

---

# Desarrollo de un recubrimiento sostenible elaborado por nanopartículas de sílice y biocidas naturales para la protección a largo plazo de superficies pétreas del patrimonio cultural frente al biodeterioro

Investigador Principal: **Pilar Bosch Roig**

Equipo de investigadores: **Andrea Campostrini y Agustí Sala Luis**

Colaboradores: **Federica Menegazzo y Elena Ghedini del Departamento de Ciencias Moleculares y Nanosistemas de la Università Ca' Foscari Venezia (Italia), Maria José Ballester, Eva Gomis de Commercial Xúquer (S.A.R.L.)**

Fecha: **2023**

Lugar: **Instituto de restauración del Patrimonio, UPV**

Promotor: **Cátedra EMR-CPA-UPV**

Los materiales pétreos de relevancia cultural, como el mármol, el granito y otros tipos de piedra, han sido considerados símbolos de resistencia y durabilidad a lo largo del tiempo. Utilizados en monumentos, esculturas y edificios históricos, estos materiales no solo son testigos de épocas pasadas, sino que también son una parte fundamental de nuestro patrimonio cultural. Sin embargo, a pesar de su aparente fortaleza, estos materiales no están exentos de sufrir procesos de degradación. Están expuestos a una amplia variedad de agentes que los deterioran, siendo el agua y los microorganismos los principales responsables de comprometer su integridad y belleza.

Este proceso de deterioro, conocido comúnmente como biodeterioro, implica una serie de cambios físicos, químicos y biológicos que afectan la estructura de los materiales con el paso del tiempo. La presencia de humedad y temperatura crean un entorno favorable para la proliferación de microorganismos. Cuando se dan las circunstancias ambientales favorables, hongos y bacterias, entre otros, pueden colonizar la superficie de estos materiales, contribuyendo a su erosión físico-química y provocando la aparición de manchas antiestéticas.

Frente a estos desafíos, es crucial adoptar estrategias efectivas para la conservación de estos valiosos materiales. El uso de productos específicos puede prevenir o al menos mitigar la aparición de fenómenos de degradación, prolongando así la vida útil de los materiales y preservando nuestro patrimonio cultural para las generaciones futuras. No obstante, muchos de los productos disponibles en el mercado son altamente tóxicos, tanto para el medio ambiente como para la salud de quienes los manipulan.

Esto subraya la necesidad urgente de desarrollar nuevos productos y técnicas de conservación que sean no solo efectivas, sino también respetuosas con el medio ambiente. Las innovaciones en química verde y el uso de materiales naturales abren nuevas posibilidades para proteger los bienes culturales sin perjudicar el entorno. Estas soluciones buscan reducir significativamente la frecuencia de las intervenciones de restauración, garantizando una conservación más duradera y menos invasiva.

Invertir en la investigación y el desarrollo de estos enfoques no solo es un acto de responsabilidad hacia nuestro patrimonio, sino también un avance esencial hacia una gestión cultural más sostenible.

En este estudio, hemos desarrollado un recubrimiento protector para la protección de superficies de piedra, basado en la tecnología de nanopartículas de sílice mesoporosa. Estos materiales contienen cavidades a escala nanométrica que pueden alojar y liberar lentamente sustancias activas, proporcionando una protección prolongada contra la degradación. Seleccionando biocidas naturales provenientes de plantas autóctonas de la zona mediterránea, con un enfoque especial en la sostenibilidad y el respeto por el medio ambiente.

Entre las sustancias seleccionadas se encuentra el extracto de limoneno, obtenido de la cáscara de la naranja, una fruta ampliamente cultivada en la región española de la Comunidad Valenciana, famosa por su extensa producción de cítricos. Además de su agradable aroma, el limoneno presenta notables propiedades antifúngicas y antibacterianas.

También hemos seleccionado aceites esenciales de tomillo y orégano, conocidos por su contenido en moléculas activas con potentes propiedades biocidas: timol y carvacrol. Tanto el timol como el carvacrol, presentes en el tomillo y el orégano, han sido ampliamente estudiados por sus capacidades antimicrobianas. Ambos han demostrado poseer propiedades antibacterianas y antifúngicas inhibiendo el crecimiento de diversas bacterias y hongos. Además, el orégano contiene ácidos fenólicos y flavonoides, lo que potencia aún más su actividad antimicrobiana y antioxidante.

La incorporación de estos ingredientes naturales en nuestro recubrimiento protector no solo preserva las superficies de piedra, sino que lo hace de forma sostenible, reduciendo el uso de sustancias químicas peligrosas. Esta investigación representa un paso importante hacia la creación de soluciones innovadoras y ecológicas para la conservación del patrimonio cultural, combinando los avances en ciencia de materiales con la biodiversidad del Mediterráneo.

Por último, la combinación de estos ingredientes con nanomateriales nos permite abordar problemas como la evaporación de los componentes activos y la formación de manchas, evitando los efectos estéticos no deseados que podrían surgir si los extractos naturales se aplicaran sin ninguna modificación.

Para poner a prueba esta tecnología, realizamos ensayos preliminares en los que evaluamos la evaporación de los extractos naturales, tanto en su forma pura como encapsulados. Pudiendo confirmar como el encapsulamiento de los extractos en las nanopartículas permite reducir la velocidad de evaporación, atrapando las moléculas volátiles y asegurando una mayor durabilidad.

En el marco de esta investigación, realizamos muestreos en diversas estatuas de mármol ubicadas en el campus de la Universidad Politécnica de Valencia (Campus de Vera), con el fin de aislar y estudiar diferentes microorganismos, incluidos hongos y bacterias, típicos del deterioro microbiológico en materiales pétreos de interés cultural. Las

muestras fueron recolectadas mediante técnicas no invasivas para garantizar la preservación e integridad de las obras de arte.

Así mismo, se realizaron muestreos microbiológicos en obras de arte y estructuras arquitectónicas fuera del campus. En particular, en la Torre Árabe de Llombai, utilizamos métodos no invasivos y micro-invasivos, como el uso de bisturís para tomar muestras superficiales, asegurando el respeto de las superficies históricas (Figura 1). También se realizaron muestreos adicionales en la Capilla del Cristo de la Iglesia del Conxo, en Santiago de Compostela, ampliando así el alcance de nuestro estudio.



Figura 1. Foto de la campaña de muestreo con un escalpelo en la Torre árabe de Llombai

Gracias a esta amplia campaña de investigación, logramos identificar diversos microorganismos (Figura 2), centrándonos en tres especies de hongos específicos, conocidos por su capacidad para atacar los materiales pétreos del patrimonio cultural. Centramos la investigación en una selección de los hongos aislados de estas obras basándonos en su frecuencia de aparición y efectos. Uno de los efectos más evidentes del ataque fúngico es la producción de pigmentos que, al penetrar en la porosidad de la piedra, pueden causar daños estéticos significativos, alterando el aspecto original del material.

El estudio detallado de estos hongos permite comprender los mecanismos de degradación y desarrollar estrategias de conservación más eficaces para la protección del patrimonio cultural.

Para la elaboración del recubrimiento sostenible, en el Departamento de Ciencias Moleculares y Nanosistemas de la Università Ca' Foscari Venezia (Italia), se sintetizaron nanopartículas de sílice para su posterior aplicación, junto con la encapsulación de los extractos y aceites esenciales, como recubrimiento preventivo contra el biodeterioro. Las nanopartículas de sílice se sintetizaron en un ambiente ácido, siguiendo el método clásico para preparar la MCM-41, una estructura altamente porosa.

Posteriormente, estas nanopartículas fueron impregnadas mecánicamente con diferentes extractos naturales, seleccionadas por sus propiedades antimicrobianas.

