UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE MADRID
ESCUELA TÉCNICA SUPERIOR DE ARQUITECTURA

EVALUACIÓN DE LOS EFECTOS DERIVADOS DE LAS
INTERVENCIONES DE RESTAURACIÓN REALIZADAS
SOBRE MATERIAL PÉTREO: TEATRO ROMANO Y
CASA DEL MITREO DE MÉRIDA.

*EVALUATION OF EFFECTS ARISING FROM RESTORATION
INTERVENTIONS CARRIED OUT ON STONE MATERIAL:
ROMAN THEATRE AND MITREO'S HOUSE OF MERIDA.*

TESIS DOCTORAL

VOLUMEN 1

NATALIA PÉREZ EMA
Máster en Arqueología y Patrimonio

2017

DEPARTAMENTO DE CONSTRUCCIÓN Y TECNOLOGÍA
ARQUITECTÓNICAS
ESCUELA TÉCNICA SUPERIOR DE ARQUITECTURA

EVALUACIÓN DE LOS EFECTOS DERIVADOS DE LAS
INTERVENCIONES DE RESTAURACIÓN REALIZADAS SOBRE
MATERIAL PÉTREO: TEATRO ROMANO Y CASA DEL
MITREO DE MÉRIDA.

*EVALUATION OF EFFECTS ARISING FROM RESTORATION
INTERVENTIONS CARRIED OUT ON STONE MATERIAL: ROMAN
THEATRE AND MITREO'S HOUSE OF MERIDA.*

TESIS DOCTORAL
VOLUMEN 1

NATALIA PÉREZ EMA
Máster en Arqueología y Patrimonio

Directoras:

Dra. ROSA BUSTAMANTE MONTORO
Doctora Arquitecta
Dra. MÓNICA ÁLVAREZ DE BUERGO BALLESTER
Doctora Geóloga

2017

Tribunal nombrado por el Magfco. y Excmo. Sr. Rector de la Universidad Politécnica de Madrid, el día de de 20 .

Presidente:

Vocal:

Vocal:

Vocal:

Secretario:

Suplente:

Suplente:

Realizado el acto de defensa y lectura de la Tesis el día de 20 ,
en la Escuela Técnica Superior de Arquitectura de Madrid.

Calificación:.....

EL PRESIDENTE

LOS VOCALES

EL SECRETARIO

AGRADECIMIENTOS

Son muchas las personas que han ayudado y colaborado en la realización de esta tesis doctoral. Quisiera empezar por agradecer al CEI Campus Moncloa la concesión de una beca predoctoral dentro del Programa PICATA, cuya financiación me ha permitido dedicarme a tiempo completo a este proyecto. También al proyecto GEOMATERIALES (IGEO) y al grupo AIPA (ETSAM) que han financiado parte importante de este trabajo.

A mis directoras, Dra. Rosa Bustamante y Dra. Mónica Álvarez de Buergo por toda la ayuda brindada, por su confianza en este proyecto y por su necesario impulso. Muchas gracias Mónica por hacer a mi lado todo el camino, guiarme y apoyarme constantemente. Me siento tremendamente afortunada de haber trabajado contigo y de haberlo disfrutado tanto.

Esta tesis se ha desarrollado en dos grupos diferentes de investigación: AIPA (Análisis e intervención en patrimonio arquitectónico) en la ETSAM (UPM) y el Instituto de Geociencias, IGEO (CSIC, UCM). Ha sido especialmente enriquecedor para mí, proveniente del mundo de la arqueología y la restauración, trabajar entre arquitectos y geólogos, combinando diferentes visiones y acercamientos metodológicos. Gracias a los coordinadores de ambos grupos, el Dr. Juan Monjo y Dr. Rafael Fort por allanarme el camino en múltiples ocasiones y confiar en mí.

Quiero agradecer muy especialmente la ayuda del grupo de Petrología Aplicada a la Conservación del Patrimonio y a todos los miembros del Laboratorio de Petrofísica (IGEO): Elena, Inma, Andrés, Carmen, Blanca, Miguel, Bea, Arancha, David, Duygu, Cristian, Cristina, María José...habéis aportado tantas cosas positivas a esta tesis que os estaré eternamente agradecida. Pero además de lo profesional, me quedo con vuestra amistad y constante alegría que han hecho que ir a trabajar sea un placer.

Al grupo Uninetlab de la Universidad de Palermo por hacer de mi estancia un experiencia maravillosa y enriquecedora. Grazie Maria Brai, Francesca, Salvo, Dorothy, Luigi, Anna, Maurizio, Prof. Alaimo y Prof. Enea.

Al Consorcio de Mérida en general y a toda su plantilla, que me han abierto las puertas del Teatro romano y Casa del Mitreo, en particular a Pedro Dámaso, M^a Paz Pérez y Miguel Alba. Al Instituto de Arqueología de Mérida (CSIC), y en especial a Antonio Pizzo. Y al departamento de conservación del Museo de Arte Romano, a M^a Jesús Castellano, Juan Altieri, Perico, Josefina Molina y José Luís de la Barrera.

A Mario Danze por su ayuda en la realización de planimetrías y alzados. A aquellos que amablemente han compartido sus trabajos conmigo: Juan Aguilar de Ágora S.L., Alberto Martínez Rubio, José M^a García de Miguel, Ángel L. García González.

A mis padres, Charo y Manolo, por enseñarme con el ejemplo que lo único que hace falta para alcanzar las metas que te propones es trabajo y tenacidad, y por animarme siempre a estudiar algo con lo que pudiese disfrutar, gracias infinitas. A mi hermana Laura por hacerme creer que tengo superpoderes y puedo con todo. Victor, gracias por tu apoyo y comprensión, por las vacaciones no disfrutadas, por el tiempo no compartido, los planes aplazados y un largo etcétera. Finalmente, a todos mis amigos. GRACIAS a todos.

RESUMEN

Las intervenciones de restauración son, en la mayoría de los casos, actuaciones decisivas que pueden modificar, alterar e incluso dañar irreversiblemente, el material original que compone un bien cultural. Cuando nos referimos al patrimonio arqueológico construido, tanto la evaluación previa como el seguimiento posterior a las intervenciones de restauración son actuaciones que raramente se dan de forma integral y sistemática. Gran parte de los trabajos publicados en este sentido se realizan en laboratorio, valorando aspectos puntuales y utilizando ensayos de envejecimiento artificial acelerado. Pocos son los trabajos que evalúen de forma global los efectos de las intervenciones de restauración en su contexto original, en yacimientos arqueológicos, donde las variables ambientales son numerosas y fluctuantes.

La tesis doctoral contenida en este volumen presenta una evaluación sistemática e integral de los efectos derivados de la aplicación de diversos tratamientos de consolidación (superficial y estructural) y protección (hidrofugantes). Los casos de estudios seleccionados, el Teatro romano y la Casa del Mitreo, forman parte del conjunto monumental arqueológico de *Augusta Emerita*, una de las ciudades romanas más importantes de la Península Ibérica, reconocido por la UNESCO como Patrimonio de la Humanidad.

La investigación se centra en material pétreo natural (mármol y granito), y artificial (morteros de restauración y pintura mural), presentes en ambos conjuntos arqueológicos. Se han evaluado, por un lado, nuevos tratamientos aplicados *ad hoc*, tanto en laboratorio como *in situ*; por otro, antiguas intervenciones documentadas en ambos casos de estudios.

Los tratamientos de restauración analizados son los siguientes:

ABSTRACT

Restoration interventions are, in most cases, decisive actions that can modify, alter and even irreversibly damage the original material that constituent of a heritage site. Regarding archaeological building heritage, both previous evaluation and monitoring post-intervention are actions that rarely take place in an integral and systematic way. Much of the research published in this sense is carried out in the laboratory, assessing punctual aspects and using accelerated aging tests. Few of them evaluate in a global way the effects of the restoration interventions on its original context, archaeological sites, where environmental factors are numerous and fluctuating.

This dissertation presents a systematic and comprehensive evaluation of the effects derived from the application of different consolidation (superficial and structural) and protection (water-repellent) treatments. Case studies selected, the Roman Theater and the Mitreo's House, are part of the roman archaeological ensemble of Augusta Emerita, one of the most important Roman cities in the Iberian Peninsula, listed by UNESCO as a World Heritage Site.

The research focuses on natural stone material (marble and granite), and artificial (restoration mortars and mural painting), present in both archaeological sites.

The evaluation of treatments has been carried out in two workpackages: on one hand, new treatments applied ad hoc, both in the laboratory and in situ; on the other, old interventions documented in both case studies.

The restoration treatments analysed are as follows:

- ✓ *Consolidant treatment: Estel®1000 (ethyl silicate)*
- ✓ *Water-repellent treatment: Tegosivin®HL*

- ✓ Consolidante Estel[®]1000 (silicato de etilo)
- ✓ Hidrofugante Tegosivin[®]HL100 (siloxano)
- ✓ Doble aplicación de Estel[®]1000 + Tegosivin[®]HL100
- ✓ Nanoproducto experimental UCAT-10P[®] (síntesis basada en el silicato de etilo), con propiedades consolidantes e hidrofugantes.

Para valorar la efectividad de dichos tratamientos en términos de eficacia, durabilidad y posibles alteraciones negativas, se han utilizado diversas técnicas de análisis (privilegiando el uso de técnicas portátiles y no destructivas), agrupadas en cuatro bloques:

- 1) Caracterización y detección de tratamientos:
 - Fluorescencia de Rayos X
 - Espectroscopia de plasma inducido por láser (LIBS)
 - Espectroscopia Infrarroja (MIR)
 - Microscopía electrónica de barrido
 - Difracción de Rayos X
 - Cromatografía iónica
- 2) Evaluación de los cambios en las propiedades superficiales:
 - Espectrofotometría
 - Rugosimetría óptica
- 3) Evaluación de los cambios en las propiedades físico-mecánicas:
 - Dureza superficial
 - Velocidad de propagación de ultrasonidos
 - Densidad y compacidad
- 4) Evaluación de los cambios en las propiedades hídricas:
 - Ensayo de capilaridad
 - Termografía infrarroja
 - Resonancia magnética nuclear
 - Ensayo de saturación de agua al vacío
 - Ángulo de contacto estático
 - Pipeta de Karsten

Los resultados muestran que los

(siloxane)

- ✓ Double application of Estel[®]1000 + Tegosivin[®]HL
- ✓ Experimental nanoproduct UCAT-10P[®] (ethyl silicate based)

In order to evaluate the effectiveness of these treatments in terms of efficiency, durability and possible negative alterations, several techniques of analysis have been used (prioritising the use of portable and non-destructive techniques), gathered into four blocks:

- 1) *Characterization and detection of treatments:*
 - *X-Ray Fluorescence*
 - *Laser Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS)*
 - *Infrared Spectroscopy (MIR)*
 - *Scanning electron microscopy (SEM)*
 - *X-ray diffraction*
 - *Ion Chromatography*
- 2) *Evaluation of changes in surface properties:*
 - *Spectrophotometry*
 - *Optical roughness-meter*
- 3) *Evaluation of changes in physical-mechanical properties:*
 - *Surface hardness*
 - *Ultrasonic pulse velocity*
- 4) *Evaluation of changes in hydric properties:*
 - *Capillarity test*
 - *Infrared Thermography*
 - *Nuclear magnetic resonance*
 - *Water saturation test*
 - *Static contact angle*
 - *Karsten tube*

The results show that consolidation treatments have a low to moderate efficacy, while protective treatments are generally more effective. In both cases, durability of the effectiveness is limited to the mid-term, decreasing in the second year after the

tratamientos de consolidación tienen una eficacia moderada, mientras los tratamientos protectores son, en general, más efectivos. En ambos casos la durabilidad de los mismos está limitada a medio plazo, decreciendo a partir del segundo año tras su aplicación. Excepcionalmente, los tratamientos a base de resinas acrílicas aplicados sobre las pinturas murales de la Casa del Mitreo muestran mayor durabilidad.

Todos los tratamientos estudiados implican, en mayor o menor medida, efectos indeseables, siendo el nanoproducto experimental el que ofrece un mejor comportamiento final. Las alteraciones más importantes hacen referencia al cambio en la apariencia original del material (oscurecimiento y amarilleamiento) y aumento de la rugosidad superficial en el caso de los consolidantes (lo que implica una mayor alterabilidad de la superficie). Pero también destacan alteraciones en las propiedades hídricas del material tanto por la transformación del sistema poroso como por la creación de barreras hídricas que impiden la evaporación del agua retenida en el interior de los materiales tratados.

Se han analizado, complementariamente, la idoneidad, ventajas y limitaciones en el uso de técnicas portátiles y no destructivas para el establecimiento de un protocolo metodológico que facilite la evaluación, previa y posterior, de las intervenciones de restauración en contextos arqueológicos. Existen diversas limitaciones a la hora de realizar mediciones *in situ*, que a su vez implican ciertas dificultades en la interpretación de resultados. Los estudios en laboratorio permiten complementar los datos con aquellos obtenidos *in situ* e integrarlos para una mayor comprensión y representatividad de los resultados.

application. Exceptionally, the treatments based on acrylic resins applied on the mural paintings of the House of Mitreo show greater durability.

All treatments studied involve, to a greater or lesser extent, undesirable effects, being the experimental nanoproduct the one that offers a better final behaviour. The most important alterations are related to changes in the original appearance of the material (mainly darkening and yellowing), as well as an increase in the superficial roughness (which implies an increment in the alterability of the surface). But also alterations in the hydric properties of the material both by the transformation of the porous system and by the creation of water barriers that hinder the evaporation of the water retained inside the treated materials.

The suitability, advantages and limitations in the use of portable and non-destructive techniques has been assessed in order to establish a methodological protocol to facilitate previous and post-evaluation of restoration interventions in archaeological sites.

There are several limitations when performing in situ measurements, which involve certain difficulties in the interpretation of results. The laboratory studies allow to complement data gathered with those obtained in situ and integrate them for a greater understanding and representativeness of the results.

ÍNDICE

VOLUMEN 1

CAPÍTULO I: INTRODUCCIÓN

1. El contexto arqueológico: degradación y conservación.....	1
1.1 La degradación del material pétreo en yacimientos arqueológicos.....	1
1.2 Evolución de los criterios de intervención.....	6
2. Tratamientos de restauración y su evaluación: evolución y estado del arte.....	13
2.1 Limpieza.....	14
2.2 Desalación.....	16
2.3 Control biológico.....	17
2.4 Consolidación.....	18
2.4.1 Consolidación cohesiva.....	18
a. Consolidantes orgánicos.....	19
b. Consolidantes inorgánicos.....	25
c. Organosilícicos.....	30
2.4.2 Consolidación adhesiva.....	34
2.4.3 Consolidación estructural.....	35
2.5 Protección.....	36
2.6 Nanotecnología aplicada a la conservación del material pétreo.....	37
3. Hipótesis de investigación / <i>Research hypotheses</i>	39
4. Objetivos.....	41
5. Casos de estudio: Teatro romano y Casa del Mitreo.....	45

5.1 Introducción histórica.....	45
5.2 Descripción.....	48
5.2.1 Conjunto del Teatro romano.....	48
5.2.2 Casa del Mitreo.....	53

CAPÍTULO II: METODOLOGÍA, MATERIALES Y TÉCNICAS INSTRUMENTALES

6. Plan de trabajo.....	57
6.1 Documentación.....	58
6.2 Proceso de selección.....	60
6.2.1 Selección de materiales.....	60
6.2.1.1 Criterios de selección.....	60
6.2.1.2 Toma de muestras.....	61
6.2.2 Selección de tratamientos.....	68
6.2.3 Selección de áreas de actuación.....	70
6.3 Metodología general de la fase experimental.....	75
7. Técnicas instrumentales y métodos de ensayo.....	77
I. Ensayos de envejecimiento artificial acelerado.....	82
II. Análisis de composición química/mineralógica.....	85
7.1 Fluorescencia de Rayos X.....	85
7.2 Espectroscopia de plasma inducido por láser (LIBS).....	86
7.3 Espectroscopia Infrarroja (MIR).....	87
7.4 Microscopía electrónica de barrido (SEM-EDX).....	88
7.5 Difracción de Rayos X.....	89

7.6 Cromatografía iónica.....	90
III. Análisis de propiedades petrofísicas.....	92
7.7 Espectrofotometría	92
7.8 Rugosimetría óptica.....	96
7.9 Esclerometría/Dureza superficial.....	98
7.10 Velocidad de propagación de ultrasonidos (VPU).....	100
7.11 Termografía infrarroja (TIR).....	103
7.12 Resonancia magnética nuclear (Relaxometría).....	105
7.13 Ángulo de contacto estático (ACE).....	107
7.14 Ensayo de capilaridad.....	109
7.15 Ensayo de saturación al vacío.....	110
7.16 Ensayo de absorción de agua mediante pipeta de Karsten.....	112

CAPÍTULO III: RESULTADOS Y DISCUSIÓN

8. Análisis de los casos de estudio

8.1 Intervenciones de conservación/restauración.....	115
8.2 Análisis de visu del estado de conservación.....	128
8.2.1 Factores de deterioro.....	129
8.2.2 Indicadores del deterioro.....	134

9. Envejecimiento artificial acelerado

I. Resultados.....	152
II. Discusión.....	154
III. Conclusiones.....	156

10. Caracterización químico-mineralógica

I. Resultados	
10.1 Composición químico-mineralógica.....	157

10.2 Detección tratamientos.....	160
10.3 Análisis de compatibilidad de morteros de restauración.....	196
II. Discusión.....	202
III. Conclusiones.....	220
11. Cambios en las propiedades petrofísicas	
a. Evaluación de los cambios en las propiedades superficiales:	
I. Resultados	
11.1 Propiedades cromáticas.....	223
11.2 Rugosidad superficial.....	281
II. Discusión.....	300
III. Conclusiones.....	308
b. Evaluación de los cambios en las propiedades físico-mecánicas:	
I. Resultados	
11.3 Dureza superficial.....	311
11.4 Cohesión interna y anisotropía (VPU).....	326
11.5 Densidad y compacidad.....	343
11.6 Resistencia a compresión uniaxial (RCU).....	348
II. Discusión.....	352
III. Conclusiones.....	365
c. Evaluación de los cambios en las propiedades hídricas:	
I. Resultados	
11.7 Capacidad de absorción capilar.....	370
11.8 Comportamiento térmico (TIR).....	378
11.9 Porosidad abierta.....	391
11.10 Transformación del sistema poroso (RMN).....	395

11.11 Hidrofobicidad (ACE).....	398
11.12 Absorción de agua mediante pipeta de Karsten.....	406
II. Discusión.....	411
III. Conclusiones.....	421

CAPÍTULO IV: CONCLUSIONES FINALES / FINAL CONCLUSIONS

12. Conclusiones finales / <i>Final conclusions</i>	423
---	-----

CAPÍTULO V: BIBLIOGRAFÍA

13. Bibliografía.....	444
-----------------------	-----

VOLUMEN 2

ANEXOS

ANEXO I: Mapa de materiales del frente escénico (Teatro romano de Mérida).....	464
ANEXO II: Sectores	
a. Frente de escena del Teatro romano.....	465
b. Casa del Mitreo.....	466
ANEXO III: Fuentes documentales, fotográficas y planimétricas.....	467
ANEXO IV: Fichas técnicas de productos de restauración.....	471
ANEXO V: Áreas de intervención en el Teatro romano.....	480
ANEXO VI: Áreas de intervención en la Casa del Mitreo.....	482
ANEXO VII: Cronograma del plan de trabajo.....	483
ANEXO VIII: Técnicas	
a. Parámetros de medición.....	484
b. Relación de muestras y técnicas empleadas.....	489
ANEXO IX: Terminología abreviada.....	492
ANEXO X: Ensayos

a. Laboratorio.....	494
b. <i>In situ</i>	495

ANEXO XI: Resultados

XI.I Evaluación de los cambios en las propiedades superficiales

a. Propiedades cromáticas.....	496
b. Rugosidad.....	516

XI.II Evaluación de los cambios en las propiedades físico-mecánicas

a. Dureza superficial.....	521
b. Cohesión interna y anisotropía.....	526
c. Saturación al vacío.....	540
d. Variación del peso.....	544
e. Resistencia a compresión uniaxial.....	545

XI.III Evaluación de los cambios en las propiedades hídricas

a. Capacidad de absorción capilar.....	546
b. Termografía infrarroja (TIR).....	547
c. Ángulo de contacto estático (ACE).....	599
d. Absorción de agua mediante pipeta de Karsten.....	604

ANEXO XII: Evolución de los materiales tratados:

a. Laboratorio.....	606
b. <i>In situ</i>	608

ANEXO XIII: <i>Metodología para la evaluación de tratamientos de restauración aplicados sobre material pétreo en contextos arqueológicos y/o arquitectónicos del patrimonio cultural</i>	615
--	-----

CAPÍTULO I

INTRODUCCIÓN

1. EL CONTEXTO ARQUEOLÓGICO: DEGRADACIÓN Y CONSERVACIÓN

1.1 LA DEGRADACIÓN DEL MATERIAL PÉTREO EN EL CONTEXTO ARQUEOLÓGICO

La degradación de la piedra supone la pérdida de sus características primitivas y, por lo tanto, un proceso continuo hacia su destrucción. No obstante se pueden tomar algunas medidas de protección para ralentizar el progreso del deterioro. A nivel de la roca como material pétreo, la extracción en cantera y su colocación en obra o su manufactura supone un desequilibrio al que el material tiene que adaptarse, siendo la alteración el resultado de dicha adaptación (Mingarro, 2000). Existe, por todo ello, una gran dificultad de entender, más aún de predecir, los procesos de alteración del material pétreo, sobre todo a largo plazo, debido a la enorme variedad de factores que intervienen a lo largo del tiempo y del espacio (Doehne *et ál.*, 2010).

Cuando nos referimos al contexto arqueológico, mayoritariamente compuesto por material pétreo, las diferentes fases que describen la vida de los materiales arqueológicos suponen diversos procesos de transformación del material, singulares en el caso arqueológico (Carrera Ramírez, 2010) y su conocimiento es determinante a la hora de realizar un correcto estudio y diagnóstico. Dichas fases se pueden resumir de la siguiente forma:

→ **Fase de manufactura:**

Desde la extracción en cantera hasta su uso como elemento estructural u ornamental, las alteraciones propias de esta fase se deben a esfuerzos mecánicos intensos propios de la extracción y del uso de herramientas que pueden derivar en procesos de fisuración y fractura. La descompresión que sufre el material en el proceso de extracción en cantera puede generar tensiones residuales que posteriormente se sumen a las cargas recibidas en el edificio. En esta fase el acabado de la superficie del elemento es determinante.

→ **Fase de uso:**

Engloba varios factores relativos a la edificación y uso, donde los materiales se ven sometidos a esfuerzos y procesos continuos de desgaste. También influyen factores derivados del medio geográfico en el que se ubica, el diseño o la orientación de los elementos, reparaciones durante su vida útil, etc. La orientación del edificio condiciona en mayor o menor

medida la exposición a agentes climáticos como la lluvia, el viento, zonas de sol y umbría, y con ello un estado de conservación diferencial, en relación con los ciclos de humectación-deseccación y calentamiento-enfriamiento (Smith *et ál.*, 2008). Prueba de ello es la mayor degradación sufrida en las esquinas y salientes de muchas construcciones, o erosión en su caso, más evidente en las tallas y elementos ornamentales.

La distribución de las cargas en el edificio es un factor a analizar, un desequilibrio en este sentido es causa probable de daños de tipo mecánico, sobre todo en elementos horizontales o sobrecargados, y punto frágil del edificio. Además, el material utilizado en edificación también será determinante, aparte del propio material pétreo, como son los morteros y elementos de fijación (grapas, zunchos, etc.).

El uso y mantenimiento del edificio durante su aprovechamiento influirá en algunos aspectos de su conservación de forma puntual y localizada, en función de factores muy variados; presencia de agua en zonas ajardinadas y patios, averías y reparaciones, incendios y movimientos del terreno, evacuación de aguas pluviales, etc.

Hay que tener en cuenta que estas transformaciones, aunque sean consideradas como degradación, nos hablan de la vida del objeto de estudio, y por lo tanto han de conservarse en la medida de lo posible, privilegiando su valor documental.

→ **Fase de abandono y enterramiento:**

Las estructuras pierden su uso originario y comienza una nueva dinámica de alteraciones durante un periodo indeterminado de tiempo, en el cual se da desde el expolio y aprovechamiento de los materiales constructivos, el avance hacía el estado de ruina, hasta su progresivo enterramiento. En esta fase el material pasa a un nuevo ambiente, lo que Gaël de Guichen denomina contenedor ambiental (AA.VV., 1986), y con ello comienza una nueva fase de adaptación al enterramiento, en el que se alcanza una dinámica de equilibrio entre el material y el suelo.

Este nuevo contenedor ambiental se caracteriza por su homogeneidad y estabilidad, con escasos cambios cíclicos, determinado, en mayor o menor medida según el contexto, por unas variables fijas generales¹ (Porto Tenreiro, 2000):

- ausencia de luz;

¹ En cierto casos estas condiciones pueden variar, si sobre el yacimiento enterrado se realiza, por ejemplo, una explotación agrícola

- temperatura estable, se dan cambios estacionales que solo afectan notablemente en la sección a 1 m de profundidad, pero a partir de 5 a 6 m los cambios son mínimos (AA.VV., 1986);
- la presencia de humedad suele ser constante, sin grandes fluctuaciones, dependiendo del nivel freático y de la presión hidrostática;
- bajo nivel de oxígeno salvo en las capas externas, limitando las reacciones de oxidación-reducción;
- presencia continua de sales solubles procedentes del terreno y transportadas por el agua de capilaridad que penetran profundamente en materiales porosos, pero que no cristalizarán a no ser que cambien drásticamente las condiciones existentes;
- la contaminación del suelo es variable, en general encontramos compuestos de nitrógeno, amonio o hidrocarburos;
- las presiones estructurales también ocasionan desgaste, fracturas, deformaciones y desplazamientos bajo tierra;
- los animales y las raíces de la vegetación, el biodeterioro en general, es uno de los factores más agresivos de lesiones mecánicas en yacimientos arqueológicos;
- microorganismos, que ocasionan pudrición del material orgánico; y
- pH variable, en relación con lo anterior.

El tipo de suelo, compuesto por compuestos minerales (comúnmente sílice, entre otros) y orgánicos (procedentes de los ciclos de degradación y síntesis de la materia orgánica, fundamentalmente anhídrido carbónico, nitratos, fosfatos, etc.) es determinante para la conservación de los materiales. Un suelo ácido es más agresivo que uno básico; el primero genera procesos de degradación y descohesión del material pétreo, el segundo, gruesas costras de carbonatos.

Las características físicas del terreno (textura, permeabilidad, estructura o capacidad de retención de agua) y químicas (composición del suelo, elementos orgánicos e inorgánicos, pH, sales solubles) serán las que definan las alteraciones y estado de conservación en el momento de excavación y exposición al nuevo medio aéreo. Los suelos impermeables permiten unas mejores condiciones de conservación, mientras que los más permeables favorecen la circulación de agua que reactiva procesos de degradación, sobre todo en material orgánico, pero también procesos de hidrólisis, disolución y erosión de los inorgánicos. Si se alcanza el máximo nivel de saturación del sistema poroso se da una situación de extrema fragilidad del material pétreo causado por una hidrólisis extensiva cuando entra en juego el oxígeno; en

cambio en un ambiente anaerobio, se alcanza un equilibrio estable no perjudicial mientras persista (Cirujano *et ál.*, 2001).

→ **Fase de excavación:**

El material pétreo se verá menos afectado por este cambio de medio que el material orgánico, y su degradación será más lenta y progresiva, pero inevitable igualmente. En el caso de los bienes muebles se puede tratar de minimizar ese impacto con la actuación del restaurador desde el mismo momento de extracción y la posibilidad de control de las condiciones ambientales. Sin embargo, en la mayoría de las ocasiones es imposible controlar las condiciones que rodean al patrimonio inmueble que permanece *in situ*. En algunos casos se ejecuta un re-enterramiento de las estructuras, una vez documentadas y analizadas, pero, además de no darse frecuentemente, no se evita el daño del cambio de medio, aunque si se atenúa y se evitan otros daños futuros de la fase de exposición post-excavación.

Además de las causas naturales, se pueden dar durante esta fase lesiones, fundamentalmente de tipo mecánico, derivadas de una inadecuada metodología de excavación, como golpes, arañazos, fracturas, desplazamientos, deformación o eliminación de elementos protectores, entre otras.

→ **Fase post-excavación:**

O fase de exposición al medio aéreo, en la que se dan alteraciones propias de todo elemento expuesto al medioambiente. Este ambiente es heterogéneo e inestable, a diferencia del medio subterráneo (Porto Tenreiro, 2000):

- continuas fluctuaciones de temperatura y humedad, diaria y estacional, lo que favorece el biodeterioro y acelera todas las alteraciones químicas y físicas;
- presencia de gases reactivos: O₂, CO₂, O₃, SO₂, entre los más comunes, incrementa todas las formas de deterioro, incluyendo las biológicas y químicas;
- radiación solar variable, extrema en muchos casos, favorece el crecimiento biológico (microorganismos, vegetación e insectos) y procesos físicos;
- las fluctuaciones de temperatura y humedad, así como la radiación solar, por su efecto secante, favorecen la cristalización de sales solubles (eflorescencias, subeflorescencias y criptoeflorescencias), ocasionando daños de tipo físico y mecánico, más acusado aún en el caso del material previamente enterrado, puesto que estas sales solubles han

penetrado profundamente. Las sales insolubles, como los carbonatos, pueden formar costras duras en la superficie;

- exposición a agentes físicos variados, como la acción antrópica.

Los problemas derivados de la exposición al medioambiente han sido ampliamente estudiados, identificándose las causas/factores, y los mecanismos/procesos de degradación, o lo que es lo mismo, el por qué y el cómo. Además estos procesos se manifiestan mediante indicadores que permiten su reconocimiento en la labor de diagnosis. Hay que distinguir entre la meteorización, como transformación natural del material pétreo que conlleva mecanismos de disgregación física y la descomposición química, y que se da de forma inevitable, a largo plazo, tanto en cantera como en edificación, y el deterioro, que tiene lugar a medio-corto plazo y viene causada por la acción de diversos elementos del ambiente en que se encuentra (Alonso *et ál.*, 2006).

En definitiva, existen unas causas de deterioro intrínsecas, que son aquellas propias del material pétreo y determinan el proceso de meteorización y la relación con los agentes externos, pero también con parámetros como la alterabilidad y durabilidad como material estructural, y por consiguiente, la composición química y mineralógica, las características petrográficas y las propiedades físicas y mecánicas. En el pasado se ha tendido a pensar que la degradación de la piedra se debía exclusivamente a la exposición, fuera de su naturaleza original, a los agentes externos, es decir, que comenzaba cuando se extraía el material de cantera para su manufactura, con el cambio de medio. Sin embargo la roca tiene memoria y acumula en su estructura los efectos de su proceso de formación y exposición a la superficie terrestre (Smith *et ál.*, 2008), y también los derivados del periodo de enterramiento. Mientras que entre las causas de deterioro extrínsecas, están las ambientales (el agua, la temperatura, la radiación solar, la composición natural del aire, el viento o la contaminación atmosférica), así como las de origen biológico y antrópico.

De todo lo anteriormente expuesto se puede deducir una especial fragilidad del material pétreo en contextos arqueológicos, que lo hace más vulnerable que otros contextos, aunque se trate del mismo material. Por ello, tanto la fase de estudio y diagnosis, como el planteamiento y propuesta de tratamientos de conservación, han de ser siempre específicos, atendiendo las particularidades propias del contexto arqueológico y la variedad de factores citados. Todo ello supone una mayor complejidad a la hora de abordar los trabajos de conservación.

1.2 EVOLUCIÓN DE LOS CRITERIOS DE INTERVENCIÓN

La conservación y restauración de yacimientos arqueológicos se desarrolló notablemente en la segunda mitad del siglo XX, con mayor énfasis en las últimas décadas, en paralelo a los grandes avances tecnológicos y científicos. Sin embargo, para entender la evolución de la disciplina debemos remontarnos al siglo XIX, cuando la restauración se convierte en un campo de estudio independiente y en una profesión, una demanda de la sociedad en un contexto de revalorización de la historia.

Tradicionalmente la restauración arqueológica se ha desarrollado sobre bienes muebles, tanto piezas exentas procedentes de excavaciones como elementos estructurales convertidos en bienes muebles mediante el desmonte o arranque de su lugar original. La conservación *in situ* no ha sido una preocupación hasta hace relativamente poco tiempo, ya que el objetivo principal era extraer todos aquellos objetos de interés artístico para colecciones particulares o museos. Por otro lado, las primeras intervenciones sobre los restos arqueológicos *in situ* generalmente se limitan a reconstrucciones más propias de la restauración arquitectónica que de la arqueológica. Una de las diferencias entre la restauración arqueológica y la arquitectónica es que en esta última existe una larga y productiva tradición en la creación de teorías y normas reconocidas internacionalmente, mientras en la primera se da una insuficiencia de contribuciones teóricas (en contraste con el desarrollo de los criterios de restauración o la evolución de la arqueología), lo que se traduce en una variedad de metodologías tan amplia como intervenciones realizadas.

El interés por conservar los elementos que forman parte de un yacimiento arqueológico se da paralelamente al interés social por la arqueología, cuando el patrimonio se concibe como un bien común de la sociedad surgiendo así los conceptos de puesta en valor y musealización.

La revisión histórica en este campo se ha centrado, mayoritariamente, en la teoría de la restauración, y más concretamente en la evolución de los criterios de intervención, expuestos en diferentes documentos internacionales, si bien la teoría influye de manera determinante en la evolución de la metodología y en el desarrollo de nuevos tratamientos. El estudio de la evolución de tratamientos de restauración en yacimientos arqueológicos no ha sido aún objeto de investigación de forma exhaustiva, aunque sí encontramos casos concretos de revisión de técnicas puntuales como el arranque de mosaico y pintura mural, o en relación con el uso de determinados productos.

Estas reflexiones se han centrado, por un lado en el arte mueble, pintura y escultura, por otro en la arquitectura, en edificios históricos. El arte mueble, y más concretamente la pintura, ha sido objeto de encendidos debates en torno al concepto de limpieza², acaparando gran parte del interés de los restauradores e historiadores del arte, materializado en numerosas publicaciones. Del mismo modo la restauración de edificios históricos ha sido preocupación primaria desde los comienzos de la disciplina y las primeras polémicas en torno a Viollet le Duc, Ruskin o Camillo Boito, debatiendo conceptos como rehabilitación, reconstrucción o *ripristino*³, e interesados inicialmente en la polémica sobre la eliminación, sustitución o conservación de los añadidos históricos. Dichas reflexiones son válidas y de indudable valor para cualquier especialidad, no obstante las particularidades del patrimonio arqueológico, más aún de la conservación de yacimientos *in situ*, hacen que estas consideraciones deban ser fruto de un análisis paralelo y matizando algunas valoraciones para el caso que nos atañe.

El estudio de la evolución de los criterios y metodología descritos en las cartas internacionales, en lo referente a yacimientos arqueológicos, es muy interesante ya que motiva la adopción de nuevas medidas, la elaboración de nuevas normas en cada ámbito o la adopción de ciertas metodologías de intervención específicas aplicadas a la conservación *in situ*. Y aunque el debate teórico en este sentido es inagotable y en continua renovación, merece una reflexión con perspectiva histórica por parte de todo restaurador.

Los criterios de intervención han evolucionado notablemente desde medidas más intervencionistas hasta el actual criterio de mínima intervención, si bien lo que realmente se da en la actualidad es un difícil equilibrio entre innovación y mínima intervención.

Es Camillo Boito (1836-1914) el primero en marcar la diferencia del patrimonio arqueológico, clasificando la restauración monumental en tres grupos, reconociendo la restauración arqueológica como una disciplina independiente, diferente de la restauración pictórica o pintoresquista (para edificaciones medievales) y de la arquitectónica (relativa a monumentos clasicistas). Es su valor documental el que debe primar, por encima del valor estético-artístico, lo que implica metodologías de intervención desiguales, específicas para cada grupo, reconociendo la singularidad de cada bien cultural según criterios cronológicos.

² Nos referimos a la internacionalmente denominada *Cleaning Controversy* que surgió a mediados del siglo XX a raíz de las limpiezas realizadas en la *National Gallery* de Londres, consideradas excesivas por muchos por eliminar la pátina original de las pinturas, y que puso de manifiesto las diferencias de criterios existentes y las divergentes maneras de entender la restauración.

³ *Ripristinare* se podría traducir como “devolver a su estado primitivo u original”

La prevalencia del valor documental es uno de los aspectos que más decisivamente condicionan la evolución de criterios en patrimonio arqueológico, un condicionante vigente en la actualidad, al menos en la teoría, aunque no siempre en la práctica.

Los principios metodológicos de Boito fueron expuestos en el Congreso de Arquitectos e Ingenieros Civiles celebrado en Roma en 1883 (D'Angelo, Moretti, 2004), sus conocidas ocho normas, aún hoy válidas, y que inspiraron la redacción de las primeras "Cartas del restauro":

1º "Diferencia de estilo entre lo nuevo y lo viejo";

2º "Diferencia de materiales de fábrica";

3º "Supresión de siluetas y de ornatos" en las partes nuevas;

4º "Exposición de los fragmentos antiguos eliminados en un lugar junto al monumento";

5º "Incisión en cada fragmento renovado de la fecha de restauración o de un signo convencional"

6º "Epígrafe descriptivo inciso en el monumento";

7º "Descripciones y fotografías de los diversos periodos de trabajo, depositadas en el edificio o en lugar próximo al mismo, o bien descripción publicada por escrito"; (motivará la posterior normalización de las obligaciones de depósito y publicación de los resultados de toda intervención sobre el patrimonio)

8º "Notoriedad", reconocimiento visual de los elementos de restauración, en relación con el primer punto.

En España Menéndez Pidal asumió estas ideas para la reconstrucción de teatro romano de Mérida (Pardo Fernández, 2006).

Podemos observar que a partir de aquí existe una preocupación, en paralelo al discurso teórico, por establecer unas limitaciones en la práctica y describir con mayor claridad las acciones que definen la restauración, singularizando el marco de acción según la categoría del bien cultural y su cronología.

Ya en el siglo XX las cartas internacionales van precisando aspectos metodológicos, de gestión y van introduciendo conceptos nuevos. El debate sobre metodología de intervención se va a centrar en la diatriba entre el uso de materiales modernos, haciendo prevalecer su mayor resistencia y durabilidad, o el de materiales y técnicas tradicionales, privilegiando el criterio de

compatibilidad de materiales, uno de sus mayores defensores de este último desde los años ochenta será Paolo Marconi (VV.AA, 2007).

La aceptación de la técnicas modernas (refrendado por la Carta del Restauo de 1972) se tradujo en un uso indiscriminado de productos químicos como resinas, polímeros o aceites derivados del petróleo para los tratamientos de consolidación que más tarde se comprobaron inadecuados por provocar, por un lado variaciones en la estructura molecular de los materiales originales, cuyo comportamiento a largo plazo era imprevisible, pero también cambios cromáticos superficiales debidos tanto a la aplicación de dichos productos como a los efectos adversos del envejecimiento (García Pascua *et ál.*, 1999).

El uso del cemento y del hormigón armado ha generado graves daños en el patrimonio histórico edificado. Un ejemplo, destacado por Marconi para defender el uso de materiales originales, es el del Partenón de Atenas donde se llevó a cabo un proceso general de anastilosis mediante un uso indiscriminado del hormigón (Marconi, 2006). Son muchos los casos polémicos en los que el debate ha surgido en torno al uso de una metodología de restauración incorrecta. En el ámbito español habría que destacar el teatro de Sagunto (González Moreno-Navarro, 1993), u otros internacionales más recientes, publicados en prensa, como el de la inadecuada adhesión de la barba de la máscara de Tutankamon en el Museo de Antigüedades Egipcias de El Cairo (Monzón, 2015), los desprendimientos en la pirámide de Saqqara debidos a las intervenciones de restauración (Monzón, 2014) o la proliferación de microorganismos en las cuevas de Lascaux causada, en parte, por la aplicación de tratamientos biocidas (Morales, 2012).

En los años noventa la Carta de Lausana⁴ (1990) y la Carta de Malta⁵ (1992) ponen de manifiesto nuevos peligros para el patrimonio arqueológico y la necesidad de una correcta gestión para evitar los daños derivados del desarrollo urbanístico o del turismo. En ambas la conservación *in situ* es ya una práctica asentada (ya mencionado en la Carta de Venecia de 1964), dejando definitivamente atrás el afán coleccionista y museístico de tiempos anteriores.

El progreso de la disciplina se refleja en la Carta de Cracovia⁶ (2000). En el siguiente artículo de dicho documento se citan ya expresamente recomendaciones metodológicas concretas, y resume claramente las ideas que imperan actualmente:

⁴ Carta para la protección y gestión del patrimonio arqueológico-ICOMOS

⁵ Convenio europeo sobre la protección del Patrimonio Arqueológico

⁶ Principios para la conservación y restauración del patrimonio construido

Art. 5: “Cualquier intervención que afecte al patrimonio arqueológico, debido a su vulnerabilidad, debe estar estrictamente relacionada con su entorno, territorio y paisaje. Los aspectos destructivos de la excavación deben reducirse tanto como sea posible. En cada excavación, el trabajo arqueológico debe ser totalmente documentado.

Como en el resto de los casos, los trabajos de conservación de hallazgos arqueológicos deben basarse en el principio de mínima intervención. Estos deben ser realizados por profesionales y la metodología y las técnicas usadas deben ser controladas de forma estricta.

En la protección y preservación pública de los sitios arqueológicos, se deben potenciar el uso de modernas tecnologías, bancos de datos, sistemas de información y presentaciones virtuales.”

De este breve texto destacamos algunas de ideas significativas para este trabajo: 1) se hace mención a la especial fragilidad del patrimonio arqueológico; 2) insiste en el criterio de mínima intervención, aunque asentado teóricamente desde las primeras cartas, no es una práctica tan extendida como debiera, pero además recomienda el estricto control de las intervenciones; 3) por último, destaca el hecho de que la ciencia y las nuevas tecnologías se hacen imprescindibles para la conservación y restauración en el siglo XXI.

En otros fragmentos del texto se insiste, ya de forma directa, en la recomendación del uso de técnicas tradicionales y la eliminación de materiales modernos (especialmente el cemento), más aún cuando se desconozcan sus efectos a largo plazo.

En 2002 se publicaron las *directrices profesionales de ECCO: la profesión y su código ético*, promovido por la *European Confederation of Conservator-Restorers Organization* a modo de código deontológico para conservadores y restauradores.

Se han seleccionado dos artículos de dichas directrices relativos a la metodología de intervención:

“Artículo 9: El Conservador-Restaurador se esforzará en utilizar solamente los productos, materiales y procedimientos que, según el nivel actual del conocimiento, no dañan el patrimonio cultural, el ambiente o a la gente. La acción en sí misma y los materiales usados no deben interferir, en la medida de lo posible, con ningún examen, tratamiento o análisis futuro. Deben también ser compatibles con los materiales del patrimonio cultural y ser tan reversibles como sea posible.”

“Artículo 11: El Conservador-Restaurador debe emprender solamente trabajos para los que es competente. El Conservador-Restaurador no debe ni comenzar ni continuar un tratamiento que no sea beneficioso para el patrimonio cultural.”

Como en el resto de textos, con la redacción de ciertos puntos se ponen de manifiesto las carencias o demandas que existe en la práctica profesional. En este sentido, la recomendación de utilización de “productos, materiales y procedimientos” que no causen daños sobre el bien no es más que el reflejo de que las intervenciones y tratamientos de restauración pueden ser, en determinados casos, una causa de degradación más.

En la restauración moderna se apela continuamente a la ética del restaurador a la hora de intervenir adecuadamente sobre un bien cultural, si bien es una apelación algo subjetiva, y se debe, en gran medida, a la falta de normativa específica y/o protocolos normalizados de actuación.

Por último, en el texto *Principios para el análisis, conservación y restauración de las estructuras del patrimonio arquitectónico* redactado por el ICOMOS y ratificado en 2003 por la 14ª Asamblea General del ICOMOS, en Zimbabwe, se reconocen las peculiaridades propias de las estructuras arqueológicas y se manifiesta una tendencia, ya existente, que cobra fuerza en los últimos años, la de emplear la restauración como última alternativa, excepcionalmente, privilegiando siempre la conservación preventiva.

Emanadas de esta evolución teórica, así como de la práctica profesional, se han redactado en la última década multitud de normas, recomendaciones o manuales que intentan regular, a nivel nacional e internacional, la práctica restauradora y la investigación asociada a la conservación del patrimonio cultural, sin embargo ninguna de estas normas está específicamente centrada en patrimonio arqueológico. Existen, además, diferentes organismos que trabajan en la redacción de dichos documentos, que, aunque no sean normativos, se aceptan internacionalmente.

La comisión CEN/TC 346 del Comité Europeo de Estandarización se creó específicamente para la redacción de las normas EN relativas a patrimonio cultural, habiendo ya redactado algunos protocolos relativos a la evaluación de productos de restauración sobre bienes culturales, como es el caso de la norma *EN 16581:2014 (WI=00346001) Conservation of Cultural Heritage - Surface protection for porous inorganic materials - Laboratory test methods for the evaluation of the performance of water repellent products*. En España AENOR (Asociación Española de Normalización y Certificación) es la entidad normalizadora que incorpora esta normativa al

ámbito nacional. La normativa UNE⁷/UNE-EN⁸ (Una Norma Española) es especialmente prolífica en lo referente a métodos de ensayo para el análisis, caracterización o diagnóstico de los materiales que forman parte del patrimonio cultural, así como de los materiales de restauración, si bien bastante centrado en materiales nuevos de construcción (Bustamante y Alonso, 2012).

La Sociedad Internacional de Mecánica de Rocas (ISRM) publica periódicamente su manual de metodología para la caracterización, examen y monitorización de las propiedades del material pétreo (Ulusay, 2015), tanto en laboratorio como *in situ*, y cuenta con una comisión específica dedicada a la conservación de sitios históricos (*Commission on Preservation of Ancient Sites*).

La Comisión NorMaL (Normativa Manufatti Lapidei) opera bajo el patrocinio del Centro Nazionale di Ricerca italiano, una institución especialmente influyente en todo lo relativo a la conservación del patrimonio cultural, más allá del ámbito italiano. Su objetivo es el de establecer métodos estandarizados para el estudio de las alteraciones del material pétreo, así como para monitorizar la efectividad de tratamientos de conservación aplicados a bienes de interés histórico y artístico. El listado de recomendaciones NORMAL es prolífico y particularmente útil para este trabajo (Bustamante Montoro, 2012).

Otras normas interesantes relacionadas con la evaluación de materiales de restauración, más concretamente morteros, aunque no exclusivamente, son las desarrolladas por la RILEM (*Réunion Internationale des Laboratoires et Experts des Matériaux, systèmes de construction et ouvrages*).

Por último, entre las normas de interés para este proyecto, están algunas ASTM (*American Society for Testing and Materials Standards*) relativas a los métodos de ensayo para la caracterización y evaluación de materiales.

⁷ Elaboradas por AENOR (Asociación Española de Normalización y Certificación)

⁸ Elaboradas por CEN (Comité Europeo de Normalización) a través de sus Comités Técnicos (TC)

2. TRATAMIENTOS DE RESTAURACIÓN Y SU EVALUACIÓN: EVOLUCIÓN Y ESTADO DEL ARTE

En este punto se estudian y evalúan los diferentes tipos de intervención más comúnmente ejecutados sobre el patrimonio arqueológico, con especial atención a los tratamientos de consolidación y protección, ya que serán objeto de análisis en la fase experimental de este proyecto. Se realiza además una revisión sobre la investigación enfocada a la evaluación de dichos tratamientos, para documentar ventajas y desventajas conocidas hasta la fecha, así como la gran variedad de factores que pueden influir en la efectividad y durabilidad del tratamiento.

El estudio de los efectos y alteraciones derivados de tratamientos de restauración se ha desarrollado hace pocos años habiéndose realizado la mayoría de ellos en laboratorio mediante ensayos de envejecimiento artificial acelerado. Otros, mucho más escasos, han evaluado la durabilidad y eficacia de estos tratamientos transcurridos varios años tras su aplicación (Rossi-Manaresi, 1976, 1995; Fassina, 1995; Stadtbauer *et ál.*, 1996; Vallet *et ál.*, 1996; Haake *et ál.*, 2004; Wheeler, Goins, 2005; Laurenzzi, Simon, 2006; Favaro, 2007; Nimmrichter, Linke, 2008; Hansen *et ál.*, 2010)

Los tratamientos efectuados hace más de tres o cuatro décadas aportan escasa información acerca del comportamiento de los productos utilizados, ya que existe poca documentación en general sobre sus características, método de aplicación, el estado de la piedra antes de la misma, etc. Aunque en la actualidad los tratamientos son descritos en profundidad y su evolución puede ser monitorizada a lo largo de los años, 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. Por este motivo se hace necesario seguir recurriendo a los ensayos de envejecimiento artificial para evaluar su eficacia y, sobre todo la durabilidad de sus efectos (VV.AA, 2008).

Muchos de esos estudios se han centrado en rocas carbonáticas o calcáreas, por considerarse especialmente alterables. Por el lado de los productos, los consolidantes e hidrofugantes copan numerosos estudios y publicaciones, pero también los sistemas de limpieza.

Puesto que la bibliografía en este sentido es muy extensa se tratará de atender prioritariamente aquellos estudios centrados sobre los materiales y tratamientos relacionados con nuestro caso de estudio.

Algunos de los inconvenientes generales conocidos del uso de productos de restauración son (Fort, 2012):

- modificación de las propiedades del material, de su estructura interna;
- modificación de las características superficiales, cambios cromáticos;
- sensibilidad a sustancias ácidas o alcalinas;
- reacciones corrosivas;
- degradación por diferencias derivadas del coeficiente de expansión térmica entre producto y sustrato (polímeros sintéticos);
- generación de subproductos, fundamentalmente sales;
- elevada toxicidad;
- irreversibilidad.

A continuación se describen las intervenciones que con más frecuencia se ejecutan sobre el patrimonio arqueológico.

2.1 LIMPIEZA

Los productos utilizados tradicionalmente en la limpieza de bienes culturales se agrupan generalmente en cinco categorías: abrasivos, reactivos alcalinos, tensoactivos, agentes quelantes y disolventes orgánicos.

La limpieza es un procedimiento de carácter irreversible que, en el caso de los materiales arqueológicos, es de especial relevancia debido a la información cultural de la que el objeto es portador y de la primacía de su valor documental, por encima del valor estético-artístico. La finalidad es eliminar los depósitos superficiales ajenos al sustrato arqueológico, generalmente costras y concreciones producto de la cristalización de sales o de la contaminación atmosférica (como costras negras de sulfatación). Antes de la limpieza es necesario analizar aquello que se pretende eliminar para justificar su eliminación y conocer en qué grado y profundidad afecta al material.

Los principales métodos de limpieza se agrupan en 4 categorías: métodos mecánicos (desde el cepillado hasta ultrasonidos o microabrasímetros), limpieza química (prevé el uso de disolventes o agentes químicos), métodos físicos (láser) y biológicos (también denominada biorremediación, utiliza bacterias sulfato reductoras (BSR) o enzimas y es uno de los retos para el futuro de la restauración).

La limpieza es una operación extremadamente delicada a la que no siempre se le da la correcta trascendencia. Algunas limpiezas exhaustivas han resultado extremadamente agresivas, eliminando la pátina natural y protectora de la piedra, o generando un efecto abrasivo excesivo, exponiendo al material a nuevos procesos de degradación. El proceso de limpieza puede modificar la superficie de los materiales, sobre todo su rugosidad, obligando al material a adaptarse, generalmente mediante mecanismos de alteración.

En la actualidad se tiende a privilegiar la limpieza mecánica, que permite cierto control y selectividad, si bien puede ser también agresiva, según el método y la pericia del técnico, pudiendo dejar marcas, arañazos (Figura 2.1) e incluso pérdida de material.

Fig. 2.1: Marcas de abrasión causadas por la limpieza de manchas de óxido en las columnas de mármol del frente escénico del teatro de Mérida (originadas por los sistemas de sujeción utilizados durante la reconstrucción del frente), probablemente con cepillo de púas metálicas

Los métodos que utilizan agua presentan problemas comunes, el primero de los cuales es la introducción de agua en el elemento, y como consecuencia directa la aparición de manchas o pasmos, problemas derivados de la disolución de compuestos originales, cristalización de sales solubles o favorecer el biodeterioro, entre otros.

El problema de la limpieza con agentes químicos es la aparición de productos secundarios, que pueden dejar trazas en el material original degenerando en la formación de subproductos, procedentes de la reacción con los compuestos del material o del ambiente. Algunos ácidos atacan a los carbonatos de calizas y mármoles e hidrolizan los feldespatos del granito transformándolos en arcillas. Además, descomponen los minerales de hierro generando manchas ferruginosas. Ácidos como el clorhídrico o nítrico dan lugar a la formación de sales solubles. Otros, como el fluorhídrico y fosfórico, son sumamente corrosivos y alteran notablemente las características superficiales de la piedra (García de Miguel, 2011).

Algunos estudios han demostrado que la técnica láser puede inducir a cambios de color, y en particular amarilleamiento de superficies blanquecinas en algunos materiales, especialmente

mármoles blancos, alabastros, pátinas ferruginosas y determinados pigmentos (Laborde Marqueze, 2013). Un reciente norma, la *UNE 41806-4:2009 Conservación de edificios. Limpieza de elementos constructivos* delimita los parámetros técnicos y factores a tener en cuenta para minimizar los efectos adversos de su uso sobre patrimonio cultural.

Con respecto a la limpieza biológica, su principal desventaja es el desconocimiento general de sus efectos sobre el sustrato ya que aún se encuentra en fase experimental. En algunos estudios en laboratorio se han podido observar diversos riesgos, a saber, formación de biopátinas, efectos nocivos al servir como fuente de nutrientes para algunos microorganismos, o simple ineficacia (Gómez Alarcón, Saiz Jiménez, 2013).

2.2. DESALACIÓN

Una de las tareas más frecuentes para la estabilización de la piedra arqueológica es la desalación, que trata de eliminar las sales solubles de los estratos más superficiales. La cristalización de sales suele generar eflorescencias en superficie y subeflorescencias o criptoeflorescencias en el interior del sistema poroso. Éstas últimas suelen ser más dañinas, generando un daño fundamentalmente mecánico debido al aumento de volumen durante la hidratación y cristalización de las sales, y debilitando la estructura interna del material pétreo. Éste es uno de los problemas más frecuentes en el contexto arqueológico, ya que se ha visto agravado por el largo periodo de enterramiento y su posterior proceso de excavación.

Tradicionalmente se han usado papetas de materiales absorbente (apósitos), como pulpa de celulosa, o cargas inorgánicas (arcillas como la sepiolita, atapulgita o bentonita), que permiten la introducción del agua desmineralizada en el sistema poroso, disolviendo las sales y absorbiéndolas de nuevo hacia la papeta, a modo de esponja, donde quedan finalmente atrapadas. Es necesario el control de la desalación mediante el análisis del contenido salino antes y después de la desalación.

Es frecuente que los resultados sean pobres, dada la gran dificultad de extracción de las sales en el contexto arqueológico conservado *in situ*. Como se expuso anteriormente las sales han penetrado en profundidad en el material pétreo durante la fase de enterramiento, además de encontrarse generalmente en contacto con el terreno. En estos casos, la aplicación de tratamientos consolidantes e/o hidrofugantes (especialmente las siliconas) sobre material poroso mal desalado y con aporte de humedad puede ser particularmente dañino, ya que se

corta la salida de las sales al exterior impermeabilizando la superficie, provocando que las sales cristalicen interiormente entre la zona tratada y la no tratada, ocasionando disgregación granular y la deplacación de la capa superficial tratada. Además, la presencia de sales influye en la penetrabilidad y distribución de los tratamientos consolidantes, dificultando ambas.

2.3 CONTROL BIOLÓGICO

El biodeterioro es un problema común a todo lugar arqueológico conservado *in situ* debido, en gran medida, a la imposibilidad de controlar las condiciones medioambientales del entorno. Ésta ha sido, por tanto, una de las preocupaciones habituales de restauradores y arqueólogos, que han comprobado la gran capacidad de degradación tanto de la vegetación como de los microorganismos que actúan sobre la superficie del material arqueológico mediante fenómenos de tipo mecánico (desintegración) y/o químico (descomposición). La colonización de la piedra por parte de hongos, bacterias, algas y líquenes en una primera fase, y de musgos después, conlleva no pocos problemas, que requieren de una metodología de prevención continuada dada la facilidad y rapidez con que se desarrollan estos organismos.

El uso de biocidas, como método directo para la prevención del ataque biológico, es uno de los tratamientos habituales, no obstante requiere de toda una serie de estudios previos interdisciplinares que raramente se acometen en su totalidad. Para que un biocida sea eficaz han de valorarse multitud de variables en relación con el organismo sobre el que se quiere actuar, el material y su estado de conservación, el producto biocida y su efecto sobre el material, la forma de aplicación o las condiciones ambientales del entorno inmediato, entre otras.

Los métodos biocidas pueden ser de diversa naturaleza: los mecánicos (eliminación directa del organismo) tiene una eficacia extremadamente limitada (Speranza *et al.*, 2013); físicos, como el láser (Alvarez de Buergo *et al.*, 2013); biológicos (basado en la imposición de algún organismo antagónico al que se desea eliminar); o químicos (bactericidas, fungicidas, herbicidas, insecticidas, etc.), los más habituales. Sin embargo algunos estudios han demostrado que algunos de estos biocidas de tipo químico no son eficaces en la eliminación de microorganismos endolíticos, eliminando solo aquellos epilíticos (Ascaso *et al.*, 2002; de los Ríos *et al.* 2011).

Existe un desconocimiento generalizado de los efectos derivados de su uso y hay escasos estudios sobre la efectividad de los mismos para cada caso. Como norma general los biocidas tienen una duración limitada, lo que implica la necesidad de mantenimiento y continuidad del tratamiento. La composición de estos productos varía dada la gran diversidad de los mismos, tres son las principales desventajas:

- cambios en la apariencia externa del material pétreo (blanqueamiento o amarilleamiento);
- elevada toxicidad para el operador, el medioambiente o el sustrato geológico, de donde puede pasar a contaminar la fauna y agricultura del entorno;
- generar subproductos, como nitratos (en el caso, por ejemplo, de las sales cuaternarias de amonio).

Los biocidas son productos creados para otros ámbitos, agrícola o fitosanitarios, y aprovechados en restauración. Debido a los efectos nocivos sobre el ser humano, medioambiente y fauna se ha regulado legalmente su uso mediante el *REAL DECRETO 1054/2002, de 11 de octubre, por el que se regula el proceso de evaluación para el registro, autorización y comercialización de biocidas*, motivado por la Directiva europea 98/8/CE de 1998. En él se aportan las listas prioritarias de productos que se pueden usar y se regula su uso y comercialización.

2.4 CONSOLIDACIÓN

Los tratamientos curativos de consolidación son intervenciones de gran calado que transforman la naturaleza y la morfología interna del material pétreo. Existen incontables técnicas de consolidación, en muchos casos tienen también propiedades hidrorrepelentes, veremos algunas de las más comunes para el caso arqueológico. Siguiendo el esquema expuesto por Corrado Pedeli y Stefano Pulga podemos diferenciar cuatro tipos de intervenciones consolidantes (Pedeli y Pulga, 2002):

2.4.1 Consolidación cohesiva o superficial

Se aplican sobre material decohesionado por la pérdida del elemento aglomerante. El tratamiento tendrá como objetivo la introducción de un nuevo elemento regenerador de la

cohesión interna, mejorando la adhesión de las capas superficiales alteradas al substrato sano, en definitiva, proporcionar las condiciones necesarias de resistencia mecánica que aseguren su preservación y eviten futuros procesos de degradación. Todo material pétreo expuesto a las condiciones medioambientales sufre en mayor medida los efectos de la degradación en las capas más externas, modificando sus propiedades y resistencia en superficie, y diferenciándose de las propiedades que conserva el núcleo.

No son pocas las variables que influyen en la eficacia del tratamiento. La efectividad de la aplicación de un producto consolidante está determinado, en gran medida, por su capacidad de penetración y distribución en el interior del material, pero también en relación con la metodología de aplicación, siendo muy desigual el resultado por impregnación con brocha, por capilaridad, goteo, en papeta o inmersión (Ferreira Pinto, Delgado Rodrigues, 2008). Hay que tener en cuenta que en el caso del material pétreo de yacimientos arqueológicos puede verse alterada desde su superficie hasta zonas profundas del interior por los motivos ya explicados durante la fase de enterramiento, lo que exige mayor profundidad de penetración del producto consolidante.

Otros factores que influyen en la eficacia y durabilidad el tratamiento son la concentración del producto o soluto en el solvente, el tiempo de impregnación y el proceso de curado tras la aplicación, en relación con la velocidad de evaporación del solvente (Alessandrini *et ál.*, 2009).

La mayoría de tratamientos existentes actualmente están concebidos para ser aplicados a materiales homogéneos, con una composición, textura y porosidad uniformes (Villegas Sánchez y Sebastián Pardo, 2003). Sin embargo, la piedra es un material muy heterogéneo, lo cual determina un grado diferencial de penetración y una distribución del producto en el interior de la piedra desigual.

A continuación se describen los diversos tipos de productos consolidantes más extendidos en el mundo de la restauración, atendiendo particularmente a los analizados en este proyecto y a los aspectos que más interesan a la hora de evaluar su efectividad, durabilidad y compatibilidad con respecto al material pétreo arqueológico.

a. **Consolidantes orgánicos:** Tradicionalmente se han usado productos de procedencia natural como las ceras (primer consolidante usado ya en la antigüedad). Sin embargo son los polímeros procedentes de la síntesis química del petróleo los que más éxito y aplicación han tenido desde los años sesenta del siglo XX. Se han usado también como productos de

protección dado su carácter hidrorrepelente, debido, precisamente, a su composición orgánica.

Los polímeros sintéticos son resinas no naturales de bajo peso molecular, por lo que es necesaria la mezcla con disolventes que faciliten su penetración en el sistema poroso del material.

Su acción se basa en la penetración del polímero en el sistema poroso del material donde, una vez evaporado el disolvente, las partículas del consolidante forman redes tridimensionales estables que acogen en su interior a las partículas sueltas (granos) del material pétreo. La gran desventaja de estos productos es su escasa capacidad de penetración, debido a su elevada viscosidad, y su alterabilidad frente a las radiaciones solares. La disolución del soluto requiere de la evaporación del disolvente en el proceso de polimerización tras la aplicación, esta fase suele implicar cierta migración del soluto hacia la superficie. Como consecuencia, el polímero se deposita en una fina capa superficial.

Los más empleados en restauración han sido:

- ✓ **Resinas acrílicas** (termoplásticas) → principalmente poliacrilatos y polimetacrilatos, Paraloid[®], Primal[®]/Acril[®] o PMMA (polimetilmetacrilato), son algunos de los productos comerciales más comunes. Son especialmente apreciadas por su supuesta reversibilidad, no obstante todo producto introducido en el interior del sistema poroso pétreo es difícil, o imposible, de eliminar completamente. No ocurre lo mismo cuando se aplica sobre superficies no porosas, donde sí se ha demostrado su facilidad de reversibilización. Se han usado, y se usan, ampliamente para todo tipo de material pétreo, incluyendo pinturas murales y mosaicos, tanto en interior como en exterior.
- ✓ **Resinas vinílicas** (termoplásticas) → como el PVAc (acetato de polivinilo) o el alcohol polivinílico, suelen presentarse en emulsión, una de las marcas comerciales más conocidas es Mowilith[®]. Han sido usadas ampliamente como adhesivos en pintura mural, pero también como consolidante superficial, pese a sus malos resultados.

Las propiedades mecánicas de los polímeros termoplásticos son de baja calidad debido a la naturaleza de los enlaces moleculares, de carácter débil y secundario.

Por ello, su módulo de elasticidad es mucho menor que el de aquellos materiales con enlaces fuertes primarios, como los metales o las piedras (Torraca, 2009).

- ✓ **Poliésteres y poliuretanos** (termoestables), utilizados, sobre todo los primeros, como adhesivos y para la elaboración de elementos de reintegración o sustitución estructural, añadiéndole cargas (por ejemplo, marmolina) para su asimilación con el material original. Son especialmente tóxicos.
- ✓ **Resinas epoxi** (termoestable) → son productos que requieren de la mezcla de dos compuestos, el principio activo y el endurecedor. Entre las marcas comerciales más conocidas esta Araldite®. Su éxito reside en factores como la durabilidad, su fuerza mecánica y buena adhesión, todos ellos matizables. Se han utilizado principalmente como adhesivos, en sistemas de anclaje y unión de fragmentos, en morteros, pero también disueltas para la consolidación superficial de la piedra.

Las resinas termoestables son muy resistentes, endurecen a temperatura ambiente creando enlaces primarios muy fuertes, por la misma razón son insolubles, y por lo tanto irreversibles en la práctica. Su módulo de elasticidad es mucho mayor que el de las termoplásticas, con el tiempo su flexibilidad se reduce, se vuelve más duro y sus fuertes enlaces impiden el movimiento bajo estrés, es decir, no permite la deformación plástica, por lo que acaba convirtiéndose en un material frágil.

Las desventajas características de los compuestos orgánicos han motivado la investigación en el campo de la conservación para mejorar sus propiedades. Así, encontramos numerosos productos modificados provenientes de los anteriores que tratan de transformar algunas de sus propiedades, algunos ejemplos son los polímeros fluorados o las mezclas acrilicosiliconicas (como el famosos Cóctel Bolonia, ya en desuso) (Favaro *et ál.*, 2007).

Es conveniente seguir las indicaciones del fabricante en cuanto a las condiciones óptimas de aplicación del producto, también es útil conocer los aditivos y cargas que se suelen añadir para mejorar las propiedades de los materiales o su procesamiento en fábrica, porque pueden influir, y de hecho influyen, en su durabilidad.

A la hora de evaluar este tipo de consolidantes hay que tener en cuenta, como punto de partida, que se trata de compuestos orgánicos aplicados sobre material inorgánico, por lo que no cumple estrictamente el criterio de compatibilidad.

La fotodegradación o fotooxidación es uno de los mayores problemas relacionados con el uso de polímeros sintéticos en yacimientos arqueológicos, especialmente expuestos a la intemperie. En las últimas décadas se han desarrollado numerosos proyectos de investigación con el objetivo de entender los procesos de degradación de estos materiales y, en el campo del patrimonio cultural, sus efectos sobre el material pétreo en ambientes externos, a partir de ensayos de envejecimiento artificial acelerado.

El proceso de fotodegradación de las resinas acrílicas se traduce en daños de tipo físico (cambios de color y brillo, pérdida de las propiedades de adhesión e hidrorrepelentes) causado por la acción de la radiación solar. Como consecuencia se da la ruptura de las cadenas que mantienen la unión de los monómeros, acompañado de la generación de compuestos volátiles, como metanol, dióxido de carbono, monóxido de carbono, formiato de metilo, metano o hidrogeno. Los polímeros acrílicos pueden sufrir un progresivo amarilleamiento, efecto derivado de la formación de dobles enlaces conjugados como consecuencia de la reacción química (Melo *et ál.*, 1999).

Estudios realizados por Melo *et ál.* para el estudio concreto de la fotodegradación de las resinas acrílicas aplicadas sobre material pétreo concluyen diferencias entre varios tipos de resinas aplicadas sobre muestras de mármol blanco dolomítico (de baja porosidad y textura homogénea). Las muestras tratadas fueron sometidas a ensayos de envejecimiento artificial acelerado para su posterior análisis, midiendo parámetros como la pérdida de peso, cambios de color o cambios en la solubilidad del producto. El análisis de los mecanismos de degradación permitió determinar los siguientes resultados:

- Bajo el continuo efecto de la fotodegradación los polímeros acrílicos terminan degradándose completamente hasta la total desintegración de la capa aplicada.
- Los polímeros metacrílicos son menos persistentes que los acrílicos bajo radiación UV. La fotodegradación en este caso se asocia a la naturaleza del grupo éster, cuanto más voluminoso sea éste más inestables serán sus enlaces.
- Dos factores determinan la fotodegradación general de estos productos, por un lado la ruptura de cadenas, por otro la formación de nuevos enlaces cruzados como

consecuencia. El resultado es la completa fragmentación de la estructura natural del polímero.

Estudios más recientes desarrollados por Lazzari, *et ál.* (2011) identifican el proceso de fotodregradación de las resinas sintéticas con cambios estructurales correlacionados con alteraciones en las propiedades mecánicas de tracción y temperatura de transición vítrea.

Favaro *et ál.* (2006) realizaron estudios similares sobre mármol, aplicando diferentes productos, Paraloid® B72 y B67 (acrílicos), y Dri-Film® 104, producto de base silicona, aplicados mediante brocha y por inmersión para comparar sus efectos. Todas las muestras demostraban los mismos resultados en términos generales: cambios de color, temprana reducción de sus propiedades protectoras e imposibilidad de eliminar completamente los restos de la resina.

La evaluación de los efectos de los tratamientos consolidantes en el sistema poroso han demostrado, en varios casos, cambios dañinos al reducir la capacidad de permeabilidad al vapor de agua, es decir, impide la transpiración de la piedra. Pero no solo la radiación es un factor degradante, también la humedad de capilaridad es responsable de algunas lesiones en relación con el uso de polímeros. Los acrilatos y metacrilatos causan problemas por la drástica reducción que sufre la transmisión de vapor de agua en el sistema poroso y su efecto impermeabilizador creando barreras hídricas que pueden generar daños mecánicos por cristalización de sales en la barrera que separa la zona consolidada del interior, además de favorecer el crecimiento biológico.

La presencia de subeflorescencias agrava este efecto en ambientes contaminados, al cristalizar en el interior del material por la imposibilidad de salida hacia el exterior, disgregando el material pétreo interiormente primero y exteriormente después.

Además de la escasa penetración y la fotodegradación también se han documentado daños causado por la diferencia en el coeficiente de dilatación térmica entre el consolidante y el material pétreo. Entre 2002 y 2005 el Servicio de Conservación y Restauración de la Universidad de Barcelona realizó un proyecto de investigación denominado *Problemas de conservación-restauración en la pintura mural arrancada. Alteraciones causadas por el envejecimiento del acetato de polivinilo como adhesivo de traspaso*. En los casos de estudio analizados (pinturas murales arrancadas durante la Guerra Civil española) el PVAc se había usado como adhesivo para el traspaso de soporte en sustitución del caseinato cálcico, coincidiendo con el auge de los plásticos en España durante los años setenta. Más de treinta años después se han identificado una serie de lesiones, mediante diferentes técnicas de

caracterización, atribuidas al proceso de envejecimiento y degradación del adhesivo vinílico. A diferencia del caseinato cálcico, los trasпасos con PVAc sufren tensiones generadas entre éste y las colas orgánicas usadas para el arranque⁹, debido a los movimientos de contracción-dilatación que provocan las fluctuaciones de temperatura y humedad. Como consecuencia se da un daño mecánico que se manifiesta con la separación de la capa pictórica y la aparición de ampollas allá donde se ha acumulado el adhesivo (Campo Francés *et ál.*, 2005). Estas alteraciones serán aún más evidentes en los casos de pinturas murales o mosaicos repuestos en su lugar original, donde las condiciones ambientales fluctúan constantemente.

Las resinas vinílicas se han utilizado con menos frecuencia como consolidantes para piedra ya que crea una capa poco homogénea con grumos y poco penetrante, obturando los poros en superficie y provocando descamación o *peeling*.

Con respecto a las resinas epoxi, el mayor problema es su baja penetrabilidad y las derivadas alteraciones cromáticas, que se deben al componente endurecedor (compuesto generalmente por grupos amina que amarillean y se oscurecen con el tiempo) (Selwitz, 1992; Ginell, Coffman, 1998). Selwitz mantiene que la gran mayoría de los efectos adversos observados en su aplicación -baja penetración, formación de costras duras en superficie, oscurecimiento de las mismas y craquelamiento- se debe, no al producto en sí mismo, sino a la falta de comprensión por parte de los conservadores de la relación viscosidad/penetración, dando una injustificada mala fama a este producto. Para resolver el problema se realizaron en los años setenta pruebas de aplicación bajo condiciones de estanqueidad y temperatura elevada para rebajar la viscosidad del producto. El experimento fue realizado por Moncrieff y Hempel sobre los mármoles del Victoria and Albert Museum dando buenos resultados, dado que cuatro años después las condiciones del mármol habían mejorado notablemente y no presentaba cambios de color. Sin embargo esas condiciones de trabajo son complejas de reproducir *in situ*, y en particular en el contexto arqueológico.

Finalmente, otro de los efectos dañinos mencionados en la bibliografía es el relacionado con la degradación biológica de los polímeros sintéticos dada su naturaleza orgánica. Todos los polímeros son potenciales sustratos para el desarrollo de microorganismos heterótrofos, incluyendo bacterias y hongos (Ji-Dong, 2003). Según Ji-Dong el peso molecular, la cristalinidad o la formación física del mismo son factores que influyen en la biodegradación, siendo más susceptibles los polímeros con menor peso molecular. El ataque de microorganismos, o

⁹ El uso de colas orgánicas ha sido constante para el proceso de arranque debido su la gran capacidad de agarre mediante gasas y a su fácil reversibilidad.

depolymerización, es un proceso lento que puede llegar a descomponer totalmente la estructura del polímero, provocando su total mineralización. Como norma general, cuanto más similar sea la estructura del polímero a los compuestos de la naturaleza, mayor probabilidad tendrá de ser objeto de ataque biológico. Además, los aditivos añadidos a los consolidantes suelen contener compuestos que sirven de fuente de carbón y energía para el crecimiento microbiológico cuando se dan las condiciones favorables de temperatura y humedad, condiciones presentes en el caso de los yacimientos arqueológicos.

En el proceso de depolymerización, los microorganismos desprenden ácidos orgánicos, como CO_2 , CH_4 y H_2O que pueden combinarse con otros compuestos para formar subproductos perjudiciales.

Como hemos visto, el gran inconveniente de estos consolidantes está relacionado con la baja penetrabilidad del producto. La profundidad de penetración dependerá de varios factores, a saber, la naturaleza del material pétreo, la composición y viscosidad del producto utilizado, y la metodología de aplicación, particularmente de la forma en que se realiza la toma de contacto entre el producto y la superficie del material. La composición química de la piedra también influye decisivamente en la polaridad de la superficie, un factor que también condiciona la capacidad de penetración.

El método seleccionado dependerá del material y contexto de intervención, persiguiendo siempre que su distribución sea lo más uniforme posible, ya que una acumulación del producto en un área concentrada puede provocar daños en la barrera entre la zona con y sin producto, donde varían notablemente las propiedades hídricas, modificando el movimiento del agua y de sales en su interior.

La metodología de aplicación es determinante en el caso de materiales poco porosos como el mármol o el granito, demostrándose que la aplicación con brocha puede no ser la más adecuada (si bien es la más habitual), formándose una fina capa superficial. En cambio, mantener un volumen de aportación de forma continua sobre la superficie facilita enormemente la penetración.

b. Consolidantes inorgánicos: han sido utilizados con profusión desde el siglo XIX por su semejanza con el material pétreo. Sus principales ventajas son su duración y compatibilidad, a diferencia de los orgánicos no se degradan frente a la radiación o la humedad y parecen más resistentes ante la exposición a la intemperie.

La mayoría de estos productos cumplen una función consolidante, pasivante/protectora y/o desulfatante, mediante la sustitución de los compuestos más susceptibles de ataque, el carbonato cálcico principalmente, por otros compuestos insolubles más resistentes. Son dispersiones acuosas en muchos casos que precipitan en el material transformando dichos compuestos por reacción química.

Una de sus grandes desventajas es su escasa capacidad de penetración en el material, menor aún que en el caso de los consolidantes orgánicos, por lo que suelen formarse finas capas superficiales de escasos milímetros.

- ✓ **Hidróxido cálcico [Ca(OH)₂]** → o agua de cal, es una de las soluciones más utilizadas para la consolidación de morteros y piedras calizas, ya que su composición es esencialmente igual a la del material original, y por lo tanto garantiza la compatibilidad. Se utiliza desde la antigüedad, existiendo evidencias de su uso en textos como *De architectura*, de Vitruvio.

La solución acuosa saturada de cal favorece la carbonatación en el interior del material pétreo regenerando la acción aglomerante. La reacción en que se basa la acción consolidante es la siguiente:

El hidróxido de calcio reacciona en presencia del dióxido de carbono, y en presencia de humedad, para formar carbonato cálcico, mucho más estable e insoluble. Esta reacción es lenta y más compleja de lo que se ha considerado tradicionalmente, debido, entre otras variables, a la dificultad del CO₂ de penetrar en el interior del objeto, por lo que la reacción de carbonatación queda, en ocasiones, incompleta.

Dado que la compatibilidad de la solución es evidente, siendo este uno de los criterios de restauración imperativos en la actualidad, se han desarrollado varias alternativas para tratar de excluir esta desventaja. En algunos casos el objetivo ha sido facilitar la reacción mediante la aportación extra de CO₂ a partir, por ejemplo, de la inclusión de carbamatos en la solución (Baglioni *et ál.*, 1997). En otros casos se ha probado la introducción del carbonato -calcita- ya precipitado, evitando las desventajas de la reacción de carbonatación (Hansen *et ál.*, 2003). La solución más requerida en la actualidad es el uso de

nanopartículas -nanocales-. Al reducirse el tamaño de las partículas del soluto (tamaño y morfología de los cristales) su penetración es mucho mayor, incluso en materiales poco porosos, facilitando así la reacción al favorecer la mayor dispersión del producto en el interior del sistema poroso (López-Arce *et ál.*; 2010, Doehne, Price; 2010, Campbell *et ál.*; 2011).

Por otra parte la sustitución del agua por alcohol como solvente favorece el proceso de consolidación al estar las partículas del hidróxido cálcico más dispersas en la solución, provocando un proceso de sedimentación más lento (Giorgi *et ál.*, 2000), lo que disminuye la formación de costras blanquecinas en superficie.

Los tratamientos biológicos siguen en fase experimental, pese a contar ya con un amplio y extenso abanico de estudios. Existen ciertas bacterias capaces de precipitar calcita de forma natural, si bien concurren aún ciertas restricciones en el uso de agentes biológicos ya que el proceso es difícil de controlar y puede favorecer la aparición de otro tipo de biodeterioro. Se han realizado estudios con buenos resultados en la Universidad de Granada usando la bacteria *Myxococcus xanthus* que induce la precipitación de calcita en diversas formas cristalinas (vaterita y calcita romboedrales) (Jiménez-López *et ál.*, 2007).

Por último, la cal es un biocida natural que también ayuda a eliminar bacterias y otros organismos.

- ✓ **Hidróxido de bario $[Ba(OH)_2]$** → las primeras aplicaciones en los años sesenta del siglo pasado en Italia fueron dirigidas a la desulfatación de frescos, dañados por la transformación del carbonato cálcico en sulfato cálcico bihidratado y cuyos cristales doblan en volumen a los del carbonato con el consecuente daño mecánico por disgregación. Pronto advirtieron que también ofrecía una función consolidante. Este método, denominado florentino, consta de un pretratamiento a base de carbonato de amonio para transformar el yeso en sulfato de amonio.

Su uso ha sido muy extenso, aunque ha disminuido notablemente desde finales del siglo pasado y principios del actual. Se basa en la reacción del $Ba(OH)_2$ con el sulfato de calcio ($CaSO_4$) propio de los morteros de cal. Producto dicha reacción se forma finalmente un sulfato de bario ($BaSO_4$),

insoluble y más estable que el anterior compuesto. Además el BaCO_3 crea una capa protectora superficial y permite la consolidación del material, sus propiedades son muy similares a las del CaCO_3 , ambos son compuestos alcalino-terreos de baja solubilidad. Las reacciones derivadas de la aplicación de hidróxido de bario son las siguientes:

El proceso de desulfatación supone la conversión del CaSO_4 -yeso- en BaSO_4 -sulfato de bario-, mucho más estable y poco soluble.

Como en el caso anterior surgen variantes que intentan limitar las desventajas del tratamiento, una de las más conocidas es la adición de urea al Ba(OH)_2 para facilitar la precipitación del BaCO_3 , mezcla que se descompone produciendo dióxido de carbono y amoníaco. El amoníaco, en ambiente alcalino no se fija y se libera como gas, mientras el CO_2 resultante ayuda a la carbonatación. La reacción puede ser controlada retardándola y favoreciendo la penetración de la solución consolidante (Hansen *et ál.*, 2003).

Se ha usado tradicionalmente para la consolidación de la pintura mural al fresco y mortero de cal. Su aplicación es delicada y conlleva algunos inconvenientes. Su uso para la consolidación de la piedra es puntual, el empleo de metodologías erróneas de aplicación ha creado mala fama a este tratamiento, y todavía faltan estudios experimentales en este sentido (Matteini, 2008). Según Matteini no hay razones para desechar el tratamiento cuando se pretende tratar mármol, calizas e incluso arenisca y material arcilloso.

- ✓ Otros: derivados del flúor, ácido tartárico, estearato de cinc y aