried out in the laboratory of the Centre d'Arqueologia Subaquàtica of Catalunya in Girona, by submerging them in tap water and measuring the conductivity of the water with a conductivity metre until the readings stabilized.¹⁷ By other hand, samples A-Ibe-31, A-Ita-33 and A-Tar-32 are non desalinated underwater sherds, with an unknown location since these were extracted in the 1970s by fishermen and divers. In this case, these fragments

of amphorae have the same historical provenance than the former mentioned desalinated samples, and these were used in this research in order to carry out comparative studies. All the samples were exposed to the environmental room conditions of the lab warehouse where these were stored until the current research.

The approximate age and provenance of the sherds were studied by archaeologists using historic and archaeological sources.^{17–19} The sherds denominated samples A-Ibe-1 and A-Ibe-31 were made by Iberian potters, whose production sites were located primarily on the east and south of what is now Catalonia (Fig. 1). They date from the second or first century BC and were possibly used to store wine or beer. Their main features are the red color, fine texture and the very thin walls of the vessels (Fig. 2a) and hence their fragility and the importance of the ratio between capacity and weight of the container. The no desalinated sample A-Ibe-31 displays thin flakes on the outer surface due to salt crystallization decay/processes.

Samples A-Ita-15 and A-Ita-33 are sherds of Italic origin. These were made in or around the Italian region of Campania and date from the mid-second to the mid-first centuries BC (Fig. 1). These display pale red color and plenty of calcareous concretions on the surface (Fig. 2b). The main characteristic of these vessels manufactured in the south of Italy was their strength due to their thick walls able to resist important tractions. Their main problem is the container-content ratio, since some shapes could be 1:1, e.g., same weight for the container and same for the content. This ratio in the world of transport and commerce is very undesirable.¹⁸

Samples A-Tar-24 and A-Tar-32 are an example of Tarraconensian amphorae. This type of pottery was made primarily on the Catalonian coast, with the most active production sites located in the Maresme region near Barcelone (Fig. 1). These fragments date from the mid-first century BC to the mid-first century AD. The shape is a copy of the Italic amphorae that precede them. The non desalinated sample A-Tar-32 displays thick flakes on the surface due to salt crystallization (Fig. 2c). These types of amphorae still had thick walls with large dimensions and high weight.¹⁸ Both Italic and Tarraconensian amphorae were used for wine transport. One important aspect is the use of waterproofing materials to cover the internal surfaces of the amphorae to provide an impermeable inner surface, as can be observed in Fig. 2b by the presence of a black color product on the inner surface of the sherd. The use of waterproofing materials was necessary because the high porosity of the pottery made them permeable and unsuitable to transport liquids, thus providing information about the pottery manufacture and the transported materials like wine or oil due to the remains found in the coatings.^{20–23}

2.2. Analytical techniques

Polarizing light optical microscopy (PLOM) was carried out mainly to the study of main mineralogical constituents, physico-chemical weathering patterns and ratio aggregates:paste of the samples. A digital Micrograph softwareTM Gatan Inc. was used to measure grain sizes of the aggregates. Fluorescence light optical microscopy (FLOM) was carried out on the same microscope

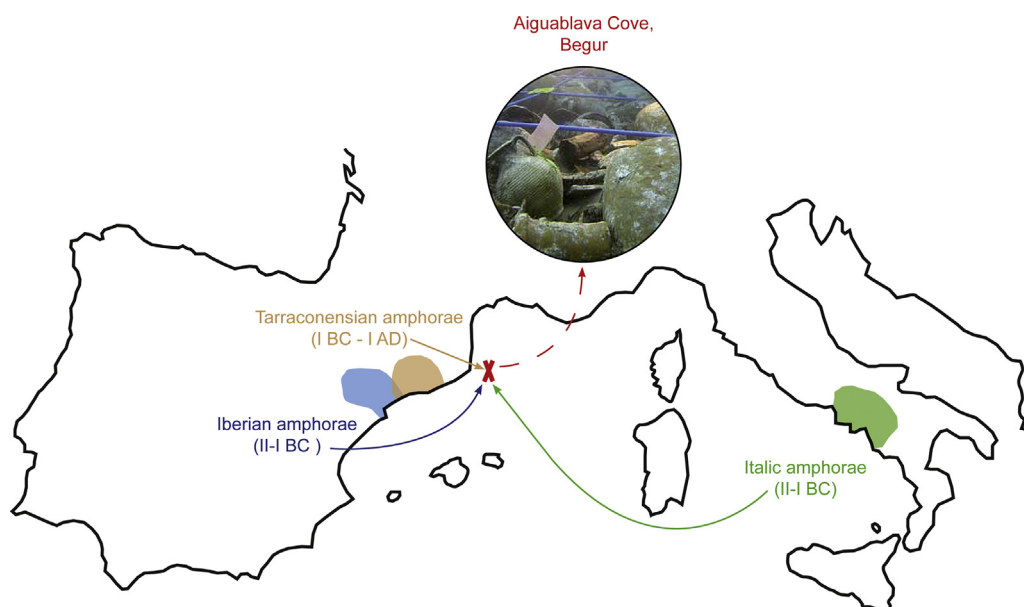


Fig. 1. Location of samples of archaeological ceramic amphorae and the areas where these were manufactured.

and the same samples to observe the porosity on the same areas pictured with PLOM. The samples were impregnated with epoxy resin mixed with fluoresceine and the porosity was filled with it. Then, 30- μm thin sections of the samples were prepared and dyed with alizarin red to distinguish calcite from dolomite. These thin sections were studied with an Olympus BX51 polarized light microscope fitted with an Olympus DP 12 (6 V/2.5 \AA) digital camera and a fluorescence illumination system.

The mineralogical composition of the ceramic samples and the type of salts were determined, and their firing temperature estimated from mineral paragenesis obtained by X-ray diffraction (XRD), conducted on a Phillips PW-1710 Cu $K\alpha$ radiation powder diffractometer. The scanning conditions were 2θ angles of 2–68°, scan step size 0.02°, scanning rate 2°/min, continuous mode, and beam intensity of 40 kV and 30 mA.

Ion chromatography (IC) was performed to identify soluble salts in all the samples by determining some anions (Cl^- , NO_3^- and SO_4^{2-}) and cations (Na^+ , K^+ , Mg^{2+} and Ca^{2+}). The method used for extracting soluble salts was based on an alternative to the method described in the NORMAL standard²⁴ with some additional modifications. Approximately 0.1 g samples were dissolved in 10 ml of Milli-Q ultrapure water and placed for 45 min in an ultrasonic bath at room temperature. They were subsequently centrifuged for 5 min at 3500 rpm and a centrifugal force of 3400 rfc. The soluble salts (anions and cations) in the extracted sample were quantified on a Metrohm 761 Compact IC ion chromatograph.

Scanning electron microscopy (SEM) and energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS) were used to identify the possible existence of salt subefflorescences under the surface flakes on some of the samples. The SEM microscope was a JEOL JSM 6400 and the analyses conditions were 0.2–40 kV accelerating voltage, 6×10^{-1} A current, 10^{-5} Torr vacuum, 35 \AA resolution, 8 mm and 35 kV working distance and 20 kV

accelerating voltage for image acquisition. The spectrometer was a microanalyser Oxford instruments analytical Inca with a 133 eV–5.39 kV nominal resolution. Graphite-sputtered flakes taken from the samples were studied in secondary electrons mode. The elemental composition of some selected components was qualitatively determined by means of EDS microanalyses.

Mercury intrusion porosimetry (MIP) was used to assess sample pore structure, i.e., total porosity (P), pore size distribution (PSD) and tortuosity. Readings were taken at pore diameters of 0.005–400 μm under measuring conditions ranging from atmospheric pressure to 60,000 psia (228 MPa) on a Micromeritics Autopore IV 9500 MIP.

3. Results and discussion

3.1. Polarizing light and fluorescence optical microscopy

There are clear differences among the studied thin sections from the three types of amphorae. The Iberian samples display the smallest size of aggregates and much more quantity of these compared to the other samples, being the aggregate:paste ratio 3:1 approximately. The main component of the aggregates is quartz with a fine (min. size 23 μm and max. size 185 μm approx.) and a monomodal clast grain size (Fig. 3a). As it has been already noted, this may indicate its addition and mixture with the clay to improve the mechanical properties of the paste.^{12,13} Fine veins filled with calcite and sulfates are observed close to the outer surface of the amphorae. The matrix displays a brown-reddish color, probably due to the hematite developed during the firing of the pastes²⁵ from both iron oxides and oxyhydroxides present in the clayey raw material.²⁶ In sample Ibe-1, this reddish color is masking the paste and part of the aggregates. The contact between aggregates and paste is quite blurred, which may denote a high firing temperature. Some gehlenite crystals can be observed surrounding



Fig. 2. Pictures of amphora fragments. (a) Iberian sample A-Ibe-31 (non-desalinated); (b) Italic sample A-Ita-15 (desalinated), showing the interior wall of the amphora where calcareous concretions and rests of waterproofing material (black color) can be observed; (c) Tarraconensian sample A-Tar-32 (non-desalinated).

the plagioclase crystals in sample A-Ibe-1 and this denotes firing temperatures above 800 °C. Both Iberian samples display a foliation or penetrative planar fabric notably marked in A-Ibe-31 (Fig. 3a) where the aggregates and the matrix are oriented

in alignment. By other hand, sample A-Ibe-31 displays calcite and phyllosilicates, besides quartz, feldspar, hematite and limonite gels. The contacts between aggregates and the paste are sharper and the color of the matrix or paste is more golden brown compared with the blurry contacts and dark red brown matrix of sample A-Ibe-1, which denotes lower firing temperature in the former and higher in the latter.²⁷ At lower firing temperatures (800 °C) the individual mineral temper grains are easily distinguishable from the clay matrix; at higher firing temperatures (1000–1050 °C) the sintering process produces an increase in the interconnection among these grains and the matrix and the porosity decrease.^{28,29}

The clast grain size distribution is mainly bimodal in Italic and Tarraconensian samples (Fig. 3b and c, respectively) with prevalence of both larger and smaller quartz aggregates. This indicates the presence of clasts deriving from the original clay, the smaller ones, and from the added temper, the larger ones,³⁰ added to improve the mechanical properties of the pastes. The bimodal grain size distribution may also indicates the variable crystal nucleation and growth rates, affected by the temperature, fluids interactions and critical activation energy that needs to be overcome for nucleation and growth to occur.³¹

In the Italic samples some of the aggregates come from rocks with a basic igneous geological source (basaltic and andesitic) and calcium plagioclases. The presence of diopside crystals is quite common, and comes from the raw materials. It is not formed during firing as is also common in other cases from the transformation of dolomite and silicates.²⁷ However, the diopsides display coronitic reaction rims due to its amphibolitization (hornblende) (Fig. 3b) with their cleavage planes parallel to the foliation, indicating that these have been affected by the firing temperature. The amphibolitization of the pyroxene could be produced by changes in oxygen fugacity and changes in temperature,³² producing pseudomorphing. Furthermore, it could be associated to disequilibrium by retrograde reactions.³¹ In this case, not in all the cases, the reaction rims could be identified, however, this reflects the variable degree of fluid infiltration and illustrates the important role that fluids play in promoting reactions.³¹ Associated to diopside, aggregates of columnar crystals of wollastonite are occasionally identified. They display the cleavage planes parallel to new orientated diopside crystals, suggesting that a reaction process has taken place during firing.³² The wollastonite is the result of the reaction $\text{CaCO}_3 + \text{SiO}_2 \rightarrow \text{CaSiO}_3 + \text{CO}_2$, where the silica from the matrix is reacting with oxides and hydrous gels and calcium carbonates which break down on heating to yield wollastonite.³³ Locally, gehlenite crystals and pyrite sulfides are also identified. The presence of gehlenite associated to wollastonite is also common. The size of the aggregates ranges from min. 82 μm up to 500 μm in sample A-Ita-33 and up to 800 μm in A-Ita-15.

There is a bimodal distribution especially clear in the Tarraconensian amphorae (Fig. 3c) which could mean another level of manufacture technology. Also the shape of the degreasing agents has a significant effect on some physical properties, such as the ceramic toughness or impact resistance, especially if the objects had been fired at high temperatures³⁴; higher firing temperatures and finer fabrics containing less temper material

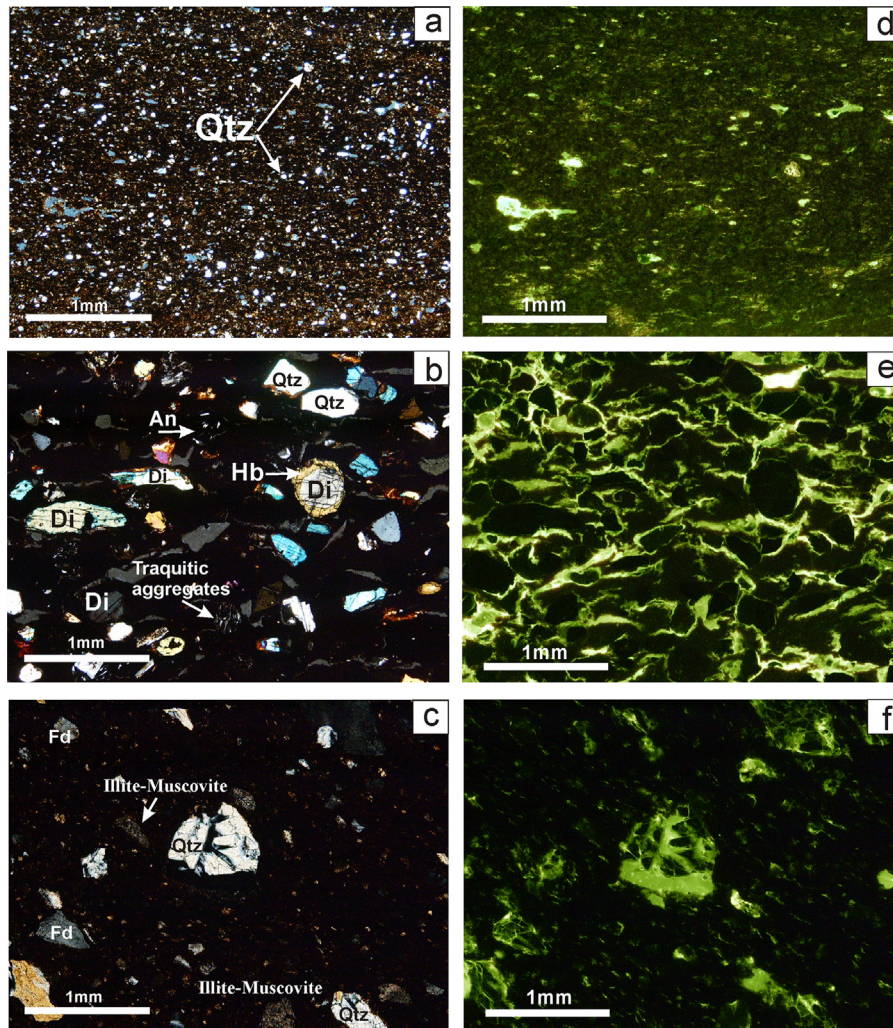


Fig. 3. Polarizing light microscopy (PLOM) and Fluorescence optical microscopy (FLOM) of ceramic amphorae. (a) PLOM image (crossed nicols, XN) of thin section of Italic amphora A-Ibe-31 fired <800 °C; (b) same image under FLOM; (c) PLOM image (XN) of thin section of Italic amphora A-Ita-15 fired >900 °C; (d) same image under FLOM. (e) PLOM image (XN) of thin section of Tarraconensian amphora A-Tar-32 fired 800 °C; (f) same image under FLOM. Qtz: quartz; An: anorthite; Di: diopside; Hb: hornblende; Fd: K–Na feldspar.