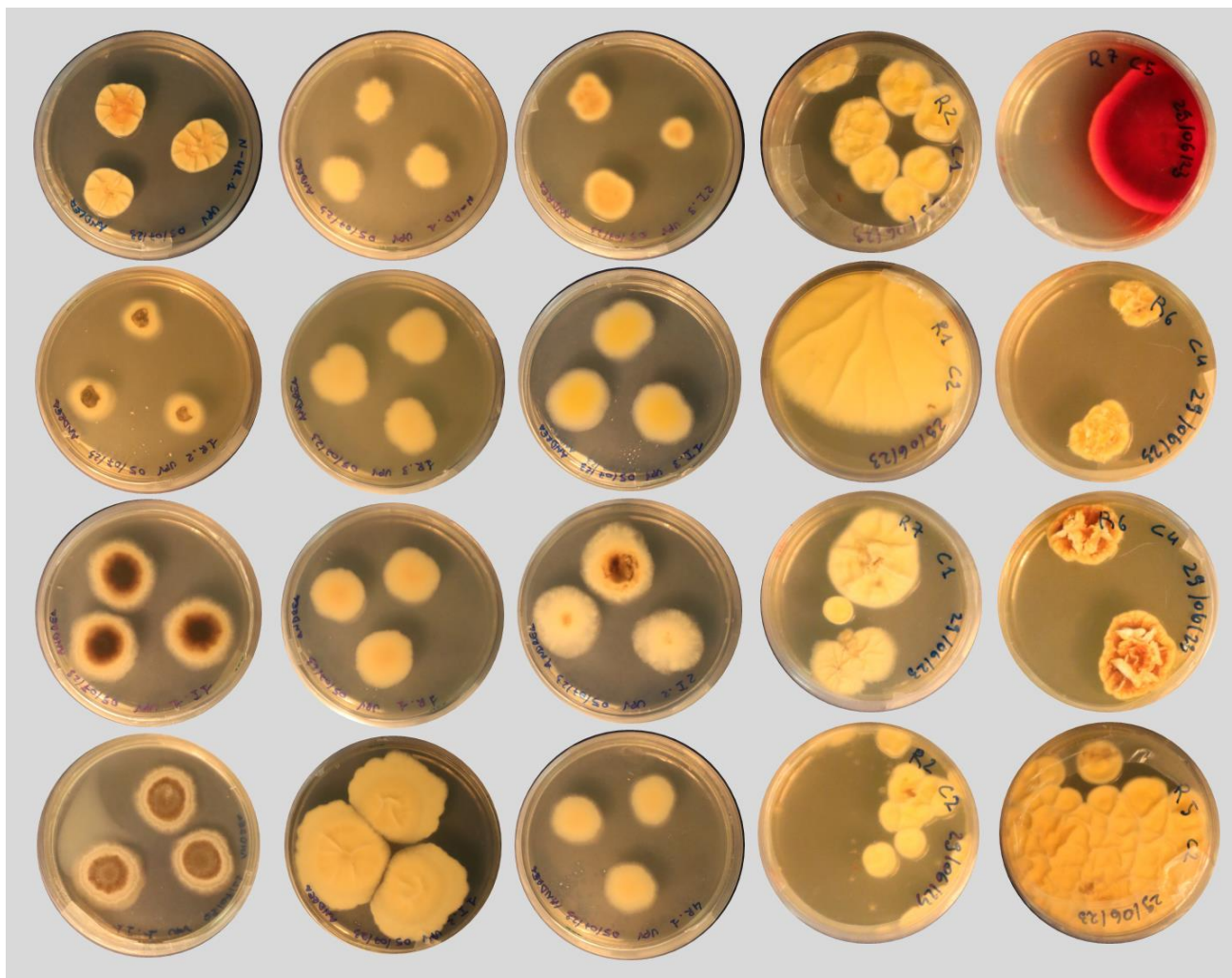


Figura 2. Fotografías de las placas Petri que contienen algunos de los hongos de los casos de estudio reales

Para evaluar la eficacia de los extractos naturales contra los hongos, se realizaron pruebas preliminares in vitro para determinar la concentración mínima inhibitoria y fungicida.

Los resultados mostraron que el extracto de limoneno, en concentraciones inferiores al 5%, no era suficiente para inhibir el crecimiento de los hongos. Sin embargo, los aceites esenciales de tomillo y orégano resultaron ser altamente eficaces incluso en pequeñas cantidades. Tras obtener resultados prometedores en las pruebas in vitro, pasamos a ensayos in vivo, aplicando sobre muestras de mármol las nanopartículas impregnadas con aceite esencial de orégano (el más eficaz en la inhibición de los microorganismos seleccionados). Posteriormente, desarrollamos un revestimiento protector, incorporando estas nanopartículas en una mezcla de solventes para mejorar su adhesión a las superficies de mármol.

Las muestras tratadas con este revestimiento sostenible protector se colocaron en probetas que posteriormente fueron inoculadas con los hongos seleccionados, comparándolas con probetas sin revestimiento. Los resultados fueron contundentes: tras 60 días, las probetas sin revestimiento mostraban una clara colonización fúngica, lo que alteró visiblemente su aspecto (Figura 3). En cambio, las probetas con el recubrimiento sostenible no presentaron signos de colonización ni degradación, demostrando una protección eficaz contra los hongos.

Para estudiar más a fondo esta interacción, se realizaron análisis con microscopio óptico de los inóculos de hongos cultivados sobre agar, y análisis de Cryo-FE-SEM (Microscopía Electrónica de Barrido en condiciones criogénicas) de los hongos que crecieron directamente sobre las probetas de mármol. Estos análisis revelaron cómo las hifas fúngicas penetran en el sustrato.

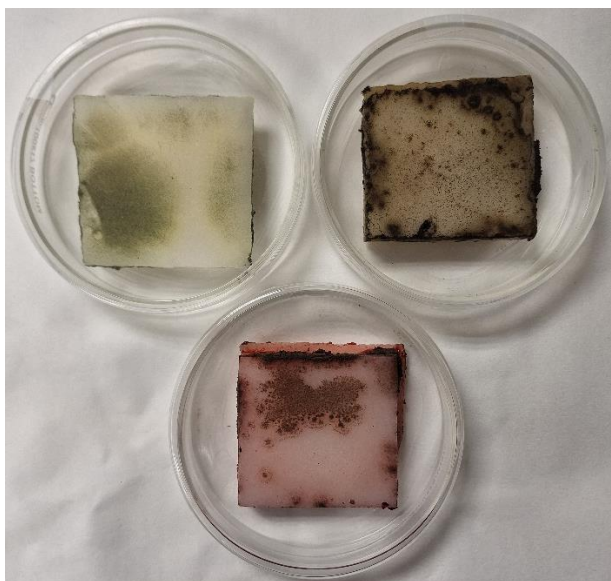


Figura 3. Muestras de mármol con colonización fúngica de los tres hongos seleccionados

Además, nos permitió observar de cerca las esporas e hifas, ayudándonos a identificar mejor las especies fúngicas responsables. Quedó claro una vez más cómo los materiales lapídeos, como el mármol, pueden sufrir procesos de degradación física debido a la acción de los hongos, que para anclarse son capaces de generar microfisuras en el sustrato (Figura 4).

A diferencia de las muestras no tratadas, las que fueron tratadas con la tecnología desarrollada en nuestros laboratorios mostraron una protección total: el crecimiento fúngico fue completamente inhibido, y las superficies permanecieron intactas y libres de ataques microbiológicos.

No obstante, la investigación continúa. Se necesitan más estudios para optimizar la formulación del recubrimiento, evaluar su durabilidad a largo plazo y comprobar su resistencia ante factores ambientales como la lluvia, el viento y la exposición a los rayos UV.

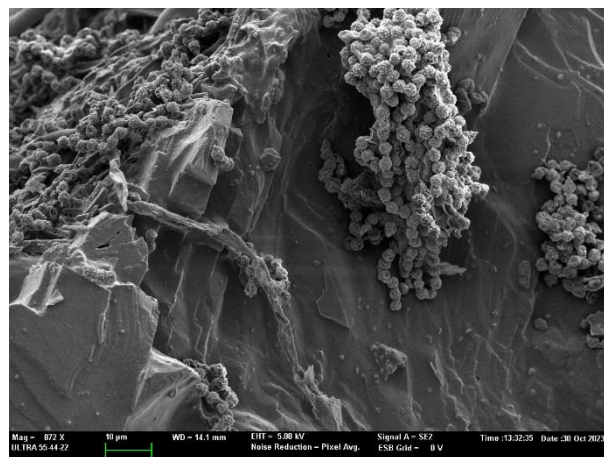


Figura 4. Microfotografía Cryo-FE-SEM en la que se observa la hifa del hongo que ha penetrado en el sustrato de la piedra