

Deterioro y Conservación de Materiales Geológicos del Patrimonio

R. Fort¹, A. la Iglesia¹, M.A. García del Cura¹, M. Álvarez de Buergo¹, M.J. Varas^{1,2}, M. Gómez-Heras^{1,2}, P. López-Arce¹, L. Gómez-Villalba¹, E.M. Pérez-Monserrat¹, C. Vázquez-Calvo¹, D.M. Freire¹, A. Zornoza-Indart¹ y M.I. Martínez-Garrido^{1,2}

¹Instituto de Geociencias (CSIC-UCM), Sede Facultad de Ciencias Geológicas. C/José Antonio Nováis 2, 28040 Madrid, España. rafael.fort@csic.es

²Dpto. Petrología y Geoquímica, Facultad de Ciencias Geológicas (UCM). C/José Antonio Nováis 2, 28040 Madrid, España.

La actividad investigadora desarrollada por el Instituto de Geociencias en el campo del deterioro y conservación de materiales geológicos parten siempre de la caracterización petrológica y mineralógica de los materiales utilizados en el patrimonio. Se utilizan técnicas petrográficas, geoquímicas y petrofísicas, con apoyo de técnicas mineralógicas y cristalográficas para establecer su estado de conservación y definir las causas de alteración. Los avances del conocimiento se dirigen a establecer la interrelación entre las propiedades de los materiales pétreos, tanto de superficie como internas, con el medio ambiente. Desde la petrología y la mineralogía experimental se abordan problemas referentes a la mejora de productos de conservación, en base a sus características petrofísicas y a su comportamiento en ambientes agresivos. Con estas investigaciones se pueden determinar las técnicas de conservación más eficaces e idóneas para cada tipo de material y ambientes a los que se encuentran sometidos los materiales. Por lo tanto, la investigación se inicia con la caracterización, continúa estableciendo las causas de deterioro y, por último, ofrece soluciones para mejorar la calidad de los materiales e incrementar su durabilidad, desarrollando técnicas de conservación que han generado patentes.

Introducción

La naturaleza aporta a la sociedad importantes recursos geológicos que son utilizados, tras un proceso de elaboración más o menos complejo, como geomateriales para ingeniería civil, edificación, materiales avanzados, conservación del patrimonio, medio ambiente, etc. Estos materiales sufren procesos de alteración que se incrementan en ambientes agresivos, disminuyendo su calidad con el paso del tiempo. La petrología, la mineralogía y la cristalografía son la base científica para conocer las causas de deterioro de los geomateriales y establecer las técnicas más adecuadas para mejorar sus cualidades e incrementar su durabilidad (Fort et al 2008). Por lo tanto, las investigaciones que se realizan parten del conocimiento básico de estos materiales, de las condiciones ambientales a las que se encuentran sometidos y de los procesos de alteración que sufren, para poder efectuar a continuación investigaciones aplicadas a su conservación, definiendo las técnicas de limpieza, consolidación, protección y monitorización más adecuadas.

Además del uso de técnicas petrográficas, petrofísicas y geoquímicas tradicionales, las investigaciones se dirigen a validar técnicas no destructivas o mínimamente invasivas y/o portátiles que son de gran interés en la conservación del patrimonio, tales como la técnica de la propagación de ultrasonidos, espectrofotometría, esclerometría, magnetometría, termografía de infrarrojos, fluorescencia de rayos-X portátil, uso de redes de sensores inalámbricos, etc., así como las más novedosas de resistencia a la micro-perforación (Drilling Resistance Measuring System, DRMS) o la rugosimetría óptica 3D. También, en los últimos años se están empleando técnicas que están siendo de gran utilidad, como son las espectroscopías láser ópticas (Laser Induced Fluorescence, LIF, y Laser Induced Breakdown Spectroscopy, LIBS), y las espectroscopías láser vibracionales (micro-Raman y Fourier Transform Raman) además de Micro-tomografía Computerizada de Rayos-X (μ CT-XR), Tomografía de Neutrones y Resonancia Magnética Nuclear (RMN).

Las infraestructuras que se usan son las disponibles en la Unidad Técnica de Caracterización Físico-Química de Materiales, principalmente del Laboratorio de Petrofísica y de la Sección de Microscopía y Mineralogía del Instituto de Geociencias, en el Laboratorio de Petrología Aplicada (Unidad Asociada Universidad de Alicante-CSIC) y en los Centros de Asistencia a la Investigación de la UCM, así como las técnicas disponibles en los grupos de investigación con los que se colabora.

La cooperación entre grupos de investigación ha permitido incrementar nuestra competitividad y poder desarrollar proyectos más ambiciosos como son "Tecnologías para la conservación y revalorización del Patrimonio Cultural" perteneciente al Programa CONSOLIDER del MINCIN y "Durabilidad y conservación de Geomateriales del patrimonio construido" (Programa Geomateriales) perteneciente a Grupos de Investigación de la Comunidad de Madrid. También, las investigaciones realizadas se encuadran dentro del Campus de Excelencia Internacional CEI-Moncloa, en donde se participa a través del grupo de Petrología Aplicada a la Conservación del Patrimonio en el Clúster de Patrimonio.

Caracterización de materiales

Además de la caracterización petrográfica y geoquímica, la determinación de las propiedades petrofísicas de los geomateriales aporta una información muy importante para conocer las causas de su deterioro y definir su calidad y durabilidad ante diferentes ambientes. Ejemplos destacables de los geomateriales estudiados son los granitos, pizarras y rocas carbonáticas que configuran el sustrato geológico de la Comunidad de Madrid. Se ha demostrado la influencia que tiene la anisotropía en el comportamiento hídrico de los geomateriales y en su durabilidad frente a diferentes agentes de deterioro (Freire et al 2010, Fort et al 2011). También se estudia la influencia de la mineralogía, textura y sistema poroso en la durabilidad de las rocas utilizadas en construcción (Benavente et al 2004, Benavente et al 2006).

La validación de técnicas no destructivas o mínimamente invasivas, estableciendo los parámetros más adecuados para la caracterización de las rocas ha permitido utilizarlas en trabajos de campo. Un ejemplo son los estudios sobre el comportamiento de las ondas ultrasónicas al atravesar materiales pétreos, siendo la velocidad de propagación de los ultrasonidos (V_p) y la atenuación espacial (α_e) los parámetros más útiles para discriminar los resultados obtenidos (Martínez-Martínez 2011a y 2011b). Estos estudios también tienen su utilidad a la hora de determinar los índices de anisotropía de las rocas y los grados de alteración en base a dichos parámetros, así como para establecer su evolución con el paso del tiempo ante agentes de deterioro diferentes (Vazquez-Calvo et al 2010).

El uso de equipos de espectroscopía Raman portátiles ha permitido comprobar la validez de esta técnica para la caracterización de muestras geológicas, mediante la identificación de compuestos, que pueden causar su deterioro, como las eflorescencias, subeflorescencias y criptoeflorescencias salinas (Lopez-Arce et al 2011a). Esta caracterización in-situ permite obtener un mayor número de análisis composicionales y la diferenciación entre diferentes estados de hidratación de algunos compuestos.

Por otra parte, se ha desarrollado una metodología petrológica que permite, en base a las propiedades de los materiales y a la geología regional del entorno, localizar canteras históricas o la formación geológica de la que se extrajeron los sillares de un monumento, siempre con el apoyo de los antecedentes históricos (Fort et al 2010). También se realizan las propuestas de selección más adecuadas de materiales a ser utilizados en una obra, atendiendo a las condiciones específicas en las que van a ser colocados y en base a los criterios de idoneidad, compatibilidad y durabilidad.

Durabilidad de materiales en ambientes agresivos

Conociendo las propiedades de los materiales se puede abordar el análisis de los fenómenos de transporte de fluidos en estado líquido o gaseoso (difusión, permeabilidad y sorción), la transferencia térmica y los procesos de fisuración, los cuales permiten entender la alteración de los materiales. Los ensayos de simulación posibilitan comprender y predecir el comportamiento de los geomateriales con respecto a los procesos de deterioro físico, químico, biológico y mecánico, así como establecer su durabilidad ante ambientes agresivos. La monitorización permitirá el seguimiento de la evolución del deterioro de los materiales en el tiempo. El apoyo de la petrología y mineralogía experimental es la base de estas investigaciones. De las actividades que realiza el grupo de investigación, se resaltan las indicadas a continuación.

La crystalización de sales es uno de los mecanismos de alteración más importantes y agresivos que puede sufrir un material, especialmente si es poroso. Para conocer y evitar los procesos de deterioro de estos materiales y plantear diferentes soluciones que permitan su prevención o tratamiento, es fundamental identificar los diferentes tipos y fuentes de procedencia de las sales que intervienen, así como las características químicas, mineralógicas y petrofísicas de los materiales afectados (Lopez-Arce 2010b).

El conocimiento y control de las condiciones climáticas donde tiene lugar este proceso de degradación es igualmente importante, ya que de ellas también depende la cinética de los procesos de disolución, cristalización, deshidratación e hidratación de las sales implicadas y, por tanto, la cinética del deterioro.

Las rocas más susceptibles a la meteorización por cristalización de sales son aquellas con mayor porosidad y coeficiente de adsorción, con mayor número de microporos y con propiedades mecánicas bajas.

Las técnicas y métodos para extraer sales de los materiales deben combinarse con metodologías o estrategias preventivas que eviten la infiltración de agua y humedad y, por tanto, la disolución y precipitación de las sales. El grupo promueve la investigación hacia estrategias preventivas que controlen el ambiente, evitando el daño por cristalización de sales (especialmente hidratadas) debido a fluctuaciones de temperatura y humedad relativa (López Arce et al 2011c).

La contaminación atmosférica que rodea a un elemento patrimonial supone la principal causa responsable del enmugrecimiento de los paramentos y la formación de costras negras. Los geomateriales experimentan procesos químicos y físicos, consistentes en la sulfatación de las superficies y en su progresivo ensuciamiento debido a la deposición de partículas sólidas de contaminación (PSC).

Así, la respuesta de la caliza al ataque por SO_2 ha sido analizada en función de la concentración de ácido sulfuroso (H_2SO_3), considerando si la deposición del SO_2 es sobre piedra seca o saturada en agua, teniendo presente el acabado superficial de la caliza y la existencia o no sobre la misma de PSC. Todo ello analizando tratamientos de protección orgánicos aplicados en fachadas, observándose que los resultados son más efectivos en ambientes húmedos que en ambientes secos, y que los tratamientos no detienen el proceso de sulfatación en el interior del material.

La influencia del calor radiante y los cambios de temperatura en la meteorización y deterioro de las rocas ha sido objeto de discusión en el ámbito de la geomorfología y petrología aplicada al patrimonio (Gomez-Heras et al 2006). El grupo de investigación ha demostrado que la meteorización por insolación es un proceso lento (Gomez-Heras et al 2008a) pero que la influencia de los ciclos cortos de temperatura en el rango ambiental como resultado del calor radiante en otros agentes y procesos deterioro es muy relevante (Gomez-Heras y Fort 2007).

A diferencia de otros agentes de meteorización que necesitan periodos de tiempo muy largos para producir un deterioro apreciable en las rocas, el fuego es capaz de producir un deterioro notable en las rocas en pocos minutos por el rápido e intenso aumento de temperatura alcanzado (Gomez-Heras et al 2009). Además, el fuego puede acelerar el proceso de deterioro de los materiales a largo plazo al introducir discontinuidades en el interior del material, que son explotadas por otros agentes de deterioro como las sales o el hielo y deshielo, creando historias complejas de agentes de deterioro.

El grupo de investigación ha prestado especial atención a los cambios a pequeña escala y a las relaciones entre mineralogía y efectos producidos por los incendios (Gomez-Heras et al 2009).

Los cambios de fase de cuarzo y feldespatos en la dinámica de los procesos de fracturación del material durante un incendio, así como su influencia a largo plazo a través de la modificación de las pautas de argilitización de los feldespatos es un tema tratado. Los modelos de fracturación se están analizando por técnicas petrográficas y ultrasónicas, midiendo no sólo la V_p de las ondas ultrasónicas, sino otros parámetros como la amplitud de las ondas, que están permitiendo entender el comportamiento de los materiales ante estos ambientes tan agresivos.

Un avance importante del grupo ha sido la propuesta del uso de técnicas basadas en láser de infrarrojos para poder simular las condiciones de un fuego en muestras muy pequeñas, de tal manera que se pueden realizar ensayos basados en calor radiante que reflejan mejor los procesos que tienen lugar durante un fuego natural, al contrario que ocurre con el uso de hornos de combustión (Gomez-Heras et al 2008b).

Otra investigación relevante que se ha iniciado es el uso de técnicas de datación absoluta y de cálculo de las temperaturas máximas alcanzadas durante un incendio y la distribución de la temperatura en los edificios históricos que han sufrido incendios. Estos datos otorgan una importante información forense, ya que puede determinarse el tipo de combustible, los focos del fuego y su propagación, todo ello apoyado con las transformaciones que se observan en la roca afectada, teniendo presente que los efectos varían según las propiedades petrológicas de los materiales (Gomez-Heras y Sanjurjo Sánchez 2011).

Los cambios bruscos de temperatura pueden producirse debido al empleo de diferentes sistemas de calefacción por emisión de aire caliente en el interior de edificios de uso religioso. La fuerte y rápida elevación de la temperatura de algunos sistemas, puede provocar variaciones inducidas en los microclimas e influir sobre el estado de conservación de los geomateriales al interactuar con otros agentes, tanto ambientales (vapor de agua, sales, viento, etc.) como contaminantes (gases, partículas sólidas, etc.), y provocando procesos de deterioro como condensación y evaporación (ciclos de humedad-sequedad), estratificación térmica (corrientes convectivas), disolución-hidratación y cristalización (sales), colonización biológica (hongos, bacterias, líquenes,...), etc., y originando diversas formas de deterioro, como costras de suciedad, alveolización, zonación de humedades, eflorescencias y subeflorescencias salinas, disgregaciones, cambios cromáticos, colonización biológica, etc.

Los efectos que tienen sobre los geomateriales las variaciones térmicas y otros parámetros microclimáticos están siendo analizados en diferentes edificios. Para ello, el grupo está desarrollando un novedoso sistema de monitorización continua mediante el uso de tecnologías inalámbricas como son las Wireless Sensor Networks (WSNs). A través de dicho sistema se monitorizan, tanto en el interior como en el exterior del edificio, parámetros micro-climáticos, físicos y de contaminación atmosférica (Martínez-Garrido et al 2011a y 2011b), que posibilitarán analizar el impacto que las variaciones de los parámetros registrados tienen en la conservación de los diferentes materiales bajo estudio. El empleo de esta técnica mínimamente invasiva permitirá además modelar las diferentes causas de deterioro a través de las técnicas de procesado de datos que se están desarrollando, hecho que facilitará la actuación preventiva sobre los diferentes escenarios de actuación.

También se están desarrollando técnicas de termografía por infrarrojos que son muy útiles para evaluar la temperatura superficial de los materiales y, sobre todo, en series de imágenes termográficas en las que el material ha sufrido un calentamiento y enfriamiento, diferencias en la inercia térmica que pueden estar relacionadas con planos de desprendimiento no visibles o con la presencia de humedad y/o sales.

Otras condiciones agresivas para los materiales tienen lugar cuando estos proceden o han estado expuestos a medios subacuáticos. Su extracción y paso al medio aéreo origina una segunda fase de procesos de deterioro que pueden acabar con la destrucción de los mismos, ya que las condiciones físico-químicas del medio son totalmente diferentes. Un paso importante para la conservación de materiales procedentes de ambientes sumergidos es su proceso de desalinización y su consolidación (Zornoza-Indart et al 2011a y 2011b). Para llevar a cabo las investigaciones desarrolladas en este ámbito se está llevando a cabo un trabajo experimental, en colaboración con la Universidad de Cádiz, sumergiendo en distintos ambientes marinos probetas de geomateriales (mármoles, calizas y cerámicas) con distintas propiedades petrológicas, para estudiar los procesos de deterioro y determinar los métodos de desalación más adecuados. Estas técnicas serán aplicadas en materiales de valor patrimonial en colaboración con el Centro de Arqueología Subacuática de Catalunya (España).

Conservación de materiales pétreos

Dentro del estudio de los geomateriales, la evaluación de las características y propiedades superficiales resulta de especial relevancia, pues la superficie exterior es la que en la mayoría de ocasiones interacciona con otros medios o agentes externos, protegiendo en muchos casos el interior del material.

El análisis de las propiedades de superficie de los materiales se aborda en nuestro grupo de investigación desde diferentes escalas (macro, micro y nanométrica), para poder valorar su incidencia durante el proceso de deterioro y estudiar cómo se modifican con tratamientos de conservación, mejorando además su durabilidad. Si se conocen estas propiedades, sus modificaciones y evolución con el tiempo, será posible conocer los tratamientos más adecuados a las propiedades de los materiales y que posibiliten un incremento de su durabilidad frente a los procesos de deterioro.

De esta forma se valoran los efectos de diferentes técnicas de limpieza sobre los materiales sometidos a la contaminación atmosférica, a los efectos del ensuciamiento provocado por incendios, a la existencia de eflorescencias, sub- y criptoflorescencias salinas y a la colonización biológica, para determinar el método más adecuado y que no genere daños secundarios sobre los materiales a proteger (Pérez-Monserrat et al 2011). La presencia de sales en el sistema poroso de los materiales pétreos es uno de los mayores problemas para la conservación del patrimonio. A pesar que se han desarrollado multitud de métodos para evitar o minimizar su daño, hoy en día la extracción de las sales sigue sin resolverse, debido a la poca eficacia o inviabilidad de los tratamientos de desalación. Desde el IGEO se están ensayando diferentes técnicas para mejorar la eficacia del proceso, dirigiendo los estudios hacia el diseño específico de papetas y de morteros de sacrificio. Estas técnicas tienen que ir acompañadas por actuaciones preventivas, que eviten la incorporación de nuevas sales, y por un control de las condiciones medio ambientales, que minimice los ciclos continuos de cristalización y disolución de las distintas fases salinas que generan fatigas en el sistema poroso de la roca, fisurándola y haciéndola perder cohesión.

También se estudia la biorreceptividad de las rocas para ser colonizadas por los microorganismos, en colaboración con otros grupos de investigación. Las propiedades petrológicas y mineralógicas de los materiales influyen directamente en el proceso de biodeterioro (Cámara et al 2008, de los Ríos et al 2009), estableciéndose las pautas más adecuadas para evitar la colonización por medio de tratamientos a base de biocidas (Cámara et al 2011).

El grupo de investigación ha sido uno de los primeros en el ámbito nacional que ha utilizado técnicas petrológicas para valorar la eficacia, idoneidad y durabilidad de los tratamientos de consolidación y protección de los materiales (Alvarez de Buergo et al 2004). Aunque dentro de los trabajos que lleva a cabo el grupo se analizan diferentes tipos de tratamientos basados en polímeros sintéticos (Domingo et al 2008), un estudio de alto valor científico es el de la protección de materiales pétreos con pátinas de oxalato de calcio y fosfato de calcio.

Estos tratamientos, que se consideran tradicionales al haber sido utilizados desde la antigüedad, son muy eficaces y duraderos ya que se han conservado hasta nuestros días, manteniendo en muchos casos su función protectora allí donde se preservan. Esta función protectora es debida a que el oxalato de calcio presenta una mayor resistencia al ataque ácido y de los álcalis que la roca, además de tener menor porosidad y mayor dureza que ésta.

Para conocer las cualidades de estas pátinas se han estudiado varios monumentos localizados en la Península Ibérica de distintas épocas (Vázquez-Calvo et al 2007a), que ha permitido contrastar distintas teorías sobre el origen, color, mineralogía, microestratigrafía y composición química de las pátinas existentes (Vázquez-Calvo et al 2007b). Otro aspecto ha sido valorar la idoneidad de técnicas no destructivas, como el LIBS o Fluorescencia de Rayos X por Energía dispersiva (EDXRF), en el estudio de este tipo de recubrimientos, indicando las condiciones más adecuadas de las medidas (Vázquez-Calvo et al 2007c y 2008).

Uno de los objetivos principales de esta investigación es reproducir las pátinas analizadas, con la intención de recuperar la técnica tradicional utilizada y, si esta resulta efectiva, utilizarla en elementos modernos. El objetivo es reproducir las pátinas con todos sus constituyentes, lo que implica no sólo la reproducción del oxalato de calcio sino también de los fosfatos de calcio, que aparecen en muchas de estas pátinas, y de los pigmentos utilizados para otorgar el color. En base a los resultados de las pátinas históricas analizadas y de los estudios histórico-bibliográficos realizados, se elaboraron alrededor de 30 mezclas de recubrimiento utilizando diversos componentes. Como resultado se obtuvieron algunas mezclas que presentaban características petrográficas y mineralógicas similares a las pátinas históricas estudiadas. El recubrimiento de mayor eficacia y durabilidad se ha patentado (nº número de registro P200702293).

Desde 2009 se están realizando trabajos sobre tratamientos de conservación para materiales pétreos basados en nanopartículas. Dentro de este campo se han conseguido importantes avances utilizando nanopartículas basadas en $\text{Ca}(\text{OH})_2$, distribuidas comercialmente, para obtener CaCO_3 , el cual actúa sobre la roca carbonática modificando la estructura porosa y restaurando la cohesión perdida. Como resultado de estas investigaciones se ha determinado el efecto que tiene sobre la consolidación de los materiales pétreos la humedad relativa y el tiempo de exposición (López-Arce et al 2010a, Gomez-Villalba et al 2011d). Además de evaluar el efecto de los consolidantes sobre la piedra, es importante determinar la estabilidad y el comportamiento de los propios productos comerciales ante estos mismos factores, dado que se ha determinado que estas variables influyen en el

proceso de carbonatación y, por tanto, pueden tener un efecto diferente según las condiciones ambientales (Gomez-Villalba et al 2011a, 2011b, López-Arce et al 2011). Por otro lado, la vinculación con grupos dedicados a la síntesis de nanopartículas ha permitido avanzar en el diseño de nuevos nanomateriales para ser utilizados como autolimpiantes que permitan frenar el biodeterioro o en nuevos consolidantes para ser aplicados a materiales pétreos (Gomez-Villalba et al 2011c). Dentro de las nuevas perspectivas se viene trabajando en ampliar las investigaciones para estudiar los mecanismos de interacción entre los nanomateriales y las superficies considerando diferentes aspectos, tales como el efecto del tamaño nanométrico y sus implicaciones en el entendimiento de ciertos procesos físico-químicos que en él se suceden, los procesos de transformación de fase cristalina basados en modificaciones estructurales a escala atómica, la interacción entre nanomateriales y el biodeterioro, procesos de biomineralización y su relación con la nucleación y crecimiento de fases mineralógicas. Otro aspecto de interés es conocer los procesos a nivel cuántico y la modificación de propiedades específicas estructurales o funcionales, entre las cuales puede mencionarse la actividad fotocatalítica, luminiscencia, acústica o resistencia de los geomateriales.

Otro aspecto relevante que se está investigando son los efectos de incompatibilidad entre geomateriales de distinto origen y con diferentes propiedades petrofísicas, que en muchos casos pueden acelerar los mecanismos de actuación de los agentes de deterioro sobre los materiales más delicados (Varas et al 2008). Del mismo modo, también se está investigando la incompatibilidad de elementos metálicos en el interior de los geomateriales. La presencia de estos elementos metálicos genera daños tanto en la piedra natural como en el hormigón. Desde el año 2008 se viene trabajando en la utilización de fosfatos como inhibidores de corrosión de las armaduras de acero del hormigón. Esta línea de trabajo se desarrolla en dos direcciones:

- 1) Atrapado de iones cloruro por hidroxiapatito incluido en el hormigón.
- 2) Procedimientos de inclusión en el hormigón de fosfatos solubles capaces de formar películas protectoras en las armaduras y evitar la corrosión.

El atrapado de los iones cloruro en el hormigón es un tema de actualidad, por la tendencia a utilizar aceros inoxidable de bajo contenido en níquel. Estos nuevos aceros incluyen nitrógeno en su composición y presentan propiedades mecánicas similares a los de níquel, con la ventaja de su bajo costo, similar al del acero al carbono. En contrapartida, un acero inoxidable al nitrógeno se corroe fácilmente en presencia de iones cloruro, lo que impide el uso de estos materiales en ambientes marinos. De aquí la importancia de desarrollar métodos que impidan o minimicen este tipo de corrosión. En estos estudios se demuestra que en un medio de tan alta basicidad como es el hormigón no es posible la transformación hidroxiapatito-cloroapatito, por lo que su efecto de atrape es escaso (Bastidas et al 2010).

En cuanto a la inclusión de fosfatos en el hormigón, se ha estudiado la utilización de fosfato trisódico, hidrogenofosfato disódico y fluorofosfato disódico como inhibidores de la corrosión de armaduras de acero al carbono, debido a la capacidad de estos compuestos de formar películas que recubren a las varillas de acero protegiéndolas de la corrosión. En este caso los resultados son más alentadores, consiguiéndose con el empleo del hidrógeno fosfato disódico y del fluorofosfato disódico la pasivación de las armaduras, según muestran las medidas de resistividad e impedancia obtenidas.

Agradecimientos

A los programas Geomateriales (S2009/MAT-1629) y CONSOLIDER-TCP (CSD2007-0058), a los proyectos CGL2010-19554 y BIA2008-05398 del MICINN y a la financiación de Grupo de Investigación de la UCM (ref.921349). También se quiere agradecer al Programa JAE del CSIC, al Programa Juan de la Cierva y al Campus de Excelencia Internacional (CEI-Moncloa), la concesión de contratos y becas de investigación de algunos de los miembros del grupo de investigación.

Referencias

- Alvarez de Buergo, M., Fort, R., Gomez-Heras, M. (2004) Contributions of Scanning Electron Microscopy to the Assessment of the Effectiveness of Stone Conservation Treatments. *Scanning* 26, 41-47.
- Bastidas, D.M., La Iglesia, V.M., Criado, M., Fajardo, S., La Iglesia, A., Bastidas, J.M. (2010) A prediction study of hydroxyapatite entrapment ability in concrete. *Construction and Building Materials* 24, 2646-2649.
- 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, 113-127.
- Benavente, D., Bernabéu, A., Fort, R., Martínez Martínez, J., García del Cura, M.A. (2006) The decolouration of brecciated black marbles used in heritage monuments of Alicante. En: *Heritage, Weathering & Conservation*, R. Fort, M. Alvarez de Buergo, M. Gómez-Heras y M.C. Vazquez Calvo (eds.), Taylor & Francis Group, London, Balkema, Vol 1, pp. 205-210.
- Cámara, B., de los Ríos, A., García del Cura, M.A., Galvan, V., Ascaso, C. (2008) Biorreceptivity of dolostones to fungal colonization. *Materiales de Construcción* 58 (289-290), 113-124.
- Cámara, B., de los Ríos, A., Uriza, M., Alvarez de Buergo, M., Fort, R., Ascaso, C. (2011) Characterization of microbial colonization of dolostones quarry: implications to biodeterioration diagnosis and evaluation of biocide treatments. *Microbial Ecology* 62(2), 299-313.
- De los Ríos, A., Cámara, B., García del Cura, M.A., Jiménez-Rico, V., Galván, V., Ascaso, C. (2009) Deteriorating effects of lichen and microbial colonization of carbonate building rocks in the romanesque churches of Segovia. *Science of the Total Environment* 407(3), 1123-1134.
- Domingo, C., Alvarez de Buergo, M., Sánchez-Cortés, S., Fort, R., García-Ramos, J.V. (2008) Possibilities of the molecular Infrared and Raman spectroscopies to monitor the polymerization process of water repellents and consolidants in stones. *Progress in Organic Coatings* 63(1), 5-12.
- Fort R., García del Cura M.A, Varas, M.J., Bernabéu A., Álvarez de Buergo M., Benavente D., Vázquez-Calvo C., Martínez-Martínez, J., Pérez-Monserrat, E.M. (2008) La petrología: una disciplina básica para el avance en la Investigación y conservación del patrimonio. En: *La investigación sobre Patrimonio Cultural*. C. Saiz y M.A. Rogelio (eds.), RTHC-CSIC, Madrid, pp. 217-239.
- Fort, R., Alvarez de Buergo, M., Pérez-Monserrat, E.M., Varas, M.J. (2010) Monzogranitic batholiths as a supplying source for the heritage construction in the northwest of Madrid. *Engineering Geology* 115, 149-157.
- Fort, R., Varas, M.J., Alvarez de Buergo, M., Freire, D.M. (2011) Determination of anisotropy to enhance the durability of natural stone. *Journal of Geophysics and Engineering* 8, 132-144.

- Freire, D.M., Varas, M.J., Fort, R. (2010) Deterioro del el granite de Cadalso de los Vidrios bajo condiciones de Hielo/Deshielo. *Geogaceta* 49, 55-58.
- Gómez-Heras, M., Smith, B.J., Fort, R. (2006) Surface temperature differences between minerals in crystalline rocks: implications for granular disaggregation of granites through thermal fatigue. *Geomorphology* 78(3-4), 236-249.
- Gómez-Heras, M., Fort, R. (2007) Patterns of halite (NaCl) crystallisation in building stone conditioned by laboratory heating regimes. *Environmental Geology* 52(2), 239-247.
- Gómez-Heras, M., Fort, R., Smith, B.J. (2008a) Influence of surface heterogeneities of building granite on its thermal response and its potential for the generation of thermoclasty. *Environmental Geology* 56(3-4), 547-560.
- Gómez-Heras, M., Fort, R., Morcillo, M., Molpeceres, C., Ocaña, J.L. (2008b) Laser heating: a minimally invasive technique for studying fire-generated heating in building stone. *Materiales de Construcción* 58(289-290), 203-217.
- Gomez-Heras, M., McCabe S., Smith B.J., Fort, R. (2009) Impacts of Fire on Stone-Built Heritage: An Overview. *International Journal of Architectural Heritage* 2(15), 47-59.
- Gomez-Heras, M., Sanjurjo Sanchez, J. (2011) Establishing maximum temperatures attained during building fires with thermoluminescence. *Geophysical Research Abstracts* Vol. 13, EGU2011-6614
- Gomez-Villalba, L.S., López-Arce, P., Alvarez de Buergo, M., Fort, R. (2011a) Structural stability of a colloidal solution of Ca(OH)₂ nanocrystals exposed to high relative humidity conditions. *Applied Physics A* 104, 1249-1254.
- Gomez-Villalba, L.S., López-Arce P., Fort R. (2011b) Nucleation of CaCO₃ polymorphs from a colloidal alcoholic solution of Ca (OH)₂ nanocrystals exposed to low humidity conditions. *Applied Physics A* (doi:10.1007/s00339-011-6550-6).
- Gomez-Villalba, L.S., Rabanal, M.E., Fort, R., Milosevic, O. (2011c) Synthesis of nanoparticles by top-down and bottom-up methods, its applications in cultural heritage: a study using electron microscopy. En: *11th International Microscopy Conference* (en prensa).
- Gomez-Villalba, L.S., López-Arce P., Zornoza-Indart A., Álvarez de Buergo, M., Fort, R. (2011d) Evaluación del tratamiento de consolidación de dolomías mediante nanopartículas de hidróxido de calcio en condiciones de alta humedad relativa. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio* 50(2), 59-66.
- López-Arce, P., Gomez-Villalba, L.S, Pinho, L., Fernández-Valle, M., Álvarez de Buergo, M., Fort, R. (2010a) Influence of porosity and relative humidity in the consolidation of dolostone with calcium hydroxide nanoparticles: assessment of consolidation effectiveness with non destructive techniques. *Materials Characterization* 61(2), 168-184.
- López-Arce, P., Varas, M.J., Fernández-Revuelta, B., Álvarez de Buergo, M., Fort, R., Pérez-Soba, C. (2010b) Durability of granites from the region around Madrid, Spain, exposed to the salt crystallization test: intra- and inter-granular surface roughness quantification. *Catena* 83(2-3), 170-185.
- López-Arce, P., Zornoza-Indart, A., Vazquez-Calvo, C., Gomez-Heras, M., Alvarez de Buergo, M., Fort, R. (2011a) Evaluation of Portable Raman for the Characterization of Salt Efflorescences at Petra, Jordan. *Spectroscopy Letters* (en prensa).
- López-Arce P., Gómez-Villalba, L.S., Martínez-Ramírez, S., Álvarez de Buergo, M., Fort, R. (2011b) Characterization of calcium hydroxide nanoparticles and calcium carbonate polymorphs: Influence of relative humidity on the carbonation. *Powder Technology* 205(1-3), 263-269.
- López-Arce, P., Fort, R., Gómez-Heras, M., Perez-Monserrat, E.M., Varas, M.J. (2011c) Preservation strategies for avoidance of salt crystallisation in El Paular Monastery cloister, Madrid, Spain. *Environmental Earth Sciences* 63, 1487-1509.

- Martínez-Garrido, M.I., Gómez-Heras, M., Aparicio, S., Izquierdo, M.A.G., Fort, R., Anaya, J.J. (2011a) Wireless sensor networks for monitoring decay in architectural heritage. En: *Stone Weathering and Atmospheric Pollution Network: Conservation of Stone Heritage*.
- Martínez-Garrido, M.I., Aparicio, S., Izquierdo, M.A.G., Fort, R., Anaya, J.J. (2011b) Propuesta de monitorización del deterioro en patrimonio construido mediante redes de sensores inalámbricas. En: *12º Congreso Nacional de Ensayos No Destructivos*, V. Amigó (ed.), Universitat Politècnica de València, Instituto de Tecnología de Materiales, pp. 649-658.
- Martínez-Martínez, J., Benavente, J., García del Cura, M.A. (2011a) Spatial attenuation: the most sensitive ultrasonic parameter detecting petrographic features and decay processes in dolostones, limestones, marbles and travertines. *Engineering Geology* 119(3-4), 84-95.
- Martínez-Martínez, J., Benavente, D., García del Cura, M.A. (2011b) Mechanical analysis of multi-textural rocks (brecciated dolostones and limestones): a new micro-compression test for rocks. *Key Engineering Materials* 465, 479-482.
- Pérez-Monserrat, E.M., Varas, M.J., Fort, R., Álvarez de Buergo, M. (2011) Cleaning methods assessment for the limestone's façades of the formerly Workers Hospital of Madrid, Spain. *Studies in Conservation* (en prensa).
- Varas, M.J., Álvarez de Buergo, M., Pérez-Monserrat, E.M, Fort, R. (2008) Decay of the restoration render mortar of the church of San Manuel and San Benito, Madrid, Spain: Results from optical and electron microscopy. *Materials Characterization* 59(11), 1531-1540.
- Vázquez-Calvo, C., Alvarez de Buergo, M., Fort, R. (2007a) Overview of recent knowledge of patinas on stone monuments: the Spanish experience. En: *Building Stone Decay: from Diagnosis to Conservation*, R. Prikryl y B. Smith (eds.). The Geological Society of London. Special Publications 271, pp. 295-307.
- Vázquez-Calvo C., Álvarez de Buergo, M., Fort, R., Varas M.J. (2007b) Characterization of patinas by means of microscopic techniques. *Materials Characterization* 58, 1119-1132.
- Vázquez-Calvo C., Giakoumaki A., Anglos D., Álvarez de Buergo M., Fort, R. (2007c) Classification of patinas found on surfaces of historical buildings by means of Laser Induced Breakdown Spectroscopy. En: *Lasers in the conservation of artworks ion of Artworks. LACONA VI Proceedings*, J. Nimmrichter, W. Kautek y M. Schreiner (eds.), Springer-Verlag, Springer Proceedings in Physics, Vol. 116, pp. 415-420.
- Vázquez-Calvo, C., Gomez Tubio, B., Alvarez de Buergo, M., Ortega Feliu, I., Fort. R., Respaldiza, M.A. (2008) The use of a portable energy dispersive X-ray fluorescence spectrometer for the characterization of patinas from the architectural heritage of the Iberian Peninsula. *X-Ray Spectrometry* 37, 399-409.
- Vázquez-Calvo, C., Varas, M.J., Alvarez de Buergo, M., Fort R. (2010) Limestone on the Don Pedro I facade in the *Real Alcázar* compound, Seville, Spain. En: *Limestone in the Built Environment: Present Day Challenges for the Preservation of the Past*, B. Smith, M. Gómez-Heras, H.A. Viles y J. Cassar (eds.). The Geological Society of London. Special Publications 331, pp. 171-182.
- Zornoza-Indart, A., López-Arce, P., Gómez Villalba, L.S., Álvarez de Buergo, M., Fort, R., Vivar, G., Morigi, M.P., Betuzzi, M. (2011a) Salt weathering in desalinated and non-desalinated ceramic amphorae from underwater marine environments. En: *Salt weathering in buildings and stone sculptures* (en prensa).
- Zornoza-Indart, A., López-Arce, P., Álvarez de Buergo, M., Gómez Villalba, L.S., Varas, M.J., Fort, R. (2011b) Consolidación mediante diferentes métodos de aplicación de nanopartículas de Ca(OH)₂ en rocas carbonáticas deterioradas. En: *18th International Meeting on Heritage Conservation* (en prensa).