(as the sample A-Ibe-1) would be advantageous as well as platy-shape temper preferable over bulky one. Toughness was a particularly important physical property in amphorae, which were generally stacked during shipping and thus had to withstand both the load exerted by the rest of the crocks in the pile and the pressure generated by the content during transport.³⁴

The Tarraconensian samples have largest grain size of aggregates compare to the other samples, with minimum sizes of 53 μm and 25 μm and maximum sizes of 80 μm and 1390 μm for A-Tar-24 and A-Tar-32, respectively. The presence of preserved (fresh) biotite can be observed in the dark brown color paste of these Tarraconensian amphorae together with calcite. The sample A-Tar-24 display quartz, K–Na feldspars and Na–Ca plagioclases inside a matrix rich in iron oxides and oxyhydroxides. Two preferential orientations can be observed in the thin sections; one where there is an alignment of mica minerals and sulfates filling veins parallel to this foliation. A second orientation of the minerals can be observed overimposed to the first one, where the mica minerals cut to the first alignment

direction. Sample A-Tar-32 displays potassium and sodium (K–Na) feldspars, anorthite and quartz with crystallographically controlled embayments caused by corrosion effects³⁵ (Fig. 3c). Pre-heating textures are preserved from the geological source area such as the presence of potassium feldspar twinned crystals which are not redirected by the flow direction. Illite-muscovite inclusions as a product of sericitization are present in the anorthite aggregates. Gehlenite is developed by nucleation and progressive aggregation to the grain boundaries of calcite. Occasional fibrolite needles of gypsum forming elongated segregations along the foliation are present. Iron sulfurs are present as disseminated crystals along the matrix. Besides, an epidotization process is locally affecting the calcium plagioclases. Epidote is one of the most frequent alteration mineral occurring in processes implying thermal activity. Among them, factors controlling the chemical composition such as temperature, CO_2 and O_2 fugacities act modifying the Fe, Al, Ca and H ratio in water by changes in partial pressure of CO_2 gas or temperature.³⁶ Moreover, it is associated to changes in chemistry

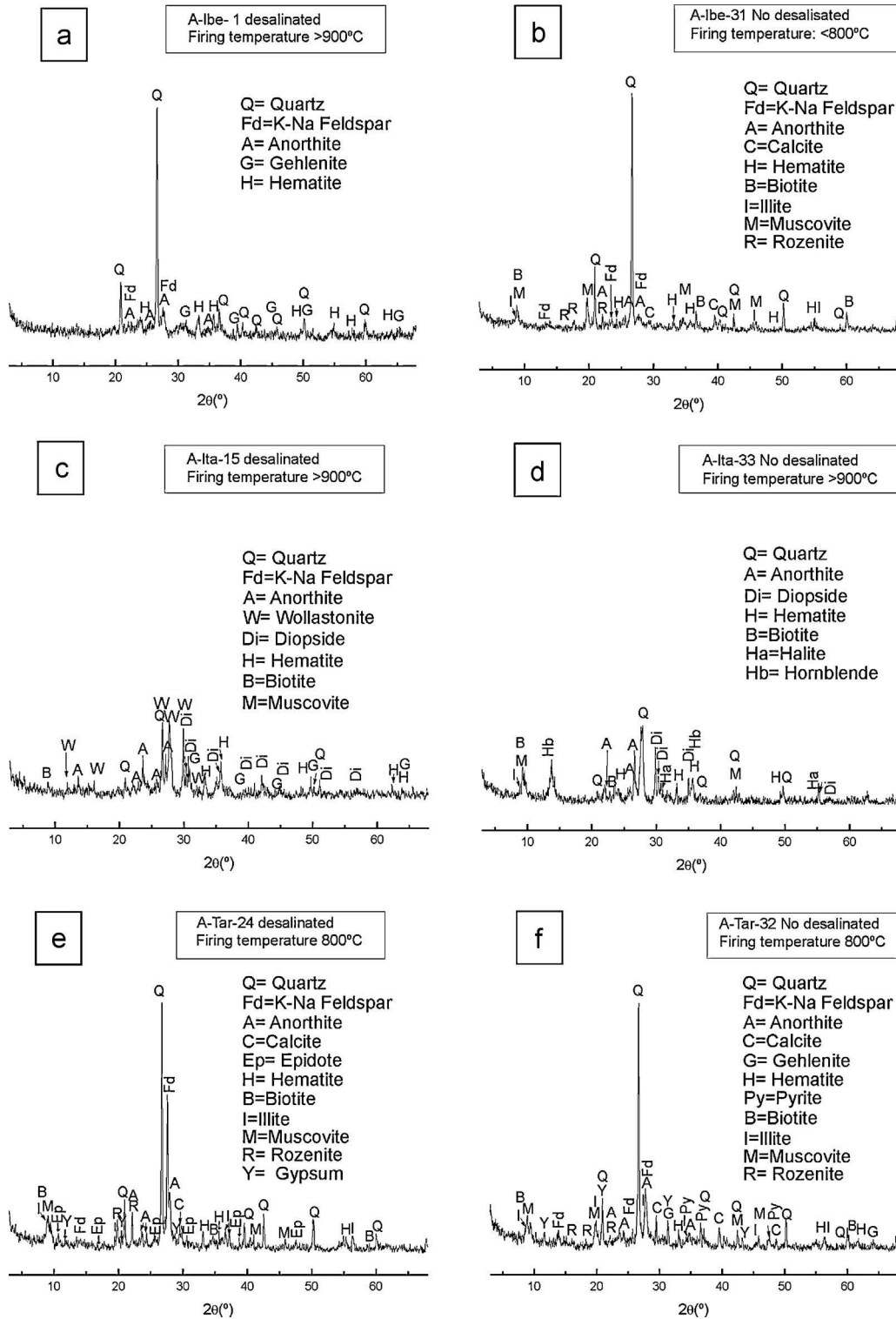


Fig. 4. X-ray diffraction patterns (XRD) of the archaeological ceramic amphorae. Iberian amphorae (a) desalinated; (b) non desalinated; Italic amphorae: (c) desalinated; (d) non desalinated; Tarraconensian amphorae: (e) desalinated; (f) non desalinated.

of aqueous solutions and mineralogy during sea water/ceramic interaction, similar to the interaction sea water/rock.³⁷ It is very common to find the association epidote-hematite coexisting with iron sulfides as pyrite, generating enrichments in iron oxides, which have been explained as a result of differences in oxygen fugacity.³⁶

The presence of different preferential orientations reveals different stages of mineralization. The first one is associated to the early compactation stage, including compositional bedding due to different mineralogical associations or different grain sizes. After that, several stages are observed, such as slight deformation pressure during compactation or crystallographic

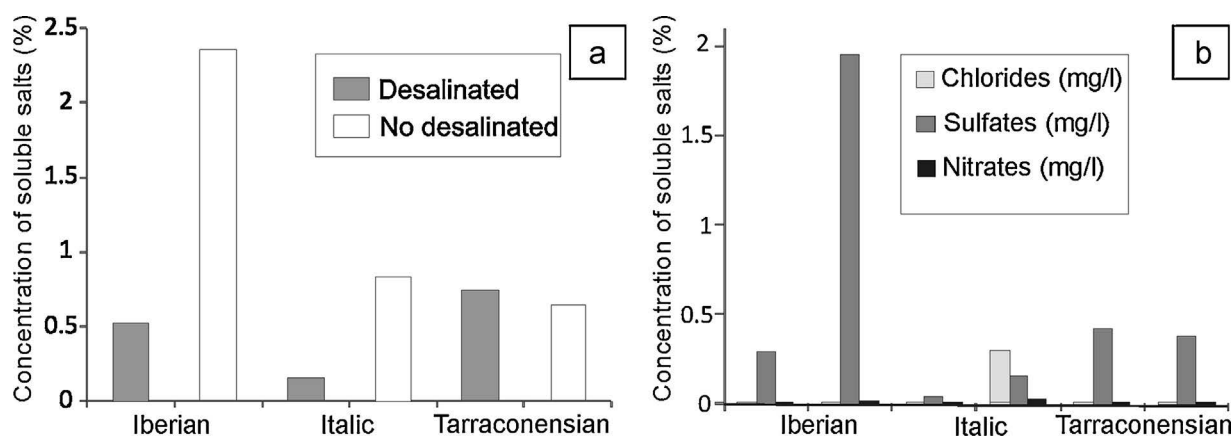


Fig. 5. Concentration of soluble salts (%) obtained with ion chromatography. (a) salt concentration (%) in desalinated and non desalinated amphorae. (b) Concentration of chlorides, sulfates and nitrates (mg/l) in desalinated and non desalinated amphorae.

re-arrangements associated to heating producing earlier or contemporaneous mineralogical segregations. These processes act modifying the foliation, such in the case of phyllosilicates developing preferential orientations.³² Moreover, the presence of new mineralizing fluids (for instance sulfides and other mineral salts) are implied in local deformation processes, mechanical rotation of pre existing grains, dissolution and new mineral growth.³¹

The images obtained with fluorescence light on these samples show the porosity of the samples in green (bright) color (Fig. 3d–f). It can be seen the difference in the pore size and shape that differ among the samples and also between samples fired at different firing temperatures. In Ibe-1 and Ibe-31, some big and elongated pores that are left by the decomposition of carbonates can be observed (Fig. 3d). The Italic samples display more differences compared to the other samples, they show a skin serpentine shape as a sign of beginning of sinterization (Fig. 3e) whereas Tarraconensian samples still show the evidence of phyllosilicates in their matrix (Fig. 3f). The components of ceramic materials are the “fingerprints” of the stable/or metastable solid phase formed during firing and the production processes of antique ceramics and pottery can be derived from their assemblage.³⁸

3.2. X-ray diffraction (XRD)

Minerals such as quartz, K–Na feldspar and plagioclase are present in almost all the samples (Fig. 4). By other hand, the identification of hematite in all the samples indicates the presence of iron oxides in the clay used as raw material. Iron-rich minerals could also be generated during firing of clay pastes in an oxidizing atmosphere, since iron oxides from the raw material may generate in turn hematite crystals.²⁵ However, it must be taken into account that calcareous lumps in calcium-rich clay prevent iron fixation in the network of neofomed calcareous silicate and aluminosilicate lattices and, consequently, inhibit the nucleation of new hematite crystals.³⁹

The main difference between the two Iberian amphorae samples (Fig. 4a–b) lays in the absence in sample A-Ibe-1 of illite, biotite and calcite and the presence of the gehlenite ($\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$)-akermanite ($\text{Ca}_2\text{MgSiO}_7$) series of minerals,

along with a higher hematite content (Fig. 4a). These findings may be indicative of a firing temperature of over 900°C .^{27,40–42} The presence of micas (biotite and muscovite), illite and some calcite in A-Ibe-31 (Fig. 4b), in turn, would denote much lower firing temperatures, under 800°C .^{5,27,43} The Italic amphorae (Fig. 4c–d) exhibit high diopside content (Fig. 4c) which may denote firing temperatures above 900°C .^{27,29,44–46} However, as was mentioned before, in this case diopside seems to come from the raw material and not developed during firing. The absence of illite and the presence of gehlenite, wollastonite and, in a lower extent, anorthite and diopside in the samples is a consequence of the reactions occurring when calcium or magnesium-rich clays are fired above 900°C .^{27,42,43,45,47} Because gehlenite starts to be developed from 800°C ,⁴⁸ its coexistence with illite, micas and calcite on both Tarraconensian sherds (Fig. 4e–f), suggests firing temperatures of around 800°C .

Traces of gypsum ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) for both the desalinated and the non-desalinated Tarraconensian amphora sherds (Fig. 4e and f) were identified. Salts such as, sodium–potassium chloride was also detected (also called, potassium halite, $\text{K}_{0.2}\text{Na}_{0.8}\text{Cl}$) in the non desalinated Italic amphorae (A-Ita-33, Fig. 4d). Presence of other salts could not be disregarded since the detection limit of this equipment only detects amounts of compounds above 5%. However, taking into account that the main soluble salts in seawater are chlorides followed by sulfates, as anions, and sodium followed by magnesium and calcium and potassium, as cations,⁴⁹ the gypsum and halite detected in these samples are some of the main salts that might precipitate from calcium sulfate and sodium chloride dissolved in the seawater and absorbed by the sherds during centuries. Due to the lower solubility of gypsum compared to others salts,⁵⁰ its presence may indicate that it has not been totally removed during the desalination process in the case of the Tarraconensian sherds.

The presence of rozenite ($\text{FeSO}_4 \cdot 4(\text{H}_2\text{O})$) has been detected in both Tarraconensian samples (Fig. 4e) but mainly in the non desalinated sample A-Tar-32 and in the Iberian A-Ibe-31 (Figs. 4e–f and b). It is relatively frequent the presence of sulfate salts found on the artefacts from shipwrecks, like in the Vasa, where gypsum ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), natrojarosite ($\text{NaFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$) and melanterite ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)

were identified; or in the Mary Rose, also with oxides like magnetite (Fe_3O_4) and iron sulfates like jarosite ($\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$).⁵¹ Ferrous sulfates (such as melanterite and rozenite ($\text{FeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)) are common weathering products formed during abiotic chemical pyrite oxidation and their precipitation is dependent on relative humidity and time.⁵²

3.3. Ion chromatography (IC)

The IC findings showed that the total soluble salt content (anions and cations measured) in all the samples ranged from 0.16 to 2.35 wt% (Table 1 and Fig. 5). As a rule, the desalinated samples had lower total soluble salt contents than the non desalinated ones. The sole exception was the Tarraconensian sherds, in which sample A-Tar-24 had a marginally higher content (0.74%) than the respective non-desalinated sample, A-Tar-32 (0.65%) and these exhibit very similar percentages of sulfates: 0.42% and 0.38%, respectively. The greatest difference between desalinated and non-desalinated samples was exhibited by the two Iberian sherds. The former (A-Ibe-1), with a firing temperature of above 900 °C, had 0.53% salt content, while the percentage in its non-desalinated counterpart, with a firing temperature below 800 °C, was 2.35%. Desalination-based differences were likewise observed for the Italic materials, with A-Ita-15, which was desalinated, containing just 0.16%, compared to 0.83% in the non-desalinated A-Ita-33. The highest percentage of chloride ions (Cl^-) was determined in the Italic amphora sample A-Ita-33 (0.30%). The high Na^+ cation content in this sample (0.20%) would appear to indicate the presence of sodium chloride (NaCl), identified by XRD as halite (Fig. 4d). This sample also contained a low but nonetheless higher level (0.02%) of nitrates (NO_3^-) than the others, whereas it, along with its desalinated counterpart, A-Ita-15, had the lowest sulfate (SO_4^{2-}) contents (0.04%). The non-desalinated Iberian sample, A-Ibe-31, had a very high sulfate content (1.95%), which declined substantially (0.29%) in desalinated sherd A-Ibe-1. This can correspond to calcium sulfate but also to magnesium sulfate due to the high amount of Mg^{2+} (0.19%). The high sulfate content in almost all the samples is not totally balanced with the Ca^{2+} and Mg^{2+} content. Other cations might be present in the samples, such as soluble Fe^{2+} , which would require a special detector coupled to the ion chromatographer in order to be identified, or the use of other techniques such as the titration method.

The low firing temperature estimated for samples A-Ibe-31 (<800 °C), A-Tar-24 (800 °C) and A-Tar-32 (800 °C), may have played a role in the greater absorption of soluble salts and the less elimination of these ions during desalination. The higher firing temperature (>900 °C), estimated for both Italic amphorae and desalinated sample A-Ibe-1, seems to have led to a lower salt content.

3.4. Scanning electron microscopy (SEM-EDS)

The only two samples with a flaking decay process were A-Ibe-31 and A-Tar-32 (both non desalinated). So, some flakes from these samples were chosen to study their inner surfaces by SEM-EDS. The SEM images and EDS analyses of sample

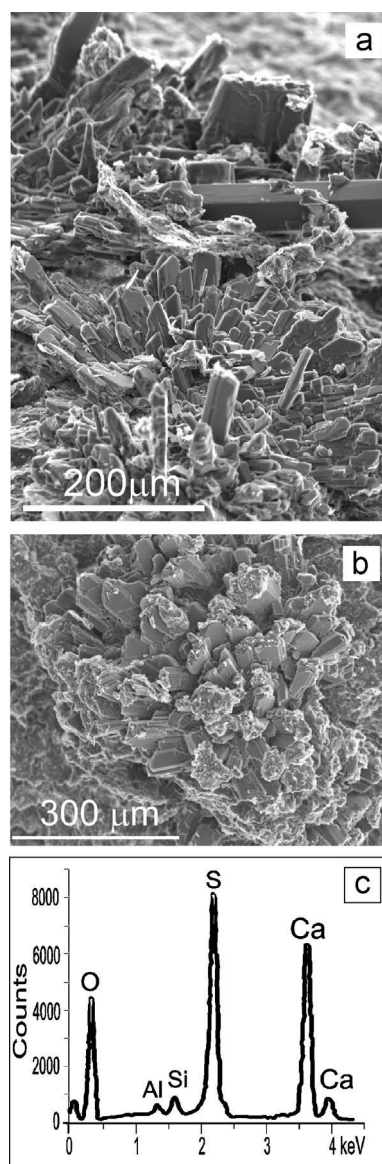


Fig. 6. SEM-EDS analyses of the inner side of the flakes over the ceramic amphorae: (a) SEM image of gypsum crystals on sample A-Ibe-31; non desalinated Iberian amphora; (b) SEM image of gypsum crystals with fragments of ceramic on the tips of the crystals in sample A-Ibe-31; (c) EDS analyses of calcium, sulfur and oxygen (gypsum).

A-Ibe-31 revealed the presence of gypsum crystals (Fig. 6a–c), as well as incrustated ceramic particles that were pulled off during the crystal growth of gypsum subefflorescences underneath the flakes (Fig. 6b).

Signs of crystallization processes can be observed in the sample A-Tar-32 (Fig. 7a) and the EDS analyses show the presence of sulfur (S) and iron (Fe) (Fig. 7b), indicating the precipitation of pyrite (FeS_2). Analyses of marine archaeological wood from shipwrecks in the Baltic Sea area also show accumulation of sulfur compounds, pyrite and Fe^{2+} sulfides, together with elemental sulfur, which easily oxidize in aerobic conditions with high humidity.⁵³ Sulfate-reducing bacteria, metabolizing organic matter under anaerobic conditions, transform sulfate ions in seawater to dissolved sulfidric

Table 1

Mean percentage of soluble salts (cations and anions) in the ceramic amphorae determined with ion chromatography, and firing temperature estimated from the X-ray diffraction data.

Sample	Concentration in bulk material (wt%)								Firing temperature (°C)
	Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Total ions (wt%)	
A-Ibe-1 desalinated	0.015	0.006	0.020	0.176	0.005	0.008	0.292	0.53	>900
A-Ibe-31 non-desalinated	0.038	0.021	0.187	0.124	0.002	0.015	1.953	2.35	<800
A-Ita-15 desalinated	0.011	0.004	0.010	0.081	0.005	0.004	0.035	0.16	>900
A-Ita-33 non-desalinated	0.197	0.022	0.026	0.100	0.302	0.023	0.156	0.83	>900
A-Tar-24 desalinated	0.066	0.037	0.029	0.168	0.003	0.008	0.422	0.74	800
A-Tar-32 non-desalinated	0.002	0.056	0.029	0.157	0.006	0.005	0.384	0.65	800

acid (H₂S). Wrecked ships contain iron from corroded iron bolts, nails and other metallic archaeological objects. On the seabed, soluble Fe²⁺ may react with hydrogen sulfide (H₂S) to form iron sulfides (Fe₂O₃ + 4H₂S → 2FeS₂ + 3H₂O + H₂), such as pyrrhotite (FeS) and pyrite (FeS₂).⁵⁴ Pyrite is unstable with moisture and oxygen and produces sulfuric acid together with sulfates (FeS₂(s) + 7/2O₂ + (n+1)H₂O → FeSO₄·n(H₂O)(s) + H₂SO₄(aq)) or oxyhydroxides (FeS₂(s) + 15/4O₂ + 5/2H₂O → FeOOH(s) + 2H₂SO₄(aq)).^{55–57}

Further indications of dissolution-re-crystallization appear in some areas; the analyses of which revealed the presence of S, Fe and oxygen (Fig. 7c–d), a possible sign of the existence of iron sulfates. In other areas where these components were less altered, only the presence of S and Fe was identified in the EDS spectra (Fig. 7a–b). Based on their morphology and EDS analyses, such components seem to have been pyrite (FeS₂), whose alteration may have given rise to the formation of iron sulfate salts. As it was mentioned before, ferrous sulfates (melanterite

and rozenite) are common weathering products formed during abiotic chemical pyrite oxidation.⁵² Rozenite is the main sulfate salt detected by XRD in A-Tar-24 and A-Tar-32 and A-Ibe-31 amphorae samples (Fig. 4b–e and f) and seem to be those morphologies observed under SEM (Fig. 7c) and analysed with EDS (Fig. 7d).

3.5. Mercury intrusion porosimetry (MIP)

The pore size distribution (PSD) is polymodal and very similar in amphorae samples of the same type but very different from one type to another (Fig. 8). These differences are mainly due to the different composition, aggregate:paste ratio, grain size of the aggregates and firing temperatures.^{45,58–60} Most of the porosity observed in the sherds above 800 °C depends on the type of clays, the size and concentration of temper minerals, and the presence of carbonates, organic matter and volatils.⁴⁶ Even though, Iberian samples display a similar polymodal PSD

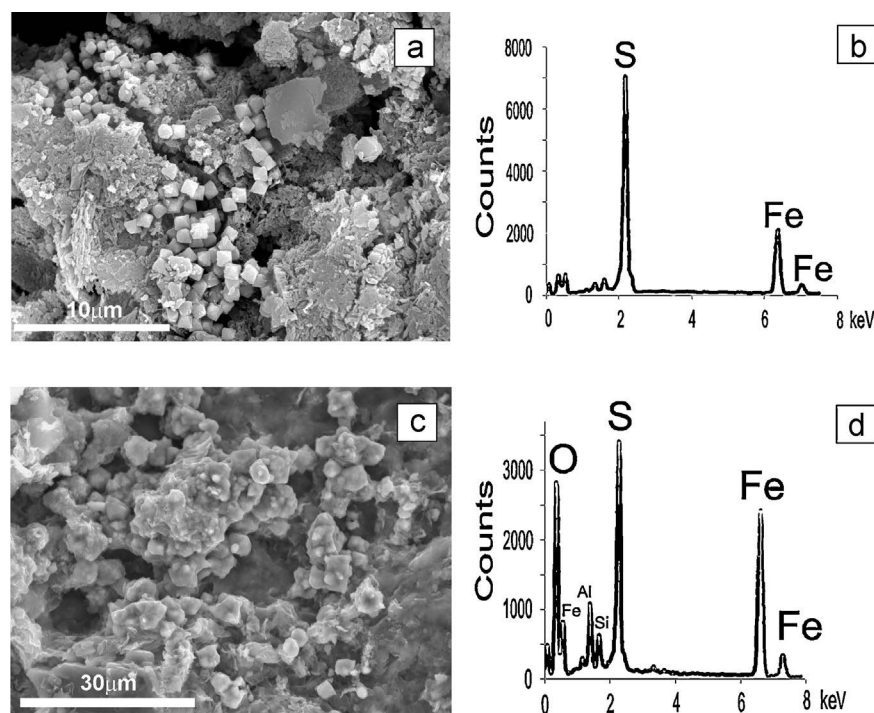


Fig. 7. SEM-EDS analyses of the inner side of the flakes over the ceramic amphorae: (a) signs of crystallization processes on sample A-Tar-32; (b) EDS analyses of iron and sulfur (pyrites); (c) signs of dissolution processes on sample A-Tar-32; non desalinated Tarraconensian sample; (d) EDS analyses of iron, sulfur and oxygen (iron sulfates).

Table 2

Specific surface area, total porosity, pore mean diameter, tortuosity and bulk density in amphora sherds, determined by mercury inclusion porosimetry.

Sample	A-Ibe-1	A-Ibe-31	A-Ita-15	A-Ita-33	A-Tar-24	A-Tar-32
Desalinated	Yes	No	Yes	No	Yes	No
Firing temperature (°C)	>900	<800	>900	>900	800	800
Surface area (m ² /g)	6.50	9.18	2.96	2.62	25.59	20.58
Total porosity (%)	31.81	26.08	45.08	41.94	24.29	23.35
Pore mean diameter (μm)	0.11	0.06	0.40	0.49	0.02	0.02
Tortuosity	4.26	5.44	3.06	9.01	15.32	4.75
Bulk density (g/ml)	2.68	2.55	2.80	2.24	2.54	2.46

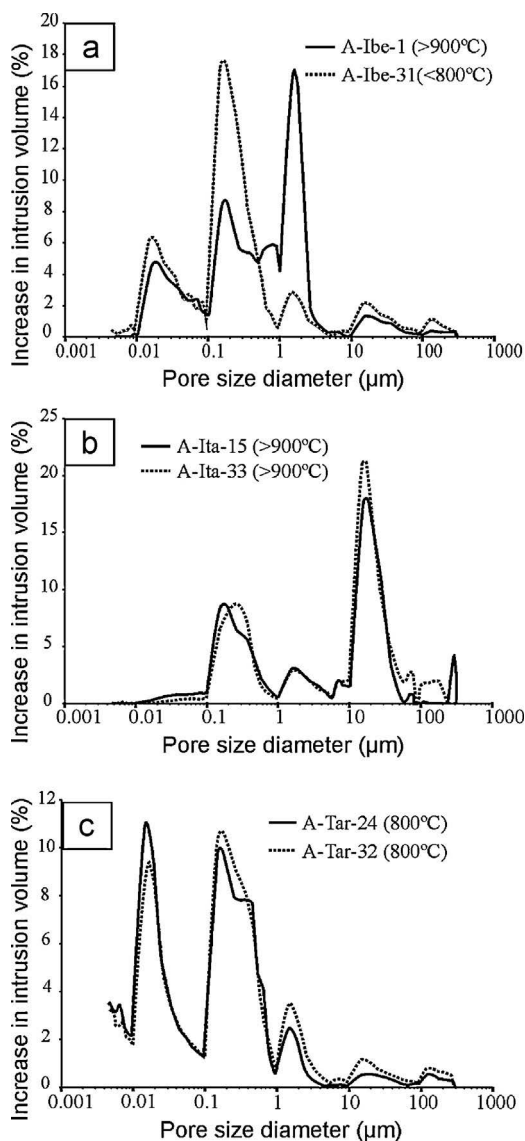


Fig. 8. Pore size distribution curves obtained with mercury intrusion porosimetry in the Iberian (a); Italic (b) and Tarraconensian (c) ceramic amphora fragments.

(Fig. 8a), one sample (A-Ibe-1) has most of their pores in the range of 0.1–3 μm and the other (A-Ibe-31) most of their pores are in the range of 0.1–1 μm. In this case, A-Ibe-31 is no desalinated and was fired at much lower temperature (<800 °C) compared to the other sample (A-Ibe-1), desalinated but fired at higher temperature (>900 °C). The PSD of the other

samples are quite similar comparing between desalinated and non-desalinated specimens. The Italic samples, which were fired at temperatures higher than 900 °C, display most of their pores between 10 and 50 μm (Fig. 8b), while the Tarraconensian samples, fired at lower temperatures (800 °C), show most of their pores in the range of 0.01 and 1 μm, but mainly between 0.1 and 1 μm (Fig. 8c), like the Iberian sample also fired at ca. 800 °C (A-Ibe-31).

As a result of salt precipitation and crystal growth, the non-desalinated samples exhibit lower total porosity accessible to Hg than the desalinated sherds (Table 2), in part maybe because the salt crystals are blocking the pores. The non-desalinated samples had a lower bulk density than the desalinated fragments, perhaps due to the degradation induced by salt crystallization in the interiors of the former. The two Tarraconensian fragments and the non-desalinated Iberian sherd (samples A-Ibe-31, A-Tar-24 and A-Tar-32), whose firing temperatures were estimated to be the lowest, have lower total porosity accessible to Hg (between 23% and 26%), the greatest specific surface area (SSA) (9 and ca. 20 m²/g) and smaller pore mean diameter (between 0.02 and 0.06 μm). These samples also display the largest desalination/non-desalination differences. This may indicate more intense alteration, inferred by the lower firing temperature (800 or <800 °C) and higher clay detected by XRD (Fig. 4) and sulfate content detected by IC (Table 1). The higher SSA the greater the area exposed to weathering agents and more condensation can take place inside the pores of the materials. SSA may be used as a durability estimator because high SSA values mean that a greater surface area of the material will be decayed.⁶¹

The non-desalinated sherds exhibit greater tortuosity than the desalinated fragments, except in desalinated sample A-Tar-24 whose tortuosity is intense. The tortuosity value of this sample is ca. 15 (Table 2) meaning that pores are not straight following longer lengths with irregular paths compared to the other samples with lower values and hence straighter pores. As the results achieved in A-Ibe-31 and A-Ita-33, the pores in the non-desalinated samples are consequently curvier than the pores in the desalinated fragments. This may have been due to salt crystallization-induced pore narrowing and rupture, which would lead to a more tortuous and complex pore network.

4. Conclusions

This study shows that both soluble salts absorption and their elimination after the desalination procedure is closely

related to ceramic firing temperature and, hence, to the surface area and porosity generated during firing. Therefore, ceramics fired at temperatures over 900 °C show small amounts of soluble salts (anions and cations characteristic of marine environments), while the materials fired at 800 °C or lower have more soluble salts and gypsum sub-efflorescences, even in the desalinated samples. Sherds fired at higher temperatures have lower surface area and less connected porosity, which entail a lower absorption of soluble salts. The amphorae fired at lower temperatures display lower total porosity but higher surface area, smaller pore mean diameter and more connected pores, so these are more prone to decay and less durable against weather.

The composition and texture reached with the firing temperature is a key factor on salt crystallization decay and hence on the durability of these artefacts. Therefore in order to optimize a desalination procedure is necessary to previously know the intrinsic characteristics of the artefacts, since their pore network can make difficult the desalination. The use and effectiveness of desalination treatments are keys to the future conservation of ceramics artefacts. The environmental control, keeping constant temperature and relative humidity in suitcases can be an alternative conservation method if desalination treatment cannot be done or if this was not successful.

Acknowledgments

This work was supported by the GEOMATERIALES (S2009/MAT-1629) and CONSOLIDER-TCP (CSD2007-0058) programmes and by a JAE-PreDoc fellowship program and the European Social Fund FSE 2007–2013 and a Jae-Doc CSIC contract. Thanks also to the Universidad Complutense de Madrid (UCM) Research Group “Alteración y Conservación de los Materiales Pétreos del Patrimonio” (Alteration and conservation of heritage stone) (Ref. 921349). We also thank Iván Serrano for the XRD and MIP analyses, Blanca Gallardo for the ion chromatography analyses, Eugenio Baldonado for his assistance with the SEM-EDS analyses at the ICTS (Centro Nacional de Microscopia Electronica) and María Ascensión Barajas for the thin sections preparation at the Faculty of Geology (UCM).

References

- West HWH. Clay products. In: Simpson JW, Horrobin PJ, editors. *The weathering and performance of building materials*. New York: Medical and Technical; 1970. p. 105–33.
- Winkler EM. *Stone in architecture: properties, durability*. Berlin: Springer Verlag; 1994.
- Cardell C, Delalieux F, Roumpopoulos K, Moropoulou A, Auger F, Van Grieken R. Salt-induced decay in calcareous stone monuments and buildings in a marine environment in SW France. *Constr Build Mater* 2003;**17**(3):165–79.
- Linnow K, Halsberghe K, Steiger M. Analysis of calcium acetate efflorescences formed on ceramic tiles in a museum environment. *J Cult Herit* 2007;**8**(1):44–52.
- Evans JL, White J. Further studies of the thermal decomposition of clays. *Trans Br Ceram Soc* 1958;**57**(6):298.
- Grossi CM, Esbert RM. Las sales solubles en el deterioro de rocas monumentales. *Mater Construcc* 1994;**44**(235):15–29.
- Benavente D, Garcia del Cura MA, Fort R, Ordoñez S. Thermodynamic modelling of changes induced by salt pressure crystallisation in porous media of stone. *J Cryst Growth* 1999;**204**(1–2):168–78.
- Benavente D, Garcia del Cura MA, Garcia-Guinea J, Sanchez-Moral S, Ordoñez S. Role of pore structure in salt crystallisation in unsaturated porous stone. *J Cryst Growth* 2004;**260**(3–4):532–44.
- Gomez-Heras M, Benavente D, Alvarez de Buergo M, Fort R. Soluble salt minerals from pigeon droppings as potential contributors to the decay of stone based cultural heritage. *Eur J Mineral* 2004;**16**:505–9.
- Fernández C. Las sales y su incidencia en la conservación de la cerámica arqueológica. In: *Monte Buciero 9, La conservación del material subacuático*. Santoña, Spain: Ayuntamiento de Santoña; 2003:303–27.
- O’Brien P. An experimental study of the effects of salt erosion on pottery. *J Archaeol Sci* 1990;**17**:393–401.
- Kingery WD, Bowen HK, Uhlmann DR. *Introduction to ceramics*. 2nd ed. New York: John Wiley; 1976.
- Rice PM. *Pottery analysis. A sourcebook*. Chicago: University of Chicago Press; 1987.
- García-Castrillo G, Lanuza P, López G. El entorno marino de los restos arqueológicos. In: *Monte Buciero 9, La conservación del material subacuático*. Santoña, Spain: Ayuntamiento de Santoña; 2003:95–109.
- López-Arce P, Doehne E, Martin W, Pinchin S. Magnesium sulfate salts and historic building materials: experimental simulation of limestone flaking by relative humidity cycling and crystallization of salts. *Mater Construcc* 2008;**58**(289–90):125–42.
- Lopez-Arce P, Fort R, Gomez-Heras M, Perez-Monserrat E, Varas-Muriel MJ. Preservation strategies for avoidance of salt crystallization in El Paular Monastery cloister, Madrid, Spain. *Environ Earth Sci* 2011;**63**:1487–509.
- Nieto X. El Centre d’Arqueologia subaquàtica de Catalunya (CASC) i l’arqueologia subaquàtica a Catalunya. In: Nieto X, Cau MA, editors. *Arqueologia Nàutica Mediterrània. Monografies del CASC* 8. 2009. p. 79–100.
- Tchernia A, Brun JP. *Le vin Roman antique*. Grenoble: Glenat; 1999:159.
- Vivar G. *Prospeccions arqueològiques subaquàtiques a la cala d’Aiguablava (Begur)*, vol. 1. Forja: Publicació periòdica de l’arxiu municipal de Begur; 2007:22–3.
- Beck CW, Smart CJ, Ossenkop DJ. Residues and linings in ancient Mediterranean transport amphoras. *Archaeol Chem* 1989;**220**:369–80.
- Font J, Salvadó N, Butí S, Enrich J. Fourier transform infrared spectroscopy as a suitable technique in the study of the materials used in waterproofing of archaeological amphorae. *Anal Chim Acta* 2007;**598**(1):119–27.
- Romanus K, Baeten J, Poblome J, Accardo S, Degryse P, Jacobs P, et al. Wine and olive oil permeation in pitched and non-pitched ceramics: relation with results from archaeological amphorae from Sagalassos. *Turkey J Arch Sci* 2009;**36**(3):900–9.
- Zornoza-Indart A, Lopez-Arce P, San Andres M, de la Roja M, Vivar G, Alvarez de Buergo M, et al. Waterproofing materials used in Betic, Italic and Tarraconensian archaeological amphorae. In: *IRUG 10th*. 2012.
- Iñigo AC, Alonso R, Vicente-Tavera S. Dissolution of salts crystallized in building materials using ultrasound: an alternative to NORMAL (1983) standard methodology. *Ultrason Sonochem* 2001;**8**:127–30.
- Nodari L, Marcuz E, Maritan L, Mazzoli C, Russo U. Hematite nucleation and growth in the firing of carbonate-rich clay for pottery production. *J Eur Ceram Soc* 2007;**27**:4665–73.
- Kreimeyer R. Some notes on the firing colour of clay bricks. *Appl Clay Sci* 1987;**2**(2):175–83.
- López-Arce P, García-Guinea J, Gracia M, Obis J. Bricks in historical buildings of Toledo City: characterization and restoration. *Mater Charact* 2003;**50**:59–68.
- Freestone IC, Middleton AP. Mineralogical applications of the analytical SEM in archaeology. *Mineral Mag* 1987;**51**:21–31.
- Riccardi MP, Messiga B, Duminuco P. An approach to the dynamics of clay firing. *Appl Clay Sci* 1999;**15**(3–4):393–409.
- Barra Bagnasco M, Casoli A, Chiari G, Compagnoni R, Davit P, Mirti P. Mineralogical and chemical composition of transport amphorae excavated at Locri Epizephiri (southern Italy). *J Cult Herit* 2001;**2**:229–39.
- Barker AJ. *Introduction to metamorphic textures and microstructures*. Oxford: Stanley Thorne Publishers Alden Group; 1998.

32. Bard JP. *Microtextures of igneous and metamorphic rocks*. Netherland: Reidel Publishing Company; 1986.
33. Deer WA, Howie RA, Zussman J. *Rock forming minerals. Vol. 2, chain silicates*. London: Longsmans; 1963.
34. Müller NS, Kilikoglou V, Day PM, Vekinis G. The influence of temper shape on the mechanical properties of archaeological ceramics. *J Eur Ceram Soc* 2010;**30**:2457–65.
35. Vernon RH. *A practical guide to rock microstructure*. United Kingdom: Cambridge University press; 2004594.
36. Naotake, Shikazono. *Developments in geochemistry 8: geochemical and tectonic evolution of Arc-Backarc hydrothermal systems: implication for the origin of Kuroko and epithermal vein-type mineralizations and the global geochemical cycle*. Amsterdam, The Netherland: Elsevier; 2003.
37. Reed H. Hydrothermal alteration and its relationship to ore fluid alteration. In: Barnes HL, editor. *Geochemistry of hydrothermal ore deposits*. USA: John Wiley & Sons, Inc.; 1997. p. 992.
38. Moropoulou A, Bakolas A, Bisbikou K. Thermal analysis as a method of characterizing ancient ceramic technologies. *Thermochim Acta* 1995;**2570**:743–53.
39. Maniatis Y, Simopoulos A, Kostikas A. Moessbauer study of the effect of calcium content on iron oxide transformations in fired clays. *J Am Ceram Soc* 1981;**64**(5):263–9.
40. Gomez LS. Gehlenite-Akermanite series-(Melilite Group) in slags of high kiln. *Acta Microsc* 1996;**5**:144–5.
41. López-Arce P, García-Guinea J. Weathering traces in ancient bricks from historical buildings. *Build Environ* 2005;**40**:929–41.
42. Trindade MJ, Dias MI, Coroado J, Rocha F. Mineralogical transformations of calcareous rich clays with firing: a comparative study between calcite and dolomite rich clays from Algarve, Portugal. *Appl Clay Sci* 2009;**42**:345–55.
43. Peters T, Iberg R. Mineralogical changes during firing of calcium-rich bricks clays. *Am Ceram Soc Bull* 1978;**57**(5):503–9.
44. Capel J, Huertas F, Linares J. High temperature reactions and use of Bronze Age pottery from La Mancha, Central Spain. *Miner Petrogr Acta* 1985;**29-A**:563–75.
45. Cultrone G, Rodriguez-Navarro C, Sebastian E, Cazalla O, de la Torre MJ. Carbonate silicate phase reactions during ceramic firing. *Eur J Mineral* 2001;**13**:621–34.
46. López-Arce P, Benavente D, García-Guinea J. Durability improvement of ancient bricks by cementation of porous media. *J Am Ceram Soc* 2005;**88**(9):2564–72.
47. Perez-Monserrat EM, Fort R, Lopez-Arce P, Alvarez de Buergo M, Varas-Muriel MJ. Contribution of analytical techniques to determining the technologies used in the ceramic materials from the Former Workers Hospital of Maudes, Madrid (Spain). *J Eur Ceram Soc* 2013;**33**:479–91.
48. Veniale F. Modern techniques of analysis applied to ancient ceramics. In: *Advanced workshop on analytical methodologies for the investigation of damaged stones*. 1990.
49. DOE. In: Dickson AG, Goyet C, editors. *Handbook of methods for the analysis of the various parameters of the carbon dioxide system in sea water. Version 2*. 1994 (ORNL/CDIAC-74).
50. Weast RC, Astle MJ, Beyer WH. *Handbook of chemistry and physics*. 66th ed. Boca Raton: CRC Press, Inc.; 1985/1986.
51. Wetherall KM, Moss RM, Jones AM, Smith AD, Skinner T, Pickup DM, et al. Sulfur and iron speciation in recently recovered timbers of the Mary Rose revealed via X-ray absorption spectroscopy. *J Archaeol Sci* 2008;**35**:1317–28.
52. Borek SL. Effect of humidity on pyrite oxidation. In: Alpers CN, Blowes DW, editors. *Environmental geochemistry of sulfide oxidation. ACS symposium series 550*. Washington, DC: American Chemical Society; 1994.
53. Fors Y, Jalilehvand F, Damian RE, Björdal C, Phillips E, Sandström M. Sulfur and iron analyses of marine archaeological wood in shipwrecks from the Baltic Sea and Scandinavian waters. *J Archaeol Sci* 2012;**39**(7):2521–32.
54. North NA. Formation of coral concretions on marine iron international. *Int J Naut Archaeol* 1976;**5**(3):253–8.
55. MacLeod I. Conservation of waterlogged timbers from the Batavia 1629. *Bull Aust Inst Marit Archaeol* 1987;**14**(2):1–8.
56. Sandström M, Jalilehvand F, Persson I, Gelius U, Frank P, Hall-Roth I. Deterioration of the seventeenth-century warship Vasa by internal formation of sulphuric acid. *Nature* 2002;**415**:893–7.
57. Sandström M, Fors Y, Persson I. *The Vasa's new battle: sulfur, acid and iron. Vasa studies*, vol. 19. Stockholm, Sweden: Vasa studies 19, The Vasa Museum; 2003.
58. Warren J. *Conservation of brick*. Oxford: Butterworth-Heinemann; 1999.
59. Cultrone G, Sebastian E, Elert K, de la Torre MJ, Cazalla O, Rodriguez-Navarro C. Influence of mineralogy and firing temperature on the porosity of bricks. *J Eur Ceram Soc* 2004;**24**:547–64.
60. Jordan MM, Montero MA, Meseguer S, Sanfeliu T. Influence of firing temperature and mineralogical composition on bending strength and porosity of ceramic tile bodies. *Appl Clay Sci* 2008;**42**:266–71.
61. Benavente D, Garcia del Cura MA, Fort R, Ordoñez S. Durability estimation of porous building stones from pore structure and strength. *Eng Geol* 2004;**74**(1–2):113–27.

This article was downloaded by: [paula lopez-arce]

On: 18 October 2011, At: 02:14

Publisher: Taylor & Francis

Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



Spectroscopy Letters

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.tandfonline.com/loi/lstl20>

Evaluation of Portable Raman for the Characterization of Salt Efflorescences at Petra, Jordan

Paula López-Arce^a, Ainara Zornoza-Indart^a, Carmen Vázquez-Calvo^a, Miguel Gomez-Heras^{a,b}, Mónica Alvarez de Buergo^a & Rafael Fort^a

^a Instituto de Geociencias (CSIC-UCM), Madrid, Spain

^b Departamento de Petrología y Geoquímica, Universidad Complutense de Madrid, Madrid, Spain

Available online: 17 Oct 2011

To cite this article: Paula López-Arce, Ainara Zornoza-Indart, Carmen Vázquez-Calvo, Miguel Gomez-Heras, Mónica Alvarez de Buergo & Rafael Fort (2011): Evaluation of Portable Raman for the Characterization of Salt Efflorescences at Petra, Jordan, *Spectroscopy Letters*, 44:7-8, 505-510

To link to this article: <http://dx.doi.org/10.1080/00387010.2011.610411>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.tandfonline.com/page/terms-and-conditions>

This article may be used for research, teaching, and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, redistribution, reselling, loan, sub-licensing, systematic supply, or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae, and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand, or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

Evaluation of Portable Raman for the Characterization of Salt Efflorescences at Petra, Jordan

Paula López-Arce¹,
Ainara Zornoza-Indart¹,
Carmen Vázquez-Calvo¹,
Miguel Gomez-Heras^{1,2},
Mónica Alvarez de Buergo¹,
and Rafael Fort¹

¹Instituto de Geociencias
(CSIC-UCM), Madrid, Spain

²Departamento de Petrología y
Geoquímica, Universidad
Complutense de Madrid,
Madrid, Spain

ABSTRACT The advantages of using portable Raman spectrometer equipment, such as avoiding sampling and providing a higher number of results, are contrasted with some of its shortfalls that make other analytical techniques necessary to characterize salt efflorescences on historic buildings. In-situ analyses of salt efflorescences were carried out with a portable Raman at both the so-called “Silk Tomb” and “Monastery” rock-cut façades at the Archaeological Park of Petra (Jordan). Samples were also taken to be analyzed in the laboratory with X-ray diffraction (XRD) and Environmental Scanning Electron Microscope with Energy-Dispersive X-ray spectroscopy and Cathodoluminescence (ESEM-EDS-CL). This research shows the pros and cons of these analytical techniques—and how they complement each other—to identify the occurrence and determine the origin of soluble salts, which are deeply damaging these rock-cut monuments by salt crystallization processes.

KEYWORDS cathodoluminescence, nondestructive testing, portable Raman, salt efflorescence, stone decay

INTRODUCTION

The ancient city of Petra, which is in the Shera Mountains of Southwest Jordan, was built by the Nabateans, with the influence of other civilizations, around 2000 years ago. Hundreds of monuments were carved mainly in the mid and upper Cambrian Umm Ishrin Sandstone and the Ordovician Disi Sandstone,^[1] also known as Nubian sandstone (quartzarenite). Regarding the soils derived from Nubian sandstone, Singer and Amiel^[2] mention that these can contain carbonates and soluble salts, including gypsum. The weather in this region is very dry, and the rain is seasonal and torrential in winter.^[3–5] Signs of water runoff and alveolar weathering caused by rain-water, wind, and salts can be observed on the outcrops at the mountains of the archaeological park of Petra (Fig. 1a–b). Most of the rock-cut monuments in Petra are affected by salt crystallization processes causing spalling, flaking, and salt efflorescences on the surface of the rocks (Fig. 1c–f). There are many studies on the decay processes of the rock-cut monuments of Petra.^[3,5,6] However, there is a need for deepening the knowledge of

This submission was presented during the CORALS-2 Meeting on Micro-Raman Spectroscopy and Luminescence Studies in the Earth and Planetary Sciences, which was held between May 19th and 21st, 2011, Madrid, Spain. This is an invited paper for a special CORALS-2 GEO-SPECTROSCOPY issue of *Spectroscopy Letters*.

Received 22 June 2011;
accepted 6 July 2011.

Address correspondence to
Paula López-Arce, Instituto de
Geociencias (CSIC-UCM), C/ Jose
Antonio Nováis 2, Madrid 28040,
Spain. E-mail: plopezar@geo.ucm.es

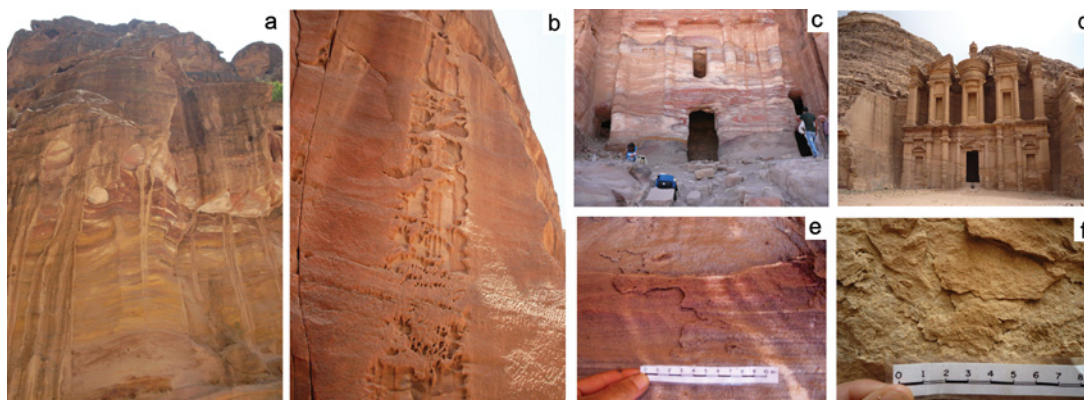


FIGURE 1 Archaeological Park of Petra (Jordan). (a) Traces of water runoff on the rock; (b) Alveolar weathering; (c) “Silk Tomb”; (d) “The Monastery”; (e) and (f) Spalling and flaking on these monuments. (color figure available online.)

weathering processes and the origin of salts, so strategies for preventive conservation to slow down weathering will become more efficient. One area still in development in the case of Petra is the use of data obtained from portable nondestructive analytical techniques (NDT), as they could allow, without any sampling or damage of structures, detection of on-site patterns of salts variability and better-informed decisions based on a wider breadth of data.

In-situ monitoring of salts using portable Raman is also a useful tool for the assessment of desalinization or cleaning treatments of artworks, since it may help monitoring the progressive salts removal and deciding when to stop the treatment.^[7] Assessment of stone deterioration by salt crystallization or identification of inorganic degradation products of stones, mortars and wall paintings can also be carried out with portable Raman equipments.^[8,9]

Portable Raman is a useful technique for approaching nondestructive analyses in situ on heritage buildings. Although arguably Raman is not the most suitable technique to analyze salts (as ionic bonds are frequent in many types of common salts), this paper shows this is still a useful technique for a quick in situ approximation to the composition of salt efflorescences with ionic-covalent bonds present on heritage buildings, being the absence of sampling the most important advantage of this technique, which is of paramount importance when considering structures where any sampling means an irreparable artistic and cultural loss.

OBJECTIVE

The aim of this research is to evaluate the use of portable Raman spectrometer in case studies of

the rock-cut monuments of Petra (Jordan). This paper shows its pros and cons in comparison to other analytical techniques and how they can complement each other to identify the occurrence and determine the origin of salt efflorescences, which are deeply damaging these monuments.

MATERIALS AND METHODS

Over 100 in-situ measurements were made with a portable Raman (Inspector RamanTM, Delta Nu[®], USA) with a 785 nm diode laser for excitation, output power of 120 mW, and integration times between 5 and 20 s (depending on the type of materials and substrate). These measurements were carried out on the first 2 m from the bottom of the “Silk Tomb,” one of the façades facing West forming part of the Royal Tombs complex, which is situated on high ground at the widest and most exposed area of the main valley (Fig. 1c); and the “Monastery,” which is located in a secluded area up in the mountains (Fig. 1d) of the Archaeological Park facing southwest. Three scans were recorded for each spectrum to improve the signal-to-noise ratio. The resolution is 8 cm^{-1} in the range $200\text{--}2000\text{ cm}^{-1}$.

In-situ analyses were compared to a purpose-made database of commercial salts: Potassium nitrate (Niter, KNO_3) (221295 – Sigma–Aldrich Quimica SA, Spain) and Calcium sulfate dihydrate (gypsum, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) (102161, Merck, Germany) with a purity of at least 99%, and measure conditions were optimized through analyses of 22 samples of salt efflorescences and substrate collected in a previous field campaign and characterized with X-Ray Diffraction (PW 1752, PHILIPS, The Netherlands) CuKa

radiation, continuous step scanning from 2° to $68^\circ 2\theta$, scan step size 0.02° and $2^\circ/\text{min}$, 40 kV, and 30 mA°. Before in-situ monitoring in the field, different integration times, to reduce background noise and increase signal/noise ratio, were tested in the laboratory with the portable Raman on the most frequent common salts found in the monuments. Six samples with the most diverse array of salts found at the studied sites were also analyzed with Environmental Scanning Electron Microscopy (ESEM) (Quanta 200 FEI, The Netherlands) with Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy (EDS) (model 7509, Oxford Instrument Analytical-Inca, UK) and Cathodoluminescence (CL) (MonoCL3, Gatan, USA).

RESULTS

Niter (KNO_3) and gypsum ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), together with halite (NaCl) and sylvite (KCl), are the most abundant salts at the Silk Tomb, whereas gypsum is the most abundant in the Monastery as the XRD and portable Raman results show.

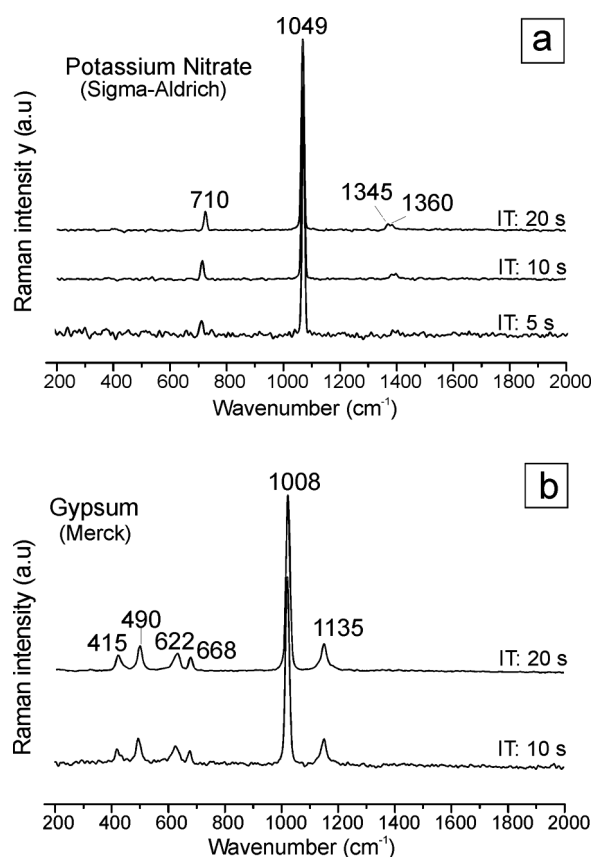


FIGURE 2 Raman spectra of commercial salts obtained with portable Raman in the laboratory using different integration times (IT): (a) Potassium nitrate; (b) Gypsum.

Figure 2 shows the results of the preliminary tests for different integration times of spectra acquisition obtained with the portable Raman in the laboratory. These results show that the higher integration times were used, the better spectra were acquired when measuring on commercial salts. However, in stone flakes or fragments was the opposite: At lower integration times, better spectra were acquired.

Raman spectra obtained in the laboratory on samples of salt efflorescences show the main bands of niter (710 , 1049 , 1345 , and 1360 cm^{-1}) and gypsum (415 , 490 , 622 , 668 , 1008 , and 1135 cm^{-1}) with lower intensity and more fluorescence than the spectra obtained in the commercial salts (Fig. 3b). The Raman spectra of these same efflorescences analyzed in situ display better defined patterns than the spectra obtained in the lab.

The efflorescences with the most diverse array of salts were found in the internal chamber of the Silk Tomb (Fig. 4). The XRD (Fig. 4a) shows a mixture of quartz (SiO_2), calcite (CaCO_3), dolomite $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$, kaolinite ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$), and niter, together with polyhalite ($\text{K}_2\text{Ca}_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_4 \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$) and syngenite ($\text{K}_2\text{Ca}(\text{SO}_4)_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})$). No Raman spectra were

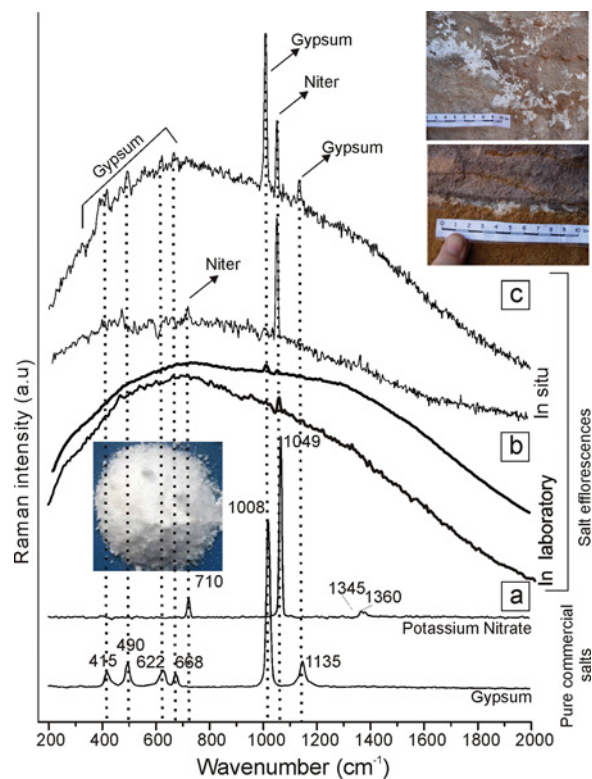


FIGURE 3 Raman spectra of pure commercial salts and salt efflorescence samples obtained with the portable Raman in the Lab and in situ in the monuments of Petra. (color figure available online.)

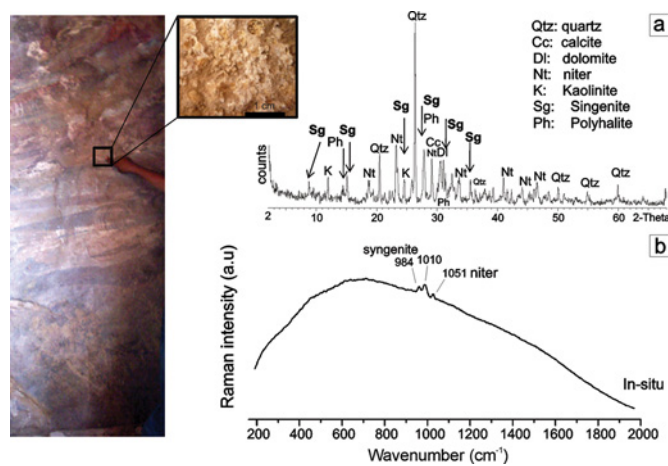


FIGURE 4 Efflorescence in the internal chamber of the “Silk Tomb.” (a) XRD; (b) Raman. (color figure available online.)

obtained in this collected sample that was analyzed in the laboratory. However, a Raman spectrum was obtained in situ, where three main bands can be observed (Fig. 4b). One band may correspond to niter (1051 cm^{-1}), and the other bands (984 and 1010 cm^{-1}) may correspond to syngenite, in agreement with the higher amount of both phases detected by XRD.

Halite (NaCl) and sylvite (KCl) are also very abundant at the studied monuments, especially as “rockmeal” crusts on the surface of the stone at the Monastery. Their identification with Raman was not possible, since these salts are not sensitive to Raman

vibrations due to their strong ionic bond, nevertheless they were easily identified with XRD (Fig. 5a) and also observed with ESEM and analyzed with EDS (Fig. 5b) and cathodoluminescence (Fig. 5c and 5d).

DISCUSSION

Salt efflorescences of gypsum ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) and niter (KNO_3) were quickly and easily identified with micro-Raman spectroscopy in most of the in-situ analyses of the buildings.

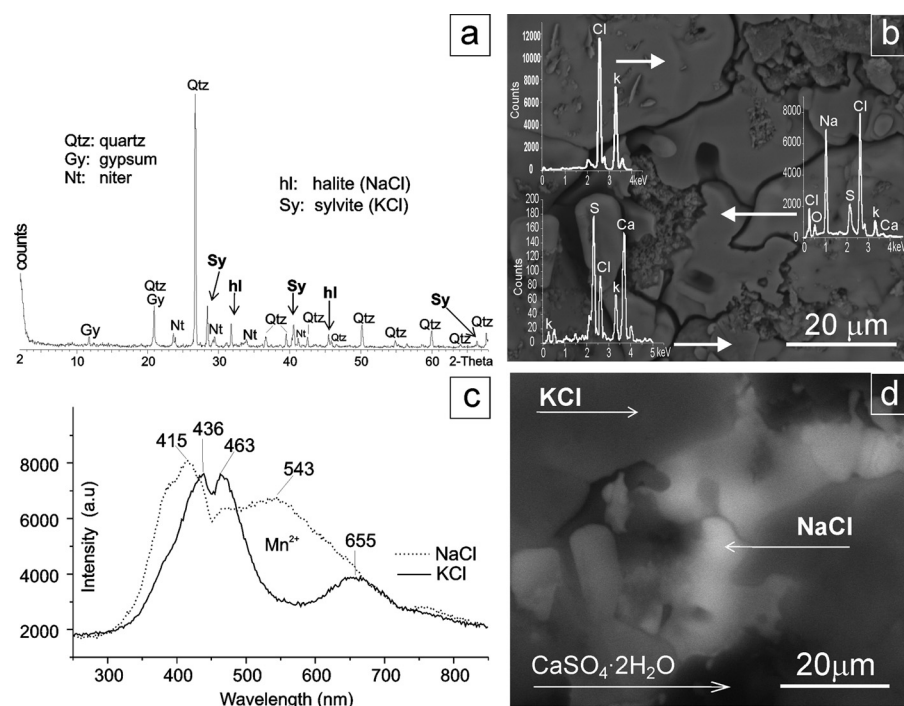


FIGURE 5 Examinations of salts. (a) XRD of a salt efflorescence sample; (b) ESEM-EDS of the same sample; (c) Cathodoluminescence (CL) spectra of sodium and potassium chlorides; (d) Pancromatic map showing luminescence of these salts.

Laboratory and in-Situ Raman Analyses

More and better spectra—with less fluorescence—were acquired in the field than in the laboratory. There are several reasons for this; firstly, the possibility of measuring the surroundings of the previously collected samples was higher and hence the broader array of salts found in the field. Secondly, measuring conditions had been optimized beforehand when measuring in situ. Moreover, the temperature and relative humidity at which the measurements are made affect the acquisition of the spectra. This adds up to the challenges mentioned by Vandenabeele et al.^[10] on the transition from a laboratory environment to in-situ Raman investigations in museums or in the field. The presence of halite (NaCl) and sylvite (KCl) is also a difficulty, as they do not present vibrational bands when pure due to their ionic bonds. These are abundant salts in Petra, and their presence in the field was inferred precisely due to this absence of spectra in measurements made on salt efflorescences. It should be noted then, when working on efflorescence found on building stone, that the absence of clear Raman spectra might not mean the absence of salts, but the presence of ionic salts.

XRD, ESEM-EDS-CL

It is common to find salts on buildings prone to phase changes due to hydration and dehydration. This is an issue when sampling at certain environmental conditions and analyzing, for example with XRD in the lab, at others. Some salts as halite, sylvite, gypsum, and niter can be easily detected with XRD. However, other hydrated salts, such as polyhalite, syngenite, and gypsum could undergo phase transitions from the environment of the monument to the environment in the lab. In-situ Raman monitoring is, therefore, an advantage to detect different states of hydration of the salts on site. In addition to being non-detectable with portable Raman, some samples show halite and sylvite whose compositional differences sometimes cannot be detected with ESEM in backscattered mode (Fig. 5b). In these cases EDS analyses show crystals with different composition related to KCl, NaCl, and CaSO₄. However, the panchromatic CL map allows distinguishing clearly the areas of NaCl (with the stronger luminescence signal compared to

the less luminescent KCl and gypsum) (Fig. 5d). CL spectra of halite, according to the literature, could be related to the presence of Mn²⁺, which substitutes Na⁺ in the crystal lattice.^[11] Luminescence phenomena of halite and alkali halides with simple structure are also explained as a thermoluminescence phosphors attributed partially to different centre types.^[12]

CONCLUSIONS

In-situ measurements with portable Raman spectrometer in the context of cultural heritage are an advantage (i) to avoid sampling, especially in the case of monuments or artworks, (ii) to avoid the influence of environmental changes that could affect hydrated salt, and (iii) to provide faster and a higher number of analyses than those that could be obtained through sampling and posterior analyses. However, when possible, optimization of the measuring conditions in the laboratory with selected samples from the object to study saves time in the field and increases the chances of obtaining a wider array of data. Some salt efflorescences, which are frequently found in buildings, such as chlorides, cannot be detected with portable Raman spectroscopy, so it is important to note that, although portable Raman does reduce dramatically the need of sampling and laboratory testing, it cannot substitute for them completely and that additional techniques, such XRD or CL, are necessary for their identification. Other salts easily identified with Raman, such as gypsum, show less luminescence signal compared to chlorides or are not detected with ESEM-EDS as N (nitrogen) in Niter.

In relation to the origin of salts, the most accessible monuments, such as the Silk Tomb, display higher rates of more complex salts (polyhalite (K₂Ca₂Mg(SO₄)₄·2(H₂O))) and syngenite (K₂Ca(SO₄)₂·(H₂O)), and specially niter (KNO₃) related to human and animal activity. The most secluded monuments, such as The Monastery, display less presence of the mentioned salts and higher rates of gypsum (CaSO₄·2H₂O), related to the geological origin of the rock. These salt effloresces are easily identified with portable Raman in the field.

ACKNOWLEDGMENTS

The authors acknowledge the financial support of PCI-AECID (A/025170/09), GEOMATERIALES

(S2009/MAT-1629), CONSOLIDER-TCP (CSD2007-0058), and JAE CSIC Programme (PL). The authors thank L. Tormo, A. J. García, and M. Furió (MNCN, CSIC) for technical support with ESEM-EDS-CL analyses and I. Serrano for technical support with XRD analyses. Special thanks go to Eng. Fawwaz R. Ishakat, from Hashemite University (Jordan), without whose help this work would not have been possible.

REFERENCES

1. Jaser, D.; Barjous, M. O. *Geotechnical Studies and Geological Mapping of Ancient Petra City*; Natural Resources Authority: Amman, Jordan, 1992.
2. Singer, A.; Amiel, A. J. Characteristics of Nubian sandstone-derived soils. *Journal of Soil Science* **1974**, *25*(3), 310–319.
3. Paradise, T. R. Petra revisited: An examination of sandstone weathering research in Petra, Jordan. In *Stone decay in the architectural environment*. *Geological Society of America Special Paper* **2005**, *390*, 39–49; Turkington, A. V. (ed.).
4. Abu-Taleb, A. A.; Alawneh, A. J.; Smadi, M. M. Statistical analysis of recent changes in relative humidity in Jordan. *American Journal of Environmental Sciences* **2007**, *3*(2), 75–77.
5. Eklund, S. Stone weathering in the monastic building complex on Mountain of St Aaron in Petra, Jordan. Master of Arts Thesis, University of Helsinki, 4, 2008.
6. Heinrichs, K. Diagnosis of weathering damage on rock-cut monuments in Petra, Jordan. *Environmental Geology* **2008**, *56*, 643–675.
7. Martínez-Azcarazo, I.; Sarmiento, A.; Maguregui, M.; Castro, K.; Madariaga, J. M. Portable Raman monitoring of modern cleaning and consolidation operations of artworks on mineral supports. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* **2010**, *397*, 2717–2725.
8. Kramar, S.; Urosevic, M.; Pristacz, H.; Mirtic, B. Assessment of limestone deterioration due to salt formation by micro-Raman spectroscopy: application to architectural heritage. *Journal of Raman Spectroscopy* **2010**, *41*(11), 1441–1448.
9. Pérez-Alonso, M.; Castro, K.; Martínez-Arkarazo, I.; Angulo, M.; Olazabal, M. A.; Madariaga, J. M. Analysis of bulk and inorganic degradation products of stones, mortars and wall paintings by portable Raman microprobe spectroscopy. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* **2004**, *379*, 42–50.
10. Vandenebee, P.; Weis, T. L.; Grant, E. R.; Moens, L. J. A new instrument adapted to in situ Raman analysis of objects of art. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* **2004**, *379*, 137–142.
11. Gorobets, V. S.; Rogojine, A. A. *Luminescent Spectra of Minerals*; All-Russia Institute of Mineral Resources (VIMS), Moscow, 2002; 300.
12. Krbetschek, M. R.; Goëtze, J.; Dietrich, A.; Trautmann, T. Spectral information from minerals relevant for luminescence dating. *Radiation Measurements* **1997**, *27*(5/6), 695–748.

Evaluación del tratamiento de consolidación de dolomías mediante nanopartículas de hidróxido de calcio en condiciones de alta humedad relativa

L.S. GOMEZ-VILLALBA*, P. LÓPEZ-ARCE*, A. ZORNOZA*, M. ÁLVAREZ DE BUERGO*, R. FORT*

Instituto de Geociencias (CSIC-UCM) C.P. 28040, Madrid España

En este artículo se presentan los resultados del tratamiento aplicado a muestras de piedra dolomía mediante una solución coloidal isopropílica basada en nanopartículas de hidróxido de calcio en una concentración de 2,0g/l. El proceso de consolidación de la piedra ha sido monitoreado antes y después de su aplicación a los 28 días de estar expuesta a una atmósfera del 75% de humedad relativa. Se ha realizado un estudio morfológico y estructural del consolidante confirmándose el proceso de carbonatación. Los resultados de difracción de rayos X, microscopía electrónica (TEM y ESEM) y difracción de electrones realizados al producto consolidante han confirmado la transformación de la fase portlandita a los polimorfos de carbonato de calcio de tipo calcita, aragonito y vaterita. Los ensayos petrofísicos realizados a la piedra antes y después de su aplicación, han demostrado que se produce una mejora de las propiedades físicas e hídricas indicado por el aumento tanto en la velocidad de propagación de ultrasonidos como en la densidad del material y una disminución de su coeficiente capilar, así como de la porosidad abierta sin producirse modificaciones significativas en el color y el brillo. La aplicación del tratamiento de consolidación propuesto, con este tipo de soluciones coloidales de nanopartículas, es un método natural y compatible con las características petrológicas del sustrato, sin generar daños secundarios sobre la piedra, resultando un método eficaz para la mejora de la durabilidad de rocas carbonáticas.

Palabras clave: Consolidación, piedra, polimorfos de carbonato de calcio, nanopartículas de hidróxido cálcico, humedad relativa.

Evaluation of a consolidation treatment in dolostones by mean of calcium hydroxide nanoparticles in high relative humidity conditions

In this article, the results of a treatment applied to dolomitic stones using an isopropyl colloidal solution based on calcium hydroxide nanoparticles with a concentration of 2.0g/l are presented. The consolidation process in the stone has been checked before and after 28 days of exposure to 75% relative humidity. Morphologic and structural studies of the consolidating product confirmed the carbonation process. X ray diffraction, electron microscopy (TEM and ESEM), and electron diffraction carried out on the consolidating product have confirmed the transformation of portlandite phase to calcium carbonate polymorphs, calcite, aragonite and vaterite. Petrophysical tests performed on the stone before and after the application of the product have shown the improvement in the physical and hydric properties due to the increase in the ultrasound velocity and density of the material, and a decrease in the capillarity coefficient and open porosity without significant changes in colour and brightness. The application of the consolidating product in the proposed experimental conditions is a natural method, compatible with the petrological characteristics of the substrate, without secondary damages on the stone, being an effective method to improve the durability of carbonate stones.

Keywords: Consolidation, stone, calcium carbonate polymorphs, calcium hydroxide nanoparticles, relative humidity.

1. INTRODUCCIÓN

Dentro de los materiales de construcción, la dolomía ha sido uno de los materiales pétreos más ampliamente utilizados en patrimonio arquitectónico y escultórico. Este tipo de roca carbonatada está compuesta predominantemente por dolomita (carbonato de calcio y magnesio) aunque se encuentra asociada en cantidades variables a carbonatos de calcio (calcita). Además de ser empleada como roca ornamental, también ha sido utilizada para áridos de machaqueo, morteros y en la fabricación de cerámicas y pinturas.

Como todos los materiales que constituyen el patrimonio cultural histórico y construido, la dolomía está sometida a diferentes procesos de deterioro, bien por las características

intrínsecas de los mismos— principalmente mineralogía y textura—, bien por agentes externos. Entre estos últimos, cabe destacar la acción del agua, la presencia de sales y el causado por el uso inapropiado de ciertos tratamientos reparadores de conservación [1] [2], sin olvidar el deterioro acelerado que pueden generar las condiciones medioambientales agresivas a las que se ven sometidos en ocasiones los materiales [3], [4].

El deterioro resultante puede generar una pérdida de la cohesión interna de los constituyentes de los materiales, con pérdida física de material y del valor histórico y cultural de los elementos patrimoniales. Para remediar este hecho, se utilizan productos consolidantes, cuya misión es la de

restablecer la cohesión perdida. Los productos que se han venido utilizando hasta la fecha pueden clasificarse como de naturaleza orgánica (bien naturales o sintéticos), inorgánica o mixtos (organominerales). La eficacia de dichos productos depende de las características del sustrato sobre los que se aplique, de las propiedades del producto en sí, de la compatibilidad producto-sustrato, y de las técnicas, métodos y condiciones de aplicación, entre otras muchas variables.

Respecto a los productos orgánicos y organominerales (también conocidos como organosilícicos), pueden resultar eficaces a corto y medio plazo. El principal problema que presentan es su durabilidad en el tiempo [5], ya que al poseer una naturaleza distinta a la del sustrato mineral, sus propiedades son distintas y su comportamiento en el tiempo también diferente, es decir, evolucionan de forma desigual. Es conocido el hecho de la necesidad de reaplicación de este tipo de productos para conseguir una efectividad y durabilidad a largo plazo.

Por todo ello parece razonable emplear productos que sean más idóneos y compatibles con la naturaleza mineralógica del sustrato pétreo deteriorado que se quiere consolidar. Así, uno de los consolidantes inorgánicos más conocidos desde tiempos históricos es el hidróxido cálcico [6] [7]. El método "*limewater/limewash putty method*", se basa en el hecho de que cuando el hidróxido cálcico se expone al CO_2 atmosférico en condiciones de humedad, se produce su carbonatación, reaccionando y transformándose en carbonato cálcico. Sin embargo, este método ha resultado en muchos casos insatisfactorio por la escasa penetración de la disolución en el interior del material pétreo y su imposibilidad por tanto para conseguir una consolidación completa de la parte deteriorada del material [8], [9].

El desarrollo en los últimos años de la nanociencia y la nanotecnología ha abierto la posibilidad a diferentes áreas científicas. Esta nueva ciencia posibilita nuevas aplicaciones de los materiales que anteriormente eran inviables, ya que a escala nanométrica el comportamiento de los materiales se ve modificado como resultado de la reducción del tamaño de partícula. La nanotecnología aporta a la ciencia de la conservación del patrimonio cultural nuevos productos que mejoran las propiedades de protección y consolidación de los materiales, con ventajas muy superiores a otros tratamientos tradicionales.

Es por ello que parece que la aplicación de nanopartículas de hidróxido cálcico dispersas en diferentes tipos de alcoholes para la consolidación de materiales carbonáticos puede llegar a solventar este problema [10], [11].

Un nanomaterial se define como aquel material que posee unas características estructurales donde al menos una de sus dimensiones está en el intervalo de 1-100 nanómetros. Una partícula de tamaño nanométrico proporciona una área específica superficial mayor para la interacción molecular y por tanto, incrementa su velocidad de reacción.

En los últimos años, a la par que ha avanzado la nanotecnología, las casas comerciales ofrecen productos para ser aplicados en diferentes campos de aplicación. Dentro de ellos existen actualmente en el mercado "nanomateriales" para ser aplicados como consolidantes en piedra, pinturas murales, materiales cerámicos, etc. Sin embargo, la estabilidad de dichos consolidantes y su eficacia están aún en fase de evaluación [12].

La utilización de nanopartículas de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ para la consolidación de materiales carbonatados viene marcado por una serie de mejoras en sus propiedades para garantizar el éxito del proceso como son la morfología y el tamaño de los cristales, la tasa y el efecto de la carbonatación en el crecimiento cristalino

y en el grado de cristalinidad, el control de la profundidad de penetración, la concentración de la solución, aditivos y disolventes, y las cuestiones de solubilidad de los productos [13].

En este trabajo se analizan las características de un consolidante comercial a base de nanopartículas de hidróxido cálcico, y se valora la eficacia de su aplicación a un material carbonático en función del tiempo y de la humedad relativa, por considerar que esta última variable juega un importante papel en el proceso de carbonatación del hidróxido cálcico.

A diferencia de los trabajos realizados anteriormente [10,11], el presente estudio está enfocado a evaluar los resultados de la aplicación de un producto comercial diferente, aunque igualmente basado en nanopartículas de hidróxido de calcio para aplicaciones como consolidante. En este caso, el consolidante utilizado ha sido obtenido por el mismo método de síntesis coloidal, aunque con diferentes condiciones experimentales [14]. Con el fin de evaluar el comportamiento de este producto se ha variado la concentración de la solución precursora utilizando el mismo disolvente y se ha modificado la aplicación del mismo sobre el material pétreo, tal y como se describe a continuación.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

2.1 Preparación de la solución precursora y proceso de aplicación del consolidante

El producto utilizado como consolidante está basado en una solución coloidal comercial de hidróxido de calcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) [14] disuelta en alcohol isopropílico con una concentración inicial de 20g/l a partir de la cual se obtuvo una suspensión isopropílica de 2,0g/l. Dicha solución precursora fue incorporada en una cámara climática sin flujo extra de CO_2 , sin aditivos, a una temperatura constante de 20° C. La cámara climática fue adecuada a una humedad relativa del 75% mediante la aplicación de una solución salina supersaturada en NaCl.

La piedra utilizada para evaluar el efecto del consolidante proviene de una dolomía de edad cretácica de la región de Redueña (Norte de Madrid-España), material muy utilizado en la construcción de edificios históricos españoles [15]. Esta dolomía está caracterizada por presentar una alta porosidad y consistencia deleznable, lo que la hace susceptible a agentes de deterioro por pérdida de cohesión del material.

Las muestras provienen de una antigua cantera de dónde antiguamente se extraía este tipo de variedad pétreo. Para su análisis se cortaron probetas de tamaño 2.5×2.5×1.5 cm.

Para el proceso de consolidación con la solución coloidal, las probetas fueron depositadas en un vaso de precipitados de vidrio al cual se le añadió previamente 30 ml aprox. de producto hasta cubrir 3 mm la base de la probetas. Éste se cubrió con parafilm, para evitar la evaporación del producto, y se introdujo a continuación en una bañera de ultrasonidos durante 2 h, para permitir la penetración del producto en el sustrato pétreo por capilaridad ayudado por la dispersión inducida mediante ultrasonidos. Finalmente, las probetas se introdujeron en la cámara climática a 20°C de temperatura (T) y 75% de humedad relativa (HR), ya que en investigaciones previas se ha podido comprobar la mayor efectividad de este tipo de producto como tratamiento consolidante bajo estas condiciones [10]. La caracterización petrofísica de las probetas de piedra se realizó antes y después de 28 días de consolidación dentro de la cámara climática.

2.2 Técnicas de caracterización

2.2.1 CARACTERIZACIÓN DEL CONSOLIDANTE

La caracterización morfológica y química de la solución coloidal, a 14 y 28 días de exposición, fue realizada mediante las técnicas de microscopía electrónica de barrido (ESEM) y microscopía electrónica de transmisión (TEM). Se utilizó el microscopio de barrido FEI Quanta 200 en modo de operación ambiental (ESEM) con detector de energía dispersiva de rayos X (EDX) de análisis integrado OXFORD INSTRUMENTS ANALYTICAL-INCA y el microscopio de transmisión Jeol JEM 2000 a 200KV con detector de energía dispersiva de rayos X Link, equipado con detector de difracción de electrones en modo selección de área (*saed*). El estudio microestructural y la identificación de fases cristalinas se realizó mediante las técnicas de difracción de rayos X y difracción de electrones. Se utilizó un difractor X'Pert Pro MPD Panalytical X'Celerator, en un rango de 2θ de 5-80°, un tamaño de paso de 0,033° y 200,025 segundos por paso en modo continuo.

2.2.2 CARACTERIZACIÓN MINERALÓGICA Y TEXTURAL DE LA PIEDRA ANTES Y DESPUÉS DEL TRATAMIENTO

La caracterización de la piedra antes de la aplicación del consolidante se realizó mediante las técnicas de microscopía óptica de luz polarizada transmitida y microscopía electrónica de barrido ambiental. Para el estudio petrográfico se elaboraron previamente láminas delgadas del material con una superficie de 3 cm x 2 cm y un espesor de 30 micrómetros. Por medio del análisis petrográfico se determinaron las características texturales, la composición mineralógica, el tamaño de los cristales y el grado de alteración de los mismos utilizando un microscopio petrográfico de marca OLYMPUS BX51 con cámara digital acoplada.

La piedra antes y después de la aplicación de la solución coloidal fue analizada en el mismo microscopio electrónico de barrido en modo de operación ambiental (ESEM). Mediante este estudio se identificaron los minerales presentes, su morfología, grado de fracturación y tamaño de los poros en la muestra antes de la aplicación del consolidante. La misma superficie pétreo, una vez expuesta a la solución (28 días al 75% HR), fue analizada identificando las variaciones como resultado de la aplicación del producto, determinando las fases mineralógicas formadas sobre el sustrato, alteración de la superficie y su efecto sobre la porosidad intra e intergranular. Estas mismas muestras fueron estudiadas mediante difracción de rayos X en las mismas condiciones que se realizó el análisis del producto consolidante.

El programa Digital Micrograph™ Gatan Inc. fue empleado para la interpretación de las imágenes obtenidas por ESEM, TEM y de los patrones de difracción de electrones.

2.2.3 CARACTERIZACIÓN PETROFÍSICA

Para evaluar la variación del color, la porosidad y el comportamiento hídrico del sustrato pétreo producida por la aplicación del producto consolidante, se realizó su caracterización petrofísica antes y después del proceso de consolidación empleando las siguientes técnicas no destructivas (TND): espectrofotometría, velocidad de propagación de ultrasonidos, determinación de la absorción de agua al vacío

y por capilaridad a presión atmosférica. La espectrofotometría se utilizó para medir los parámetros cromáticos sobre la superficie de la parte superior y base de las probetas de piedra antes y después de la consolidación. Para ello, se empleó un espectrofotómetro (MINOLTA CM-700d) considerando los parámetros correspondientes a la escala CIELAB (1976). Se evaluaron los parámetros de luminosidad (L^*), parámetro rojo-verde (a^*), parámetro azul-amarillo (b^*), índices de amarillo (IA) y de blanco (IB) medidos según ASTM 313-76. Se aplicaron las siguientes condiciones de medida: rango de longitud de onda (λ) 400–700 nm, intervalo de $\lambda=10$ nm, resolución 0.01%, tiempo de medida 1 seg aprox., modo de medida SCI, rangos de campo de medida de 1 a 3 mm, límite de valores de ± 1.5 para los parámetros $L^* a^* b^*$. Como iluminante estándar se ha seleccionado el D65 con un ángulo de visión o ángulo del observador de 10°. Con los parámetros cromáticos obtenidos, se calculó la variación total de color definida como $\Delta E^* = ((\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2)^{1/2}$.

La velocidad de propagación de ultrasonidos proporciona información sobre la durabilidad de los materiales y su grado de deterioro. Su magnitud depende del tiempo de propagación del impulso ultrasónico, de la densidad del material y de la presencia de huecos. Se han efectuado medidas directas, consistentes en colocar los transductores (emisor y receptor de ondas ultrasónicas) enfrentados en planos paralelos pero opuestos de las probetas. El aparato de medida utilizado es un equipo portátil PUNDIT C.N.S. Electronics, con transductores de frecuencia 1MHz y un diámetro de contacto de 10 mm. Para asegurar un buen contacto entre los transductores y la superficie de los materiales, como sustancia acoplante se ha empleado un gel acuoso de carboximetil celulosa (Sichozell Kleister, Henkel). Se han realizado 12 medidas en cada probeta, en modo directo transmisión/recepción, 4 en cada dirección del espacio, determinando el valor medio, la desviación estándar y la anisotropía total y la relativa. La medida de anisotropía está relacionada con la heterogeneidad de los materiales rocosos y consiste en la medida de la variación de las propiedades de los materiales en función de la dirección en la que se midan. Tanto el índice de anisotropía total (dM%) como el relativo (dm%), corresponden a las velocidades obtenidas en cada una de las tres direcciones espaciales y ortogonales en cada probeta, teniendo en cuenta la velocidad mínima, la máxima y la intermedia.

La absorción de agua por capilaridad se llevó a cabo para estudiar el coeficiente capilar de las muestras antes y después de la consolidación, mediante un equipo de registro de datos continuo, ACUASOR. El ensayo de absorción de agua bajo vacío se realizó para determinar la densidad real y aparente, la porosidad abierta y para cuantificar la cantidad de agua absorbida por las muestras una vez alcanzada la saturación, según la norma UNE-EN 1936:2007 [16].

3. RESULTADOS

3.1 Caracterización del consolidante

La solución precursora antes de ser depositada en la cámara a 75% de humedad relativa fue observada mediante microscopía electrónica de transmisión. La figura 1a muestra una imagen de TEM en campo claro de la solución precursora en la que se identifican cristales hexagonales, no agregados, sin orientación preferencial de hidróxido de calcio, los cuales

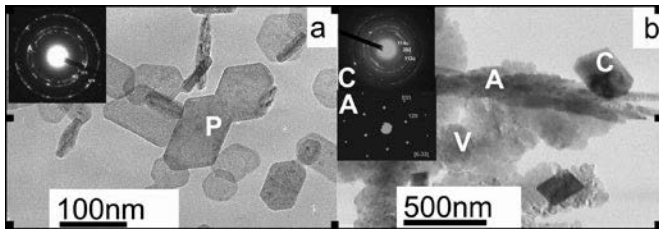


Figura 1. Micrografías en microscopio electrónico de transmisión en campo claro y patrones de difracción de selección de área (*saed*) del producto consolidante. a) "as deposited" y *saed* indexado según la portlandita. b) Después de 14 días de exposición al 75% de humedad relativa, indicando los polimorfos: calcita (C), vaterita (V) y aragonito (A), y patrones *saed* de la calcita y el aragonito.

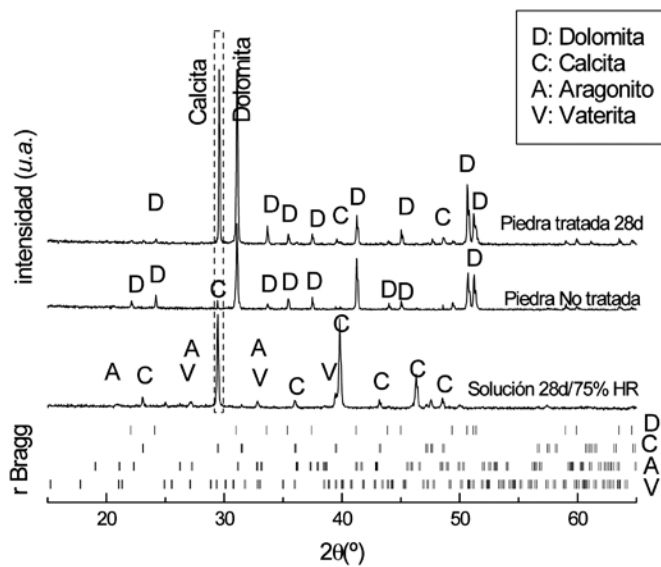


Figura 2. Patrones de difracción de rayos X de la solución consolidante después de 28 días de exposición al 75% de humedad relativa; de la piedra no tratada y de la piedra después de 28 días con el tratamiento a una humedad relativa del 75%.

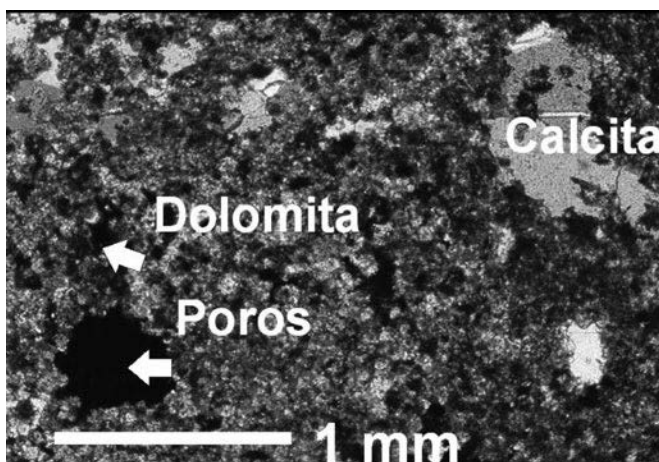


Figura 3 Micrografía en microscopio óptico de luz transmitida (polarizadores cruzados) de la piedra dolomía antes del tratamiento de consolidación.

fueron confirmados mediante difracción de electrones como portlandita (JCPDS= 72-0156, P-3m1, $a=3,585\text{\AA}$, $c=4,895\text{\AA}$, SG= 164), con un tamaño de partícula de 103 ± 30 nm. En la figura 1b, la imagen TEM en campo claro muestra la misma solución precursora después de 14 días de exposición a 75% de humedad relativa. En ella se diferencian tres polimorfos de carbonato de calcio correspondientes a cristales romboédricos de calcita (C) con tamaño variable entre 290 y 630nm, cristales fibrosos de aragonito (A) de tamaño entre 1-2,4 μm y cristales aciculares de vaterita (V) con tamaño entre 160 y 260 nm. La identificación de las fases ha sido confirmada mediante difracción de electrones y difracción de rayos X. Estudios realizados sobre la misma solución, después de 21 días de exposición han determinado la presencia de la fase calcita asociada con el carbonato de calcio monohidratado conocido como monohidrocalcita (JCPDS=29-0306). Los resultados de difracción de rayos X del consolidante después de estar expuesto durante 28 días se observan en la figura 2, donde son comparados con la piedra antes y después de ser tratada con el consolidante. Los máximos de difracción del consolidante coinciden con las reflexiones típicas de la calcita (C), el aragonito (A) y la vaterita (V).

3.2 Caracterización de la piedra antes y después de la aplicación del consolidante

3.2.1 DIFRACCIÓN DE RAYOS X

En la figura 2 se muestran los patrones de difracción de rayos X de la piedra antes y después de 28 días del tratamiento con nanopartículas. En la misma figura se indican las posiciones de Bragg de las fases, dolomita (JCPDS=84-1208), calcita (JCPDS=05-0586), aragonito (JCPDS=72-0606) y vaterita (JCPDS=72-1616).

En la piedra no tratada, el patrón de difracción de rayos X muestra los máximos de difracción típicos de la dolomita ($2\theta \sim 31, 50,6^\circ$), y con menor intensidad máximos correspondientes a la calcita ($2\theta \sim 29,4^\circ$).

En la piedra tratada, el patrón de difracción de rayos X de la piedra después del tratamiento con nanopartículas indica que después de 28 días, además de las reflexiones típicas de la dolomía (predominantemente fase dolomita), se ha producido un incremento en la intensidad de la fase calcita, siendo bastante notorio en el pico de difracción de mayor intensidad ($2\theta \sim 29,4^\circ$, $hkl = 104$).

3.2.2 CARACTERIZACIÓN MICROSCÓPICA

La figura 3 muestra la imagen al microscopio óptico de luz transmitida de la dolomía de Redueña antes de su consolidación. Esta roca es una dolomía con estructura masiva constituida mayoritariamente por cristales anhedrales de dolomita ($\text{MgCa}(\text{CO}_3)_2$). El tamaño de los cristales varía entre 25 μm y 93 μm . En menor proporción se identifican cristales anhedrales de calcita con tamaño mayor a la dolomita llegando a formar cristales de 850 μm por procesos de cementación de la porosidad de la roca. La porosidad es fundamentalmente intercrystalina (20 %), con morfología regular y tamaño entre 12 y 70 μm . Igualmente se identifican poros con morfologías más irregulares y de mayor tamaño que generan formas subredondeadas y alargadas, las cuales pueden sufrir coalescencia, con tamaños que alcanzan hasta 1 mm de diámetro, localmente con relleno de calcita como ha sido previamente descrito. [10], [15].

Tabla I. VARIACIONES CROMÁTICAS PRODUCIDAS EN LAS MUESTRAS DE DOLOMÍA DESPUÉS DEL TRATAMIENTO.

Localización	ΔL^*	Δa^*	Δb^*	ΔC^*	ΔE^*	ΔIA^*	ΔIB^*
Parte superior	-0,12	-1,04	-2,03	2,28	2,28	-3,78	-7,41
Parte inferior	-1,86	0,6	2,08	2,85	2,85	3,55	-9,5

La piedra, al microscopio electrónico de barrido, (Figuras 4a-4c) muestra predominantemente cristales romboédricos de dolomita (40-55 μ m) aunque localmente pueden llegar a tamaños hasta 100 μ m, a menudo desarrollando caras cóncavas y agregados cristalino-granulares con superficies altamente porosas (entre 5-21 μ m). Se identifican cristales predominantemente tabulares de calcita esparítica que llegan a tener un tamaño de 440 μ m, generados por un proceso de de-dolomitización de la matriz dolomítica desarrollando localmente romboedros (Fig. 4a y 4c). Hay un predominio de porosidad intra-cristalina que afecta predominantemente a la dolomita, sobre la porosidad inter-cristalina, más común en los contactos entre planos calcícticos-dolomíticos. Los espacios porales se dividen en poblaciones de poros pequeños, entre 6 y 12 μ m, que son comunes en el contacto calcita-dolomita, poros medianos entre 45 μ m y 70 μ m y poros grandes variables entre 100 a 500 μ m, que afectan a la matriz dolomítica.

Tal y como ha sido observado mediante las imágenes de ESEM, obtenidas sobre la cara superior de la probeta, el consolidante aplicado a la piedra después de 28 días de la aplicación del consolidante y expuesta a 75% de humedad relativa (Figura 4b) ha penetrado en los planos de clivaje asociados a la calcita y en los espacios porosos entre la calcita y la dolomita. Un detalle de la carbonatación, se aprecia en el suavizado de la superficie que se aprecia en la imagen ampliada de la piedra después de la consolidación (figura 4d) en comparación con la misma antes de consolidar (figura 4c). La figura 5 muestra un detalle de las figuras 4c y 4d, en donde

se aprecia la porosidad de la piedra antes (figura 5a) y después de 28 días de tratamiento (figura 5b). Sobre esta zona se ha realizado un estudio estadístico de la porosidad basado en el análisis de las imágenes de microscopía electrónica de barrido, comparando los diámetros de poros. Los resultados obtenidos se han graficado en los histogramas de frecuencias de la distribución del tamaño de poro antes (figura 5c) y después de aplicar el producto (figura 5d). A partir de las medidas se deduce que el consolidante no rellena los poros mayores de 110 μ m de diámetro; sin embargo, ha rellenado los poros predominantemente en el intervalo entre 30 y 110 μ m de diámetro. En algunos casos se ha producido el relleno total de estos poros, mientras que en otros, se ha producido un relleno parcial que ha dado lugar a un ligero incremento de los poros de tamaño menor de 10 μ m.

3.2.3 CARACTERIZACIÓN PETROFÍSICA

Los resultados de espectrofotometría se resumen en la Tabla I, indicando los parámetros cromáticos de la piedra antes de ser tratada y después de aplicar el consolidante. Se aprecia un ligero cambio cromático con tendencia al oscurecimiento de la superficie tratada al disminuir el índice de Luminosidad (L^*) en 1,86 unidades y un incremento de la Croma (C^*) de 2,85 unidades. El parámetro cromático que más cambia, al tratar a la dolomía con el consolidante, es el índice de Blanco (IB) que disminuye en 8,56 unidades. El índice de amarillo tiende a incrementarse, (2,51 unidades). Las modificaciones de color

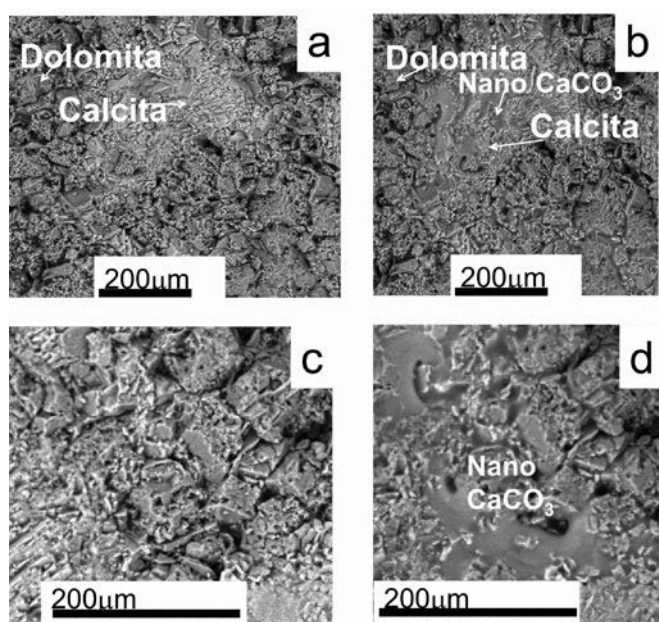


Figura 4. Micrografías en microscopio electrónico de barrido en modo de operación ambiental (ESEM) de la piedra antes del tratamiento (Figuras 4a y 4c) y después de 28 días de aplicación del consolidante (Figuras 4b y 4d). Cara superior de la probeta.

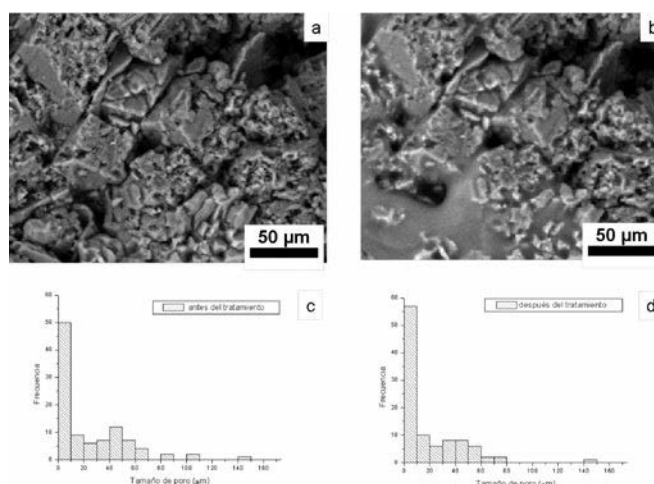


Figura 5 Detalle de las figuras 4c y 4d sobre la cara superior de la probeta mostrando la porosidad de la piedra antes (5a) y después de 28 días de tratamiento (5b). Histogramas de frecuencias de la distribución del tamaño de poro antes (5c) y después del tratamiento (5d), obtenido a partir de las medidas realizadas en la región seleccionada.

que genera el tratamiento se pueden considerar que no alteran la percepción cromática de la superficie tratada al tener un cambio global del color ($\Delta E^*=2,85$) inferior a 5 unidades.

Los datos obtenidos de la caracterización hídrica de las muestras antes y después de la consolidación se resumen en la Tabla II. Los resultados del ensayo de absorción de agua a vacío indican que se produce un muy ligero descenso de la porosidad abierta y de la saturación de agua después de la consolidación de las muestras. Sin embargo, los resultados del ensayo de absorción de agua por capilaridad indican que las muestras sufren un descenso del coeficiente de capilaridad (C) del 33% aproximadamente.

Los resultados obtenidos de las medidas de propagación de velocidad de ultrasonidos se resumen en la Tabla III. Se observa que como resultado de la consolidación hay un aumento en la velocidad media de la transmisión ultrasónica a través del material en cerca de un 12%. A partir de los valores de velocidad de ultrasonidos, antes de la consolidación, se detecta un grado de anisotropía muy bajo, tanto del índice de anisotropía absoluto (dM) como del relativo (dm). Al consolidar, la dolomía aumenta notablemente su anisotropía, duplicando el valor de la anisotropía absoluta, y multiplicando por 10 el valor de la anisotropía relativa.

4. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

El proceso de carbonatación ha sido confirmado tanto en la transformación de fase a partir de portlandita en el producto utilizado como consolidante, como en el efecto del mismo sobre el sustrato pétreo al cual fue aplicado. La transformación de fase en las nanopartículas ha sido completa generando los polimorfos de carbonato de calcio, calcita, aragonito y vaterita, sin evidencias de la fase precursora portlandita incluso a los 14 días de exposición. No obstante, dicha solución al finalizar los 28 días de exposición a la humedad relativa del 75% es heterogénea estructuralmente. La existencia de las tres fases anhidras polimórficas está indicando que aún no se ha conseguido la estabilidad estructural. Evidencia de ello es la presencia de las fases inestables aragonito (ortorrómbico) y vaterita (hexagonal), con un crecimiento cristalino distinto, que puede llegar a afectar los resultados del comportamiento hídrico una vez aplicados en la piedra. Un comportamiento similar en cuanto al proceso de transformación de fases ha sido obtenido utilizando una solución coloidal de nanorestore® con mayor concentración [11], aunque en este caso el grado de cristalinidad es más bajo identificándose alto contenido de carbonato de calcio amorfo y monohidrocalcita. Los resultados obtenidos aquí, son comparables con los ensayos realizados a 90% de humedad relativa en iguales condiciones utilizando el mismo producto consolidante. En esas condiciones, el proceso de formación

de la calcita es más rápido y a 28 días de tratamiento las fases inestables han sido transformadas totalmente a calcita [17].

En el proceso de carbonatación, el CO_2 presente en el ambiente reacciona con el $\text{Ca}(\text{OH})_2$ en presencia de una humedad relativa alta generando el CaCO_3 , siendo la principal causa de endurecimiento en diferentes materiales. Sin embargo, factores como la concentración de CO_2 en la atmósfera o el contenido de agua como fase vapor influyen en el proceso de saturación. Es por esto que la difusión del CO_2 a altas humedades relativas puede estar condicionada por la presencia de la fase vapor, o por iones hidroxilo que pueden estar presentes dentro de los poros. El proceso de difusión del anhídrido carbónico solo es posible cuando los poros se encuentran llenos de aire, lo que realmente está controlando el proceso de carbonatación en los espacios porales.

Las pequeñas diferencias manifestadas principalmente a partir de las medidas de ultrasonidos y anisotropía están relacionadas con el avance del consolidante, quien va rellenando los poros de acuerdo a su geometría, llegando a generar una anisotropía paralela al avance del ascenso capilar. El carbonato de calcio puede llegar a colmatar los poros de la dolomía al formar una superficie, lo que puede llegar a cerrar algunos de ellos e impedir el avance de la reacción. Este comportamiento está directamente relacionado con la manera como ha sido aplicado el producto. La penetración del tratamiento alcanza los 1,5 centímetros de espesor de la probeta, debido a que la aplicación realizada por capilaridad ha ascendido a lo largo de toda la probeta, hasta colmatar la superficie superior de la misma, tal como se aprecia en la Figura 5.

De hecho, el incremento en la anisotropía, está muy relacionado con el método de consolidación, por absorción capilar de la solución con las nanopartículas, que ha debido generar una especie de corteza o franja consolidada mediante los frentes de ascensión capilar, principal responsable del aumento de velocidad en el eje z, y por tanto del aumento de la anisotropía absoluta o total, en la que se ven implicadas las medidas tomadas en los tres ejes x, y, z. La anisotropía relativa, que es la que más aumenta, es la que se concentra en el plano xy. Es bastante claro que la distribución del consolidante en este plano debe obedecer a la estructura cristalina del material, y por lo que se observa a partir de las observaciones de ESEM y DRX, es la calcita la que inicialmente imprime una orientación más marcada al material, ya que es a través de la red porosa que dejan los cristales de calcita por donde se observa que el consolidante rellena y reduce porosidad, lo cual no se observa tanto en las zonas de cristales dolomíticos, que parecen dejar poros más grandes, y que la solución de nanopartículas no aprovecha de igual modo los capilares más estrechos que genera la calcita. Así es que por todo ello, se considera que la consolidación sigue la orientación inicial de la estructura calcítica inicial, y que la marca aún más, sin descartar

TABLA II. RESULTADOS DE LOS ENSAYOS DE CARACTERIZACIÓN HÍDRICA: ABSORCIÓN DE AGUA, POR CAPILARIDAD A PRESIÓN ATMOSFÉRICA Y AL VACÍO, ANTES Y DESPUÉS DE LA CONSOLIDACIÓN DE LAS MUESTRAS.

Coeficiente capilar (C) ($\text{g}/\text{m}^2\cdot\text{s}^{0.5}$)		ΔC (%)	Saturación (S) (%)		ΔS (%)	Porosidad abierta (P) (%)		ΔP (%)
Antes	Después		Antes	Después		Antes	Después	
143,66	107,35	-33,82	10,14	10,09	-0,05	22,31	22,27	-0,04

procesos de fisuración orientada asociada a la consolidación, fenómenos de disolución localizada, o de efectos cuña. Carlson 1983 [18], indica que la nucleación de la calcita, dentro de los espacios porosos, suele ocurrir de manera heterogénea en forma de crecimientos orientados epitaxiales; indica además que la morfología y orientación de los cristales de calcita van a estar controladas por el aragonito precursor. En el caso de estudio, se ha comprobado mediante DRX sobre la muestra del consolidante, que puede llegar a existir a los 28 días en muy baja proporción la fase aragonito asociado a calcita. Es por tanto probable que aunque la presencia de la fase inestable aragonito en el substrato pétreo analizado por el mismo método puede estar en muy baja proporción, por debajo del límite de detección de la difracción de rayos X, contribuya a la modificación del comportamiento anisotrópico de la piedra tratada. Incluso, no se puede descartar el efecto de la presencia en pequeñas proporciones de la fase vaterita, la más inestable de todos los polimorfos de carbonato de calcio.

Dado que el proceso de precipitación de los carbonatos de calcio se realiza en condiciones especiales a partir de nanocristales de portlandita en una solución coloidal alcohólica, se deben tener en cuenta diferentes variables como son el posible intercambio iónico Mg^{2+}/Ca^{2+} que puede existir en el entorno piedra-consolidante, la presencia de moléculas de agua o grupos hidroxilo que pueden entrar en la estructura cristalina de los carbonatos tanto de calcio como de magnesio, el efecto del tamaño sobre la cinética de carbonatación y el efecto de la diferencia en la tensión superficial en el medio. En el proceso, además de los típicos polimorfos anhídros pueden llegar a precipitarse fases inestables hidratadas como la monohidrocalcita e incluso puede darse el caso de formar soluciones sólidas con diferentes relaciones Mg/Ca en donde pueden llegar o no a estar implícitas moléculas de agua. La transformación de fase a partir de estas soluciones sólidas puede generar modificaciones en la energía libre de formación, lo que se refleja en modificaciones locales en el volumen de los polimorfos y que actúan modificando localmente la estructura porosa.

El intercambio Mg^{2+}/Ca^{2+} en rocas dolomíticas en ambientes acuosos ha sido ampliamente estudiado [19], y se ha aplicado a condiciones específicas como soluciones acuosas y estabilidad

en poros y microporos en ambientes marinos, donde se ha determinado el papel fundamental que ejerce la relación Mg^{2+}/Ca^{2+} sobre la precipitación de las fases de carbonatos.

Este efecto de la carbonatación ha sido valorado en nanopartículas suspendidas en isopropanol con diferente concentración obtenidas por otros métodos de síntesis [10], [20]. En pruebas llevadas a cabo por Daniele y Taglierei 2010 [20], al 70% de humedad relativa, el agua residual y la concentración afectan significativamente la eficiencia de la carbonatación. Los ensayos realizados por López-Arce et al 2010 [10] sobre dolomías utilizando como consolidante nanopartículas de hidróxido de calcio en solución isopropílica con una concentración de 5g/l (nanorestore®), han conseguido rellenar los poros y los contactos entre granos en la dolomita. Sin embargo, a diferencia de los resultados obtenidos en el presente trabajo, dicha concentración no ha favorecido la recristalización de la calcita en condiciones de alta humedad relativa, produciendo un incremento en la velocidad de ultrasonidos, una mayor disminución en la porosidad abierta y en los valores de saturación, así como un descenso en el coeficiente capilar de las muestras tratadas. Este descenso implica una menor velocidad de transporte de agua a través de los poros capilares, y por tanto una mayor durabilidad de la piedra a largo plazo [21]. Esto se puede explicar por una mejora en la cohesión de las muestras tratadas, en las que se favorece la reducción de porosidad inter-cristalina, dando lugar a una menor porosidad conectada, una velocidad menor de absorción capilar de agua y por tanto menor coeficiente de absorción capilar. El método de absorción continua aplicado permite una caracterización más precisa de los materiales de construcción con altas velocidades de absorción ($C > 10 \text{ kg/m}^2 \text{ h}^{0.5}$) y con áreas de contacto estrechas en comparación con el método tradicional no continuo [22]. Cueto et al, 2009 [21] determinan que además de las propiedades físicas de la piedra, como la porosidad, la capilaridad también está controlada por la mineralogía del cemento-matriz, tamaño de clastos y distribución espacial de todos los elementos texturales dentro de la roca. Estos autores establecen que existe una relación directa entre cemento dolomítico y el coeficiente de capilaridad. Por el contrario, un alto contenido en cemento calcífico facilita

TABLA III. RESULTADOS DE LA MEDIDA DE LA VELOCIDAD DE TRANSMISIÓN ULTRASÓNICA Y DE LOS ÍNDICES DE ANISOTROPÍA ANTES (A) Y DESPUÉS (D) DE LA CONSOLIDACIÓN DE LAS PROBETAS.

Eje	Velocidad de ultrasonidos			Anisotropía		
		m/s	Valor medio (m/s)	ΔV_p (%)	dM	dm
X	Antes	2540±25				
	Después	2801±32				
	ΔV_{p_x}	+10,3%				
Y	Antes	2590±51	A: 2571±70	+ 11,7%	A: 1,76	A: 0,34
	Después	2855±59	D: 2872±73		D: 3,71	D: 3,67
	ΔV_{p_y}	+10,2%				
Z	Antes	2581±135				
	Después	2962±127				
	ΔV_{p_z}	+14,8%				

la reducción de la absorción capilar, lo cual explica en parte la reducción del coeficiente capilar de las muestras tratadas con nanopartículas de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ en las que al ser expuestas a condiciones de alta HR se produce la carbonatación de las mismas dando lugar a una cementación calcítica, aumentando la proporción de calcita en los poros capilares de las muestras.

Respecto a las variaciones en los parámetros cromáticos después del tratamiento, tan sólo se producen pequeñas modificaciones en la parte inferior de las probetas (la parte que ha estado en contacto directo con el consolidante) donde se produce un ligero amarillamiento como muestran los valores positivos de ΔIA^* . Los valores negativos tanto de la luminosidad (ΔL^*) como de la variación del índice de blancos (ΔIB^*) pueden interpretarse como un ligero oscurecimiento en las probetas tratadas mostrando que la intensidad del color de los materiales pétreos decrece ligeramente con la aplicación del producto consolidante, siendo esta variación mayor en las zonas con mayor contacto con el consolidante. Tanto la parte superior como la inferior muestran una diferencia de color (ΔE^*) menor de 3, por lo que el producto consolidante no afecta significativamente a los parámetros colorimétricos de los materiales pétreos después del tratamiento. Esta diferencia es menor de 5 según Norma 20/85, 1996 [23], lo que implica que al tener una diferencia menor de 3 se encuentre por debajo del umbral de la percepción y no puede ser detectada visualmente [24], [25], [26].

CONCLUSIONES

La utilización de nanopartículas de portlandita en una solución coloidal isopropílica para la consolidación de piedra natural de naturaleza carbonática se ha mostrado eficaz al conseguir un aumento del grado de cohesión de la roca con un incremento de la velocidad de propagación de ultrasonidos. La transformación del hidróxido de calcio a fases carbonatadas de calcio se obtiene en condiciones de humedad relativa altas, en donde las fases más inestables aragonito y vaterita van pasando a fases más estables con cristales de calcita con el paso del tiempo necesitando al menos 28 días para la transformación total a calcita. La consolidación de la dolomía estudiada se realiza siguiendo la estructura y orientación de las fases cristalinas primarias realizándose la nucleación de la calcita dentro del sistema poroso de la roca y siguiendo a su vez la orientación de los cristales de aragonito precursores del proceso de transformación. Esto da lugar a un aumento de la anisotropía, ocasionada por el frente de penetración del tratamiento en el interior de la roca y a la orientación de la calcita durante dicho proceso de transformación dentro del sistema poroso de la roca. También se genera una disminución importante de la absorción de agua capilar lo que hace que este tratamiento, además de consolidar la roca, permita mejorar su resistencia a los procesos de deterioro por acción hídrica.

La aplicación de este tratamiento no ha generado alteraciones significativas de las propiedades cromáticas del sustrato, ni la presencia de subproductos que pudieran generar daños en el material, por lo que también se puede indicar que este tratamiento es idóneo para mejorar la calidad de la piedra tratada teniendo como ventaja sobre otros tratamientos basados en productos poliméricos, el ser compatible con la naturaleza química de la piedra ya que es un medio natural.

AGRADECIMIENTOS

A los programas Geomateriales (S2009/MAT-1629) y CONSOLIDER-TCP (CSD2007-0058) y a la financiación de grupo de investigación de la UCM: Alteración y Conservación de los materiales pétreos del Patrimonio (ref. 921349). Igualmente al Programa JAE del CSIC. A la ICTS-Centro Nacional de Microscopía Electrónica, al CAI de rayos X de la UCM y al Museo de Ciencias Naturales (CSIC).

REFERENCIAS

1. R. Fort. "Polímeros sintéticos para la conservación de materiales pétreos". en: Ciencia, Tecnología y Sociedad para una conservación sostenible del patrimonio pétreo. (2007). Pérez-Monserrat, E.M., Gómez-Heras, M. Álvarez de Buergo, M., Fort, R. (eds). Dpto. Publicaciones Universidad Popular José Hierro, San Sebastián de los Reyes: 71-82. ISBN: 84-95710-41-2
2. R. Giorgi, M. Baglioni, D. Berti, P. Baglioni. (2010) "New methodologies for the conservation of Cultural Heritage: Micellar solutions, microemulsions and hydroxide nanoparticles". *Accounts of Chemicals research*, 695-704 (2010)
3. P. Baglioni, R. Giorgi. "Soft and hard nanomaterials for restoration and conservation of cultural heritage". *Soft Matter*, 293-303 (2006).
4. AH. De Aza, MA. Rodríguez JL. Rodríguez, S. De Aza P. Pena. "Decomposition of Dolomite Monitored by Neutron Thermodiffraction", *Journal Of The American Ceramic Society* 85, 881-888 (2002).
5. M. Alvarez de Buergo, R. Fort, M. Gomez-Heras. "Contributions of SEM to the assessment of the effectiveness of stone conservation treatments". *Scanning* 26[1] 41-47 (2004).
6. J. Ashurst, F.G. Dimes. "The cleaning and treatment of limestone by the lime method". *Conservation of Building and Decorative Stone* 2, 169-84 (1950).
7. C. Rodríguez-Navarro, E. Ruiz-Agudo, M. Ortega-Huertas, E. Hansen. "Nanoscale and irreversible colloidal behavior of $\text{Ca}(\text{OH})_2$: Implications in cultural heritage conservation". *Langmuir* 21, 10948-10957 (2005).
8. C. Price, K. Ross, G. White. "A further appraisal of the 'Lime Technique' for limestone consolidation, using a radioactive tracer". *Studies in Conservation* 33, 178-186 (1988).
9. V. Daniele, G. Taglieri, R. Quaresima. "The nanolimes in Cultural Heritage conservation: Characterisation and analysis of the carbonation process". *J. Cult. Herit.*, 9, 3, 294-301 (2008)
10. P. Lopez-Arce, L.S. Gomez-Villalba, L. Pinho, M. E. Fernández-Valle, M. Álvarez de Buergo, R. Fort, 2010. "Influence of porosity and relative humidity on consolidation of dolostone with calcium hydroxide nanoparticles: Effectiveness assessment with non-destructive techniques". *Mat. Character.* 61[2] 168-184 (2010).
11. P. López-Arce, L.S. Gómez-Villalba, S. Martínez-Ramírez, M. Álvarez de Buergo, R. Fort. "Influence of relative humidity on the carbonation of calcium hydroxide nanoparticles and the formation of calcium carbonate polymorphs". *Powder Technol.* 205, 263-269 (2011).
12. L.S. Gómez-Villalba, P. López-Arce, R. Fort González, M. Álvarez de Buergo, "La aportación de la nanociencia a la conservación de bienes del patrimonio cultural". *Patrimonio Cultural de España*, v. 4, 43-56, 2010.
13. E. Hansen, E. Doehne, J. Fidler, J. Larson, B. Martin, M. Matteini, C. Rodríguez-Navarro, E. Sebastián Pardo, C. Price, A. de Tagle, J.M. Teutonico, N. Weiss N. "A review of selected inorganic consolidants and protective treatments for porous calcareous materials". *Reviews in Conservation* 4, 13-25 (2004).
14. G. Ziegenbald. "Colloidal calcium hydroxide- a new material for consolidation and conservation of carbonate stone". *Proceedings of 11th International congress on deterioration and conservation of stone III: 1109.* (2008)
15. R. Fort , B. Fernández-Revuelta, M.J. Varas , M. Álvarez de Buergo, M. Taborda, "Effect of anisotropy on Madrid-region Cretaceous dolostone durability in salt crystallization processes". *Materiales. Construcción*, 58, 289-290, 161-177.(2008).
16. UNE-EN 1936:2007 "Métodos de ensayo para piedra natural. Determinación de la densidad real y aparente y de la porosidad abierta y total" (2007)
17. L. S. Gómez-Villalba, P. Lopez-Arce, M. Alvarez de Buergo, R. Fort. "Comportamiento cristalino de Nanopartículas de Portlandita ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) en condiciones de alta humedad relativa". *Macla*, 13, 103-104 (2010)
18. W. D. Carlson. "Polymorphs of calcium carbonate and the aragonite-calcite transformation". *Rev. Mineral.*, 11,191-225 (1983)
19. F.T. Mackenzie, W.D. Bischoff, F.C. Bishop, M. Loijens, J. Schoonmaker, R. Wollast. "Magnesian calcites: low temperature occurrence, solubility and solid -solution behaviour". *Rev. Mineral.*, 11, 97-144 (1983)
20. V. Daniele, G. Taglieri. "Nanolime suspensions applied on natural lithotypes: The influence of concentration and residual water content on carbonation process and on treatment effectiveness". *J. Cult. Herit.*, 11, 102-106 (2010)
21. N. Cueto, D. Benavente, J. Martínez-Martínez, M. A. García-del-Cura. "Rock fabric, pore geometry and mineralogy effects on water transport in fractured dolostones". *Eng. Geol.*, 107, 1-2, 1-15 (2009)
22. D. Benavente, N. Cueto, J. Martínez-Martínez, M. A. García del Cura, J.C. Cañaveras. "The role of petrophysical properties of porous building rocks on salt weathering". *Environ. Geol.*, 52, 197-206 (2007)
23. NORMAL 20/85. "Interventi conservativi: progettazione esecuzione e valutazione preventiva", Milan, Italy (1996)
24. C. M. Grossi, P. Brimblecombe, R. M. Eibert, F. J. Alonso. "Color Changes in Architectural Limestones from Pollution and Clearing". *Color Res. Appl.*, 32, 4, 320-331 (2007)
25. D. Benavente, F. Martínez-Verdú, A. Bernabeu, V. Vigueira, R. Fort, M. A. García del Cura, C. Ilueca, S. Ordoñez. "Influence of surface roughness on color changes in building stones". *Color Res. Appl.*, 28, 343-351 (2003)
26. J. Delgado Rodrigues, A. Grossi. "Indicators and rating for the compatibility assessment of conservation actions". *J. Cult. Herit.*, 8, 32-43 (2007).

Recibido:
Aceptado: