
ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO HÍDRICO Y COLORIMÉTRICO DE UN HIDROFUGANTE BASADO EN NANOPARTÍCULAS

María Teresa Aguirre Gómez y María Begoña Carrascosa Moliner

¹Instituto Universitario de Restauración del Patrimonio de la Universitat Politècnica de València. Taller de Conservación y Restauración de Materiales Arqueológicos y Etnográficos. España

Autor de contacto: Begoña Carrascosa Moliner, becarmo@crbc.upv.es

RESUMEN: *El control de los condicionantes atmosféricos resulta un handicap en la conservación preventiva de estructuras arqueológicas in situ, donde uno de los elementos que más daño causan sobre las estructuras que se conservan es el agua. Cada vez existen más productos comerciales destinados a paliar los efectos que el agua produce en nuestro patrimonio, sin embargo, el desconocimiento de los efectos que estos nuevos productos pueden causar a largo plazo sobre el patrimonio hace necesario evaluar el comportamiento de los mismos. Por este motivo, se ha evaluado el comportamiento hídrico del hidrofugante con base en nanopartículas, AQUASHIELD Ultimate®, y su comportamiento ante los factores de degradación climáticos, para lo que se ha estudiado su comportamiento tras pasar por envejecimiento artificial acelerado de temperatura y humedad, irradiación con luz ultravioleta y atmósfera saturada de dióxido de azufre, comparando sus propiedades hidrofugantes con una resina acrílica comúnmente utilizada en el campo de la conservación de estructuras arqueológicas in situ, por sus propiedades hidrofugantes.*

PALABRAS CLAVE: Nanopartículas, morteros arqueológicos, conservación y restauración in situ, hidrorrepelentes, hidrofugantes.

English version

TITLE: *Study of the Hydric and Colorimetric Behavior of a Water Repellent Based on Nanoparticles Submitted to Accelerated Artificial Aging Chambers*

ABSTRACT: *The control of atmospheric conditions becomes a handicap in preventive conservation in terms of archaeological structures in situ, where one of the elements causing most of the damage to the structures preserved is water. There are more and more commercial products designed to alleviate the effects that water produces on our heritage. However, the lack of knowledge about the effects that these new products may cause in the long term on heritage makes necessary the evaluation of their behaviour. This is the reason why, the water behaviour of the nanoparticle-based water repellent, AQUASHIELD Ultimate®, has been evaluated, also having in consideration its behaviour in face of climatic degradation factors. To this end, its behaviour has been evaluated after undergoing accelerated artificial ageing in terms of temperature and humidity, irradiation with ultraviolet light and an atmosphere saturated with sulphur dioxide, comparing its water repellent properties with an acrylic resin commonly used in the field of Conservation of archaeological structures in situ, due to its water repellent properties.*

KEYWORDS: *Nanoparticles, archaeological mortars, conservation and restoration of cultural heritage, water-repellents, hydrophobic*

1. INTRODUCCIÓN

El control de las condiciones ambientales y lumínicas suele ser un *handicap* a la hora de plantear la conservación preventiva de los yacimientos arqueológicos expuestos a la intemperie. El agua es la causa de muchos daños estructurales en la roca, tanto interna como externamente y es por este motivo que durante toda la historia ha habido una clara intención de proteger las construcciones de la acción del agua.

En el antiguo Egipto, por ejemplo, utilizaban ceras con esta finalidad; en los años 30 se comenzaron a utilizar compuestos de origen organosilíceo. Tradicionalmente, los restauradores se han ido sirviendo de productos pensados para otros campos, sin embargo, en la actualidad cada vez hay más productos que son susceptibles de ser utilizados en conservación de Patrimonio y, algunos, son creados exclusivamente para ser utilizados en el campo de la Conservación y Restauración de Bienes Culturales, como es el caso del Nanorestore®, desarrollado en la Universidad de Florencia y utilizado con éxito para la consolidación de rocas carbonáticas y el CaLosil®, otro producto de similares características desarrollado por el Instituto Alemán IBZ-Freiberg (Gómez-Villalba et al. 2010). En este sentido ambos utilizan las nanopartículas como base para conseguir el objetivo para el que fueron creados, la consolidación del patrimonio.

A diferencia de estos dos productos, el hidrofugante objeto del presente estudio no ha sido diseñado exclusivamente para su utilización en Patrimonio, aunque no por esto deja de ser susceptible de ser empleado para este fin, siendo utilizado sobre diversos materiales que componen nuestro Patrimonio arquitectónico y arqueológico, como el granito de la Catedral de Santiago de Compostela (La Coruña), el hormigón armado, la roca arenisca silíceo y el mortero de cal hidráulica que conforman la Sagrada Familia (Barcelona) o la roca arenisca, compuesta mayoritariamente por partículas de cuarzo que forma parte del yacimiento arqueológico de Baelo Claudia (Cádiz).

Aunque ya se están comenzando a realizar pruebas que aporten luz acerca del comportamiento de este producto hidrofugante, aun falta profundizar en la interacción de este producto con el Patrimonio. Por este motivo, durante el proceso de excavación del yacimiento arqueológico de Giribaile, de época ibérica, se decidió testar el comportamiento del producto para una posible utilización en la protección de los morteros destinados a la consolidación de estructuras.

2. OBJETIVOS

El objetivo de esta investigación ha sido el estudio y valoración del comportamiento de un nuevo

hidrofugante, AQUASHIELD Ultimate®, con nanopartículas, para su aplicación sobre morteros de refuerzo, comúnmente utilizados en el campo de la conservación de estructuras arqueológicas in situ expuestas a la intemperie.

3. METODOLOGÍA

Para la realización de esta investigación la metodología ha consistido en una serie de pasos:

- Búsqueda bibliográfica para la recopilación de información sobre nanomateriales, productos con base nanopartículas y estudios sobre hidrofugantes presentes en el Mercado.
- Búsqueda bibliográfica sobre morteros de protección, conservación de yacimientos arqueológicos in situ, y estructuras arqueológicas de material pétreo.
- Extracción de muestras de árido in situ del yacimiento arqueológico de Giribaile.
- Preparación de diferentes probetas para llevar a cabo la investigación.
- Realización de ensayos experimentales destinados a constatar la eficacia del hidrofugante AQUASHIELD Ultimate® en morteros tradicionales de cal y arena. En primer lugar, se han realizado los ensayos de absorción de la gota y determinación de la permeabilidad al vapor de agua tomándose registro colorimétrico de cada serie de probetas. A continuación, las probetas han sido sometidas a diferentes cámaras de envejecimiento artificial acelerado. Durante el proceso se continuó registrando más datos colorimétricos para así poder determinar el factor medioambiental que más daño provoca en la degradación del producto. Para ello se seleccionaron algunas probetas de cada serie que sólo iban a pasar por una de las cámaras. Por último, se volvieron a realizar los ensayos hídricos y una lectura colorimétrica de aquellas probetas que han pasado por todas las cámaras de envejecimiento.

3.1. Preparación de las muestras

Para la fabricación del mortero se realizó un cribado del árido procedente del yacimiento arqueológico de Giribaile, de acuerdo a lo establecido en la normativa UNE 103-101-1995, procediendo con una serie de pruebas para determinar la granulometría más conveniente y con mejor compactación, siendo las probetas mixtas de 0,40 y 0,16 mm las que han mostrado una menor dificultad en la trabajabilidad y una mayor compactación.

Se seleccionó la dosificación 1:3 para la manufactura de las probetas de mortero mediante el empleo de cal hidráulica y arena, con unas medidas de 4x4x4 cm para los ensayos de tensión superficial y cilindros de mortero de 4 cm de diámetro para el ensayo de permeabilidad al vapor de agua.

Por un lado se ha realizado un total de 51 probetas de mortero natural 1:3 sin añadidos, dejando la mitad de estas probetas para aplicar el producto hidrofugante (MNA), y la otra mitad para realizar una comparación con el mortero sin hidrofugante (MN).

Por otro lado, se fabricó otra serie de 24 probetas a las que se ha añadido la resina acrílica Acril 33® al 10% (MCA).

El producto hidrofugante AQUASHIELD Ultimate® se aplicó sobre la superficie de las probetas en dos capas con un intervalo de 5 minutos entre capa y capa, mediante impregnación con brocha de paletina de cerda natural.

3.2. Envejecimiento artificial acelerado por acción de humedad y temperatura

Con este ensayo se pretende determinar las alteraciones que se pueden producir en el material, sometiendo a variaciones extremas de temperatura y humedad, con la finalidad de acelerar los mecanismos de alteración de los productos aplicados en las probetas, teniendo en cuenta que los parámetros escogidos de temperatura y humedad ambientales son las registradas en el yacimiento arqueológico de Giribaile.

El ensayo se ha realizado en cámara climática DYCOMETAL modelo CCK-25/300. Sometiéndose las probetas a una temperatura constante de 30° con una humedad relativa mínima de 30° y máxima de 70%.

3.3. Envejecimiento artificial acelerado por irradiación con luz Ultravioleta

La radiación ultravioleta causa daños en el patrimonio, motivo por el cual, la realización de este ensayo está orientado a determinar los cambios visibles producidos en el hidrofugante AQUASHIELD Ultimate®.

El envejecimiento se ha llevado a cabo por exposición a la radiación UV: en cámara QUV-BASIC DE Q-PANEL con lámparas de 340 nm.

3.4. Envejecimiento artificial acelerado con atmósfera saturada con SO₂

La acción de los contaminantes atmosféricos, en concreto el Dióxido de Azufre (SO₂), son una de las causas de alteración que más afectan a la conservación del patrimonio, ya que en contacto con el H₂O presente en el ambiente se transforma en H₂SO₄, atacando a los carbonatos y otros compuestos ricos en calcio y dando lugar a la formación de costras de yeso. Con este ensayo se pretende determinar el efecto producido en el hidrofugante y los cambios que puedan producirse en el.

Para ello, se ha empleado la cámara DYCOMETAL Modelo VCK-300 en la realización del ensayo Kesternich según DIN 50-018 (Corrosión por SO₂), con una duración total del ensayo de 3 ciclos. Cada uno de los ciclos ha tenido una duración total de 8 horas, durante las cuales la cámara ha permanecido cerrada con las muestras en su interior, expuestas a 40°C con aire en el que se ha introducido 2l de anhídrido sulfuroso con una humedad relativa del 100%. Pasado este tiempo, sigue otro ciclo de 16 horas en el que se abre la puerta, se para la calefacción y las muestras quedan expuestas a condiciones de laboratorio (20°C, 50% HR).

3.5. Envejecimiento artificial acelerado combinado

Cuando están a la intemperie, los factores de degradación medioambientales actúan de manera conjunta. Con este último ensayo se pretende realizar una aproximación a la alteración del producto hidrofugante y los cambios que puedan producirse en él. Para ello se combina la acción de las cámaras de envejecimiento artificial acelerado anteriormente descritas, haciéndose pasar un grupo de cada serie de probetas por todas ellas.

3.6. Permeabilidad al vapor de agua

Uno de los principales inconvenientes de la mayoría de hidrofugantes comerciales es que crean una capa fílmica que, si bien evita la absorción de agua por la superficie, también evitan la evaporación de agua absorbida por la piedra por otros medios, como por ejemplo el nivel freático. Esta falta de transpiración de la roca, puede producir tensiones en el material en el que se haya aplicado, ocasionando grietas y fracturas.

El ensayo de permeabilidad al vapor de agua se ha realizado de acuerdo a la norma UNE-EN 15803, seleccionándose el sistema de “cubeta húmeda”, y utilizando una solución salina de Nitrato potásico (KNO₃)

Las condiciones del ensayo han sido una temperatura interna de 23 ± 1°C con 93 ± 3% de HR y una temperatura externa de 23° ± 1°C con una HR de 50 ± 3%.

Las diferentes pesadas se realizaron con una balanza de precisión 0,01 BH-300 GRAM.

A continuación, se pesaron todas las probetas dejando un intervalo entre pesadas de 24 horas, calculándose, finalmente, la media y la desviación estándar. La permeabilidad esta basada de acuerdo a la siguiente fórmula:

$$\Delta m_i = (m_i - m_0) / (m_i \cdot 100)$$

Siendo:

m_i = a la masa del dispositivo de ensayo en el tiempo t_i en kg.

m_0 = a la masa del dispositivo de ensayo en el tiempo t_0 en kg.

Para realizar la curva que representa la variación de masa (Δm_i) en función del tiempo (t), se han utilizado seis puntos de alineación consecutivos.

3.7. Absorción de la gota

Este ensayo es esencial para comprobar el grado de hidrorrepelencia de los diferentes productos sometidos a ensayo. Para ello se cronometra el tiempo que ha tardado en ser absorbida una gota depositada sobre la superficie a tratar. Este ensayo se efectuó antes y después de pasar todas las probetas por las cámaras de envejecimiento, para así determinar la hidrorrepelencia del producto tanto en función de los diferentes factores de alteración, tanto de manera individualizada, como en conjunto.

3.8 Colorimetría

Con este estudio se pretende determinar las variaciones de color producidas en el material arqueológico debidas a la aplicación del hidrofugante y por el envejecimiento de este. Por ello, se realizaron mediciones colorimétricas antes de la aplicación del producto, después de su aplicación y después de cada una de las cámaras de envejecimiento acelerado.

Las mediciones se han establecido utilizando el espacio CIELAB y CIECH. En el espacio CIELAB, la primera variable hace referencia a la luminosidad del color, y se representa en una escala que va de 0 a 100, siendo 0 el negro absoluto y 100 el blanco puro.

Aparte, también se representan otras dos variables, a^* y b^* , que representan el grado de amarillo ($+b^*$), azul ($-b^*$), rojo ($+a^*$) o verde ($-a^*$) presentes en los colores neutros (blanco y negro) que se sitúan en el centro del diagrama, de manera que, cuanto más cerca del centro estén los puntos, menor será la saturación y pureza del color.

El espacio CIELCH, nos proporciona una información muy similar al sistema CIELAB y en este, al igual que en el CIELAB, la primera variable hace referencia a la luminosidad (L^*), sin embargo, utiliza otras dos variables, las cuales nos permiten enriquecer la información proporcionada por la medición cuantitativa del color al incluir las magnitudes psicofísicas del Tono (h°) y Cromo (C^*).

Para advertir el cambio de color final, se ha utilizado el parámetro de color (ΔE_{ab^*}) $\Delta E_{ab^*} = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2}$

Siendo:

$$\Delta L^* = L^* \text{ final} - L^* \text{ inicial}$$

$$\Delta a^* = a^* \text{ final} - a^* \text{ inicial}$$

$$\Delta b^* = b^* \text{ final} - b^* \text{ inicial}$$

Para calcular la diferencia de color se tiene en cuenta el “supraumbral” de color perceptible por el ojo humano, que se establece entre 1,75 y 2 unidades CIELAB*.

Por cada medición se efectúan un total de cinco disparos consecutivos, calculando a partir de estos su media y desviación estándar.

4. RESULTADOS

4.1. Envejecimiento artificial acelerado de temperature y humedad

A primera vista no se aprecian variaciones cromáticas en ninguna de las muestras sometidas a ensayo, aunque sí que se observan pequeñas pérdidas matéricas, así como una descohesión superficial en las probetas de mortero natural y mortero tratado con AQUASHIELD Ultimate®

4.2. Envejecimiento artificial acelerado por irradiación con luz ultravioleta

No se aprecia ningún cambio cromático en ninguna de las probetas de mortero. Se vuelve a observar descohesión en las probetas de mortero natural, mortero tratado con AQUASHIELD Ultimate® y mortero con Acril 33®, siendo esta última la que, a priori, parece más dañada.

4.3. Envejecimiento artificial acelerado en atmósfera saturada de dióxido de azufre

A simple vista, sólo se distingue una mínima diferencia en aquellas probetas de mortero tratadas con AQUASHIELD Ultimate®, mostrándose más clara, así como una descohesión superficial que se manifiesta sobre todo en las aristas de la probeta sometida a envejecimiento artificial acelerado. Esta diferencia tan solo es perceptible al juntar ambas probetas.

4.4. Envejecimiento artificial acelerado combinado

Las probetas de mortero que más han cambiado a primera vista, son las tratadas con AQUASHIELD Ultimate®, percibiéndose un aclarado, seguidas de las que incorporan Acril 33® en su composición que, aunque también se han aclarado, este cambio es más leve.

4.5. Permeabilidad al vapor de agua

En los ensayos realizados antes de someter las probetas de mortero a las cámaras de envejecimiento artificial

acelerado se aprecia una evolución de la permeabilidad al vapor de agua similar en todas las probetas realizadas con mortero (Gráfico 1 y Tabla 1), que ha absorbido la humedad ambiental durante las primeras 48 horas en todas las probetas que han formado parte del ensayo, produciéndose sutiles diferencias a partir de las 96 horas de ensayo, que se traducen en una mejor permeabilidad del mortero tratado con AQUASHIELD Ultimate®, más similar a las probetas de mortero natural, que el que lleva incorporada la resina acrílica, que presenta una mayor resistencia a la evaporación agua.

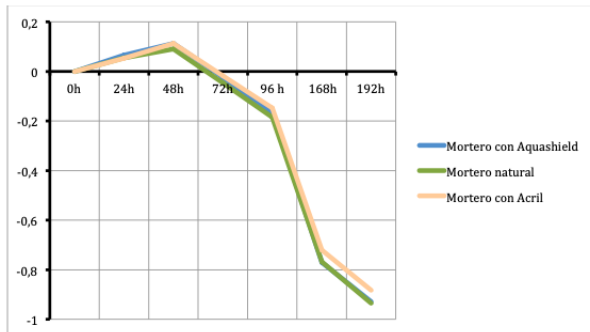


Gráfico 1. Permeabilidad al vapor de agua en probetas de mortero antes de envejecimiento artificial acelerado.

Tabla 1. Valores de la permeabilidad al vapor de agua en probetas de mortero antes de envejecimiento artificial acelerado. El valor se expresa en gramos.

	0h	24h	48h	72h	96h	168h	192h
MNA	0	0,07	0,11	-0,02	-0,2	-0,8	-0,9
MN	0	0,05	0,09	-0,02	-0,2	-0,8	-0,9
MCA	0	0,05	0,11	-0,02	-0,1	-0,7	-0,9

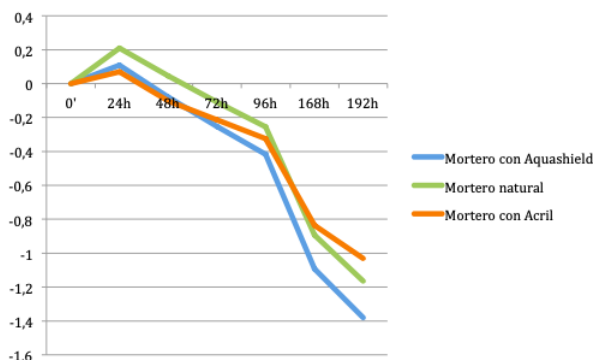


Gráfico 2. Permeabilidad al vapor de agua en mortero después de envejecimiento artificial acelerado.

Tabla 2. Valores de la permeabilidad al vapor de agua en mortero después de envejecimiento artificial acelerado.

	0h	24h	48h	72h	96h	168h	192h
MNA	0	0,11	-0,08	-0,25	-0,42	-1,09	-1,38
MN	0	0,21	0,04	-0,11	-0,25	-0,89	-1,17
MCA	0	0,07	0,10	-0,21	-0,32	-0,84	-1,03

Una vez sometidas las probetas a las cámaras de envejecimiento artificial acelerado (gráfico 2 y tabla 2), se observa que las probetas de mortero natural absorben más humedad ambiental que aquellas realizadas con Acril 33® y las tratadas con AQUASHIELD Ultimate®, las cuales presentan una permeabilidad al vapor de agua muy similar durante las primeras 48 horas. A partir de

este momento y hasta pasadas las 96 horas de ensayo, las probetas con Acril 33 y las de mortero natural tienen una permeabilidad al vapor de agua inferior a las tratadas con AQUASHIELD Ultimate®, que se acentúan hasta la conclusión del ensayo.

4.6. Ensayo de la gota

Tal y como queda reflejado en la Tabla 3, el tiempo de absorción de la gota en las muestras tratadas con Acril 33® y AQUASHIELD® Ultimate antes de las cámaras de envejecimiento artificial acelerado es similar, lo cual cambia tras pasar por dichas cámaras, quedando esta hidrorrepelencia muy mermada. Así mismo, las muestras de mortero natural absorben la gota de manera inmediata.

Tabla 3. Tiempos de absorción de las probetas de mortero con los diferentes tratamientos antes y después de ser sometidas a Envejecimiento Artificial Acelerado.

	Antes de EEA	EAA de HyT	EAA UV	EAA en SO ₂	EAA combinado
MCA	>45 min	30 min. 39 seg.	>45 min	17 min. 19 seg.	25 seg
MNA	>45 min	>45 min	6 min. 7 seg.	5 min. 34 seg.	4min 39 seg
MN	0	0	0	0	0

En lo referente a la prueba realizada en las probetas tratadas con AQUASHIELD® Ultimate después de haber pasado por las cámaras de envejecimiento artificial acelerado de manera individual, se observa que las que han estado en la cámara de envejecimiento artificial acelerado de humedad y temperatura, la absorción es inmediata en algunas zonas de la probeta, mientras que en otras esta absorción supera los 45 min. en el caso de las probetas sometidas a envejecimiento artificial acelerado por irradiación con luz ultravioleta, este tiempo se ve reducido de manera considerable, acercándose a los tiempos de las probetas que han pasado por todas las cámaras de envejecimiento artificial acelerado, aunque no se observa en ninguna zona de la probeta esta tendencia a absorber la totalidad de la gota que se observaba en las probetas sometidas a cámara de envejecimiento artificial acelerado de temperatura y humedad. En el caso de las probetas sometidas a envejecimiento artificial acelerado en atmósfera saturada de SO₂, el tiempo de absorción se ve mínimamente reducido, siendo el que más se acerca a las sometidas a la acción combinada de todas las cámaras de envejecimiento artificial acelerado, aunque se observa de nuevo esta absorción parcial en diferentes zonas de la probeta.

En el caso de las probetas que incluyen Acril 33® en su composición, el tiempo de absorción se ve reducido en las probetas sometidas a cámara de envejecimiento artificial acelerado de humedad y temperatura. En aquellas probetas que han sido sometidas a envejecimiento artificial acelerado por irradiación con

luz ultravioleta, el tiempo de absorción vuelve a ser similar a aquellas que no se han sometido a ninguna de las cámaras. Las probetas sometidas a envejecimiento artificial acelerado en atmósfera saturada de SO₂ reducen considerablemente su tiempo de absorción. Por último, aquellas probetas sometidas a la acción combinada de todas las cámaras de envejecimiento artificial acelerado vuelven a tener un tiempo de absorción bastante reducido en comparación con las probetas que solo se han sometido a una de las cámaras.

Es destacable que, mientras que la acción individual de los factores de envejecimiento artificial acelerado en las probetas tratadas con AQUASHIELD Ultimate® se aprecia en la duración de la absorción de la gota, que se ve reducida en cada una de las cámaras, las probetas tratadas con Acril 33® parecen resistir mejor esta acción individual, sin embargo, la acción conjunta de todas las cámaras de envejecimiento artificial acelerado parece afectar más a las probetas con Acril 33® en su composición que a aquellas tratadas con AQUASHIELD Ultimate®.

Hay que señalar que, en las probetas de mortero con Acril 33® y AQUASHIELD Ultimate® antes del envejecimiento artificial acelerado, no se han apreciado modificaciones en la forma de la gota, sobrepasando 45 minutos de tiempo sin que se aprecie ninguna diferencia en la esfericidad de esta. Así mismo, cabe destacar que, mientras que las probetas de mortero con Acril 33® ha resultado sencillo poner sobre la probeta la gota, no ha sido tanto así con las probetas tratadas con AQUASHIELD Ultimate®, ya que la gota tendía a salir despedida en sentido opuesto a la probeta o a resbalar de la misma, producto del tratamiento con hidrofugante, sin dejar rastro alguno de marca de agua en el lugar donde entró en contacto el agua con el mortero. Esta cualidad hidrófoba desaparece después de ser sometida a las cámaras de envejecimiento artificial acelerado combinadas y de manera individual.

La esfericidad de la gota en las probetas de mortero tratadas con AQUASHIELD Ultimate® y que incluye Acril 33® en su composición no se ve afectada después de la acción de las cámaras de envejecimiento artificial acelerado.

Por último, hay que señalar que la esfericidad que adquiere la gota en las probetas tratadas con Acril 33® después de ser sometidas a envejecimiento artificial acelerado es ligeramente menor que la tratada con AQUASHIELD Ultimate®.

4.7. Estudio colorimétrico

4.2.1 Antes y después de la aplicación del hidrofugante

En general, la diferencia de color antes y después de la aplicación del tratamiento hidrofugante es de 4 unidades de CIELAB: ΔEab* de diferencia (Gráfico 3 y Tabla 4).

En cuanto al tono (h°), las modificaciones en todas las probetas han sido mínimas, observándose un desplazamiento general hacia un tono anaranjado. El valor que más cambios experimenta es la claridad (L*) y el croma (C*).

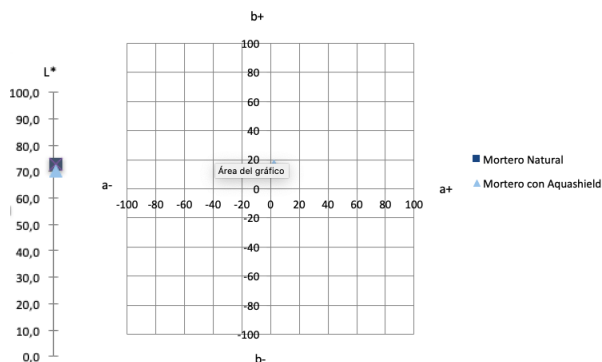


Gráfico 3. Coordenadas de los valores LAB de las probetas de mortero antes y después de la aplicación del producto hidrofugante.

Tabla 4. Valores LAB de las probetas de mortero antes y después de EAA de temperatura y humedad.

nombre	L* (D65)	a* (D65)	b* (D65)
Mortero natural	72,7	2,03	14,5
Mortero con AQUASHIELD Ultimate®	70,03	2,5	17,2

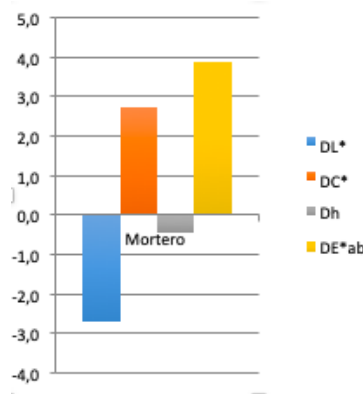


Gráfico 4. Incrementos producidos en las probetas de mortero antes y después de la aplicación del producto hidrofugante.

Tabla 5. Valores de los incrementos producidos en las muestras de mortero después de la aplicación del hidrofugante.

Nombre	ΔL*	ΔC*	Δh*	ΔE* _{ab}
Mortero Natural	-2,7	-2,7	-0,4	3,9

4.2.2 Antes y después de cámara de envejecimiento artificial acelerado de humedad y temperatura

La diferencia de color más acusada (gráfico 6 y tabla 7), se encuentra en las probetas de mortero con Acril 33®, con 4 unidades CIELAB: ΔEab* de diferencia. El mortero tratado con AQUASHIELD Ultimate® es el que menos cambios ha experimentado, con una diferencia de 2,7 unidades CIELAB: ΔEab*.

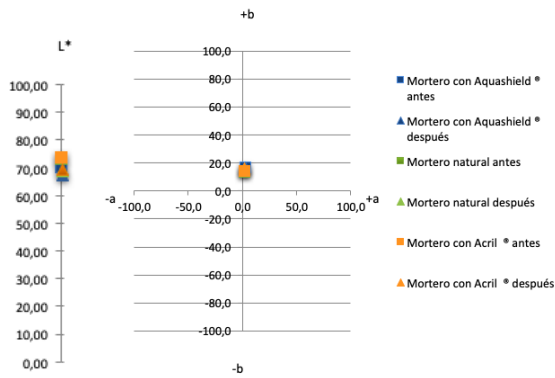


Gráfico 5. Coordenadas de los valores LAB de las probetas de mortero antes y después de EAA de temperatura y humedad.

Tabla 6. Valores LAB de las probetas de mortero antes y después de EAA de temperatura y humedad.

nombre	L* (D65)	a* (D65)	b* (D65)
Mortero natural (antes)	72,8	1,9	13,7
Mortero natural (después)	68,9	2,2	15,3
Mortero con AQUASHIELD Ultimate® (antes)	70,03	2,5	17,2
Mortero con AQUASHIELD Ultimate® (después)	67,4	2,7	16,7
Mortero con Acril® 33 (antes)	73,2	1,8	14,2
Mortero con Acril® 33 (después)	69,2	2,3	16,05

En cuanto al Tono (h°) las modificaciones en todas las probetas han sido mínimas, presentando una variación similar en las probetas tratadas con AQUASHIELD Ultimate® y las que están tratadas con Acril 33®.

El croma (C^*) ha experimentado más variación en aquellas muestras de mortero tratadas con AQUASHIELD Ultimate® o con aditivos, siendo los valores negativos en el caso del mortero sin tratar.

El valor que más cambios experimenta en general es la claridad (L^*) (Gráfico 5 y tabla 6). Es el mortero natural sin tratar el que presenta una mayor resistencia a la acción conjunta de temperatura y humedad mientras que, entre los dos que están tratados, es el tratado con el producto hidrofugante el que experimenta una menor variación.

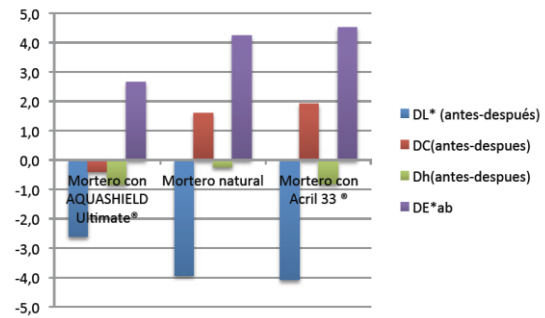


Gráfico 6. Incrementos producidos en las probetas de mortero antes y después de EAA de humedad y temperatura.

Tabla 7. Valores de los incrementos producidos en las probetas de mortero antes y después de EAA de humedad y temperatura.

Nombre	ΔL^*	ΔC^*	Δh^*	ΔE^*_{ab}
Mortero Natural	-3,9	1,6	-0,2	4,2
Mortero con AQUASHIELD Ultimate®	-2,6	-0,4	-0,8	2,7
Mortero con Acril® 33	-4,08	1,9	-0,8	4,5

4.2.3 Antes y después de cámara de envejecimiento artificial acelerado por irradiación con luz ultravioleta.

En cuanto al Tono (h°) y el croma (C^*) (Gráfico 8 y Tabla 9), las modificaciones en todas las probetas han sido mínimas, con una pérdida de cromatismo generalizada.

El valor que más cambios experimenta es la claridad (L^*) (Gráfico 7 y Tabla 8), siendo mucho más acusado este cambio en las muestras de mortero, en concreto en las muestras de mortero con Acril 33®.

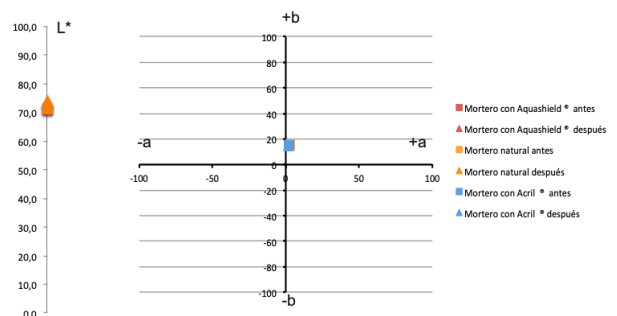


Gráfico 7. Coordenadas de los valores LAB de las probetas de mortero antes y después por irradiación con luz ultravioleta

La diferencia de color más acusada se encuentra en las probetas de mortero tratadas con AQUASHIELD Ultimate®, con 8,8 unidades CIELAB: ΔE_{ab}^* de diferencia. El mortero natural es el que menos cambios ha experimentado, con una diferencia de 1,6 unidades CIELAB: ΔE_{ab}^* .

Tabla 8. Valores LAB de las probetas de mortero antes y después por irradiación con luz ultravioleta.

nombre	L* (D65)	a* (D65)	b* (D65)
Mortero natural (antes)	71,7	2,6	15,7
Mortero natural (después)	73,6	1,9	14,5
Mortero con AQUASHIELD Ultimate® (antes)	70,8	2,4	15,4
Mortero con AQUASHIELD Ultimate® (después)	72,9	2,0	14,9
Mortero con Acril® 33 (antes)	71,05	2,2	15,2
Mortero con Acril® 33 (después)	74,0	1,8	14,3

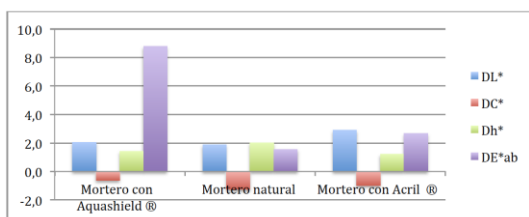


Gráfico 8. Incrementos producidos en las probetas de mortero antes y después de EAA por irradiación con luz ultravioleta.

Tabla 9. Valores de los incrementos producidos en las probetas de mortero antes y después de EAA por irradiación con luz ultravioleta.

Nombre	ΔL^*	ΔC^*	Δh^*	ΔE^*_{ab}
Mortero Natural	1,9	-1,3	2,0	1,6
Mortero con AQUASHIELD Ultimate®	2,1	-0,6	1,4	8,8
Mortero con Acril® 33	2,9	-1,0	1,2	2,7

4.2.4 Antes y después de cámara de envejecimiento artificial acelerado en atmósfera saturada de dióxido de azufre (SO₂).

En todas las muestras de mortero se observa un desplazamiento general hacia tonos anaranjados (Gráfico 9 y Tabla 10).

El valor que más cambios ha experimentado ha sido la claridad (L*), destacando entre todas las probetas aquellas tratadas con AQUASHIELD Ultimate®.

El croma (C*) ha experimentado más variación en las probetas de mortero natural y aquellas tratadas con Acril 33® (Gráfico 10 y Tabla 11).

En general, las probetas en las que se observa una diferencia mayor de color son aquellas tratadas con AQUASHIELD Ultimate® con 3,9 unidades CIELAB: ΔE_{ab}^* .

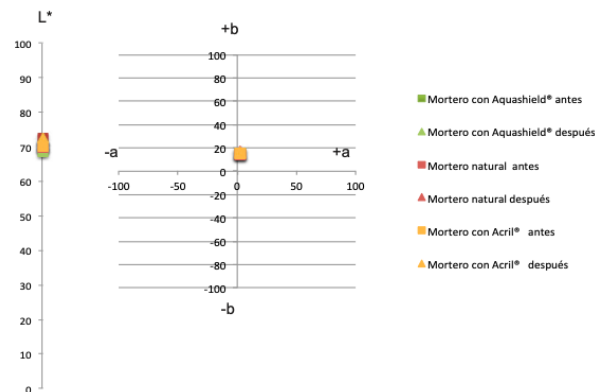


Gráfico 9. Coordenadas de los valores LAB de las probetas de mortero antes y después de EAA con atmósfera saturada de dióxido de azufre (SO₂).

Tabla 10. Valores LAB de las probetas de mortero antes y después de EAA con atmósfera saturada de dióxido de azufre (SO₂).

nombre	L* (D65)	a* (D65)	b* (D65)
Mortero natural (antes)	69,8	2,2	14,0
Mortero natural (después)	70,6	2,8	16,7
Mortero con AQUASHIELD Ultimate® (antes)	68,6	2,3	14,8
Mortero con AQUASHIELD Ultimate® (después)	72,4	2,2	15,0
Mortero con Acril® 33 (antes)	70,0	2,3	14,9
Mortero con Acril® 33 (después)	72,6	2,4	15,9

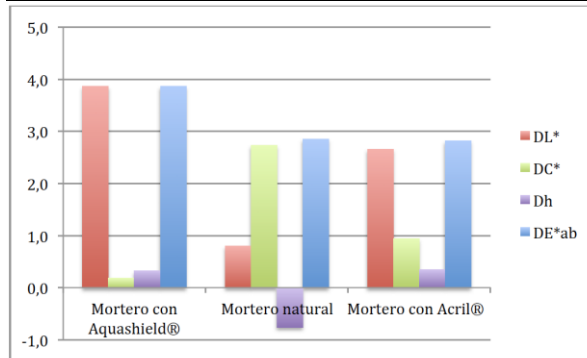


Gráfico 10. Incrementos producidos en las probetas de mortero antes y después de EAA con atmósfera saturada de dióxido de azufre (SO₂).

Tabla 11. Valores de los incrementos producidos en las probetas de mortero antes y después de EAA con atmósfera saturada de dióxido de azufre (SO₂).

Nombre	ΔL^*	ΔC^*	Δh^*	ΔE^*_{ab}
Mortero Natural	0,8	2,7	-0,8	2,9
Mortero con AQUASHIELD Ultimate®	3,9	0,2	0,3	3,9
Mortero con Acril® 33	2,7	0,9	0,3	2,8

4.2.5 Antes y después de cámaras de envejecimiento artificial acelerado combinado.

En todas las muestras de mortero se observa un desplazamiento general hacia tonos anaranjados (Gráfico 11 y Tabla 12).

El croma (C^*) ha experimentado más variación en las probetas de mortero natural y aquellas tratadas con Acril 33® (gráfico 12 y tabla 13).

El valor que más cambios ha experimentado ha sido la claridad (L^*), destacando entre todas las probetas aquellas tratadas con AQUASHIELD Ultimate®.

En general, las probetas en las que se observa una diferencia mayor de color son aquellas tratadas con AQUASHIELD Ultimate® con 3,9 unidades CIELAB: ΔE_{ab}^* .

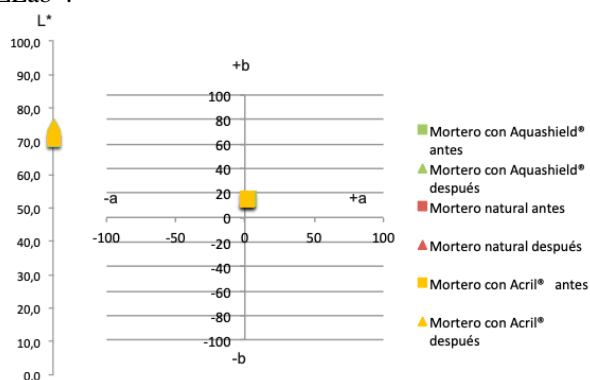


Gráfico 11. Coordenadas de los valores LAB de las probetas de mortero antes y después de EAA combinado

Tabla 12. Valores LAB de las probetas de mortero antes y después de EAA combinado

nombre	L^* (D65)	a^* (D65)	b^* (D65)
Mortero natural (antes)	70,7	2,2	14,7
Mortero natural (después)	73,5	2,11	15,09
Mortero con AQUASHIELD Ultimate® (antes)	70,3	2,4	15,3
Mortero con AQUASHIELD Ultimate® (después)	75,0	1,9	15,0
Mortero con Acril® 33 (antes)	70,6	2,3	15,02
Mortero con Acril® 33 (después)	74,5	1,8	14,3

Las probetas tratadas con AQUASHIELD Ultimate® son las que más cambios han experimentado, con 6,08 unidades CIELAB: ΔE_{ab}^* . El material pétreo sin tratar apenas ha experimentado cambios, con tan sólo 2,2 unidades CIELAB: ΔE_{ab}^* de diferencia.

3.

Más concretamente, el croma (C^*) ha variado, volviéndose más cromático en las probetas tratadas con AQUASHIELD Ultimate® y menos cromático en aquellas que no han sido tratadas.

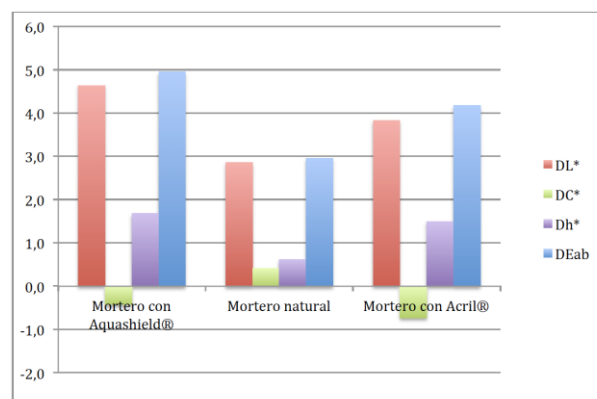


Gráfico 12. Incrementos producidos en las probetas de mortero antes y después de EAA combinado

Tabla 13. Valores de los incrementos producidos en las probetas de mortero antes y después de EAA combinado

Nombre	ΔL^*	ΔC^*	Δh^*	ΔE_{ab}^*
Mortero Natural	2,9	0,4	0,6	3,0
Mortero con AQUASHIELD Ultimate®	4,6	-0,4	1,7	5,0
Mortero con Acril® 33	3,8	-0,7	1,5	4,2

5. CONCLUSIONES

A partir de todo lo ya expuesto se ha llegado a las siguientes conclusiones:

El producto hidrofugante presenta una mayor hidrorrepelencia en los momentos posteriores a su aplicación que aquellas probetas tratadas con Acril 33®. Debido a la acción de los factores de alteración climáticos, su efectividad hidrófuga se ha visto reducida, aunque conserva mejor las propiedades hidrófugas que el mortero que incluye Acril 33® en su composición.

El hecho de que en algunas probetas tratadas con AQUASHIELD Ultimate® la gota se haya absorbido de manera diferente, sobre todo en aquellas probetas en las que se observaba descohesión, da a entender que la penetración del producto hidrofugante en las probetas es mínima, y que parte de la reversibilidad en las probetas de mortero se debe al desgaste del material producido por los factores de alteración que, al no tener una penetración elevada, con esta pérdida material se produce la pérdida del producto hidrofugante y, por tanto, su eficacia.

En los ensayos de permeabilidad al vapor de agua, se revela que no se produce ninguna capa fílmica que pueda crear tensiones en el mortero, obteniendo en el caso del

mortero tratado con AQUASHIELD Ultimate®, una permeabilidad casi idéntica a la del mortero sin tratar en los ensayos realizados antes de las cámaras de envejecimiento artificial acelerado y mejorando esta permeabilidad después de su aplicación, que contrasta con la mostrada por las probetas tratadas con Acril 33®, que presentan una pequeña resistencia a la evaporación de agua.

Las pruebas de colorimetría realizadas revelan que, en todos los ensayos, el mortero tratado con Acril 33® ha sido el que ha obtenido unos valores más similares al mortero sin tratar, evidenciándose como un producto mucho más estable a los cambios cromáticos. Sin embargo, si tenemos en cuenta los resultados obtenidos después de las cámaras de envejecimiento artificial acelerado, podemos ver que esta variación cromática es apreciable a simple vista con la acción conjunta de las tres cámaras de envejecimiento artificial acelerado, siendo el desencadenante del cambio la acción de los contaminantes atmosféricos, que se maximiza con la acción del resto de agentes climáticos.

En lo referente a esta investigación, AQUASHIELD Ultimate®, parece ser un producto con altas prestaciones que solventa de manera satisfactoria toda la problemática que supone la acción del agua en la conservación del Patrimonio. Por otro lado, los cambios cromáticos que se producen, aunque mínimos, se deben poner en una balanza a la hora de decidirnos por la utilización de dicho producto y se tendrán que tener en cuenta factores como la contaminación atmosférica que rodea el bien patrimonial ya que, como se ha comprobado, influye notablemente en el cambio cromático del material tratado con el producto hidrofugante. Estos cambios cromáticos en sitios con una baja contaminación atmosférica, aunque pueden ser detectados por un ojo experto comparando dos muestras del mismo material, no serían detectables a simple vista, por lo que el uso de este hidrofugante en zonas rurales o con baja contaminación atmosférica parece cumplir, en principio, y a falta de más estudios que continúen arrojando luz sobre el comportamiento de este producto, con los requisitos necesarios para ser utilizado en el campo de la Conservación de Patrimonio Arqueológico y Arquitectónico.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Carrascosa, B. y Lorenzo, F., (2012). Estudios previos en mortero tradicionales de cal para la evaluación de su comportamiento hídrico y la idoneidad de ser empleados en clima tropical. *ARCHÉ Publicación del Instituto de Restauración del Patrimonio de la Universidad Politécnica de Valencia*, pp. 55-62.
- Chelazzi, D., Poggi, G., Jaidar, Y., Toccafondi, N., Giorgi, R. y Baglioni, P., (2013). Hydroxide nanoparticles for cultural heritage: Consolidation and protection of wall paintings and carbonate materials. *Journal of Colloid and Interface Science* [en línea], vol. 392, no. 1, pp. 42-49. ISSN 00219797. DOI 10.1016/j.jcis.2012.09.069. Disponible en: <http://www.researchgate.net/publication/232811651>. [Consultado el 17 de julio de 2017].
- Cultrone, G., Cazalla, O., Rodríguez, C., De la Torre, M.J. y Sebastián, E., (2005). Técnicas no destructivas aplicadas a la conservación del patrimonio arquitectónico. Colorimetría Giuseppe. *Revista Ph*, vol. 53, pp. 6-10.
- Fortes, C. y Blanco-Varela, M.T., (2001). Influencia de tratamientos de hidrofugación en las propiedades de morteros de cal y cal y puzolana. *Materiales de Construcción*, vol. 5, pp. 39-52.
- Gómez-Villalba, L.S., (2010). Comportamiento Cristalino de Nanopartículas de Port- landita (Ca (OH) 2) en Condiciones de Alta Humedad Relativa. *revista de la sociedad española de mineralogía*, no. 13, pp. 103-104.
- Gómez-Villalba, L.S., (2012). Nanopartículas para la conservación del patrimonio, pp. 171-180. ISSN 1098-6596. DOI 10.1017/CBO9781107415324.004.
- Illescas, J.F., (2012). *Nuevos Nanomateriales para la Conservación del Patrimonio Monumental Andaluz* [en línea]. S.I.: Universidad de Cádiz. Disponible en: <http://hdl.handle.net/10498/14896>. [Consultado el 17 de julio de 2017].
- Manoudis, P.N. et al, (2009). Superhydrophobic films for the protection of outdoor cultural heritage assets. *Applied Physics A*, vol. 97, no. 2, pp. 351-360.
- Martínez, M.L., (2007). *Colorimetría aplicada al campo de la conservación y restauración: curso Máster/Doctorado*. Universitat Politècnica de València, Valencia.
- Méndez, J., (2005). Los nanomateriales y sus aplicaciones. *Materiales avanzados*, vol. 4, pp. 25.
- Mosquera, M.J., (2013). Nuevos productos para restauración y conservación del patrimonio cultural. *Riipac*, vol. 2, pp. 153-172. ISSN 2255-1824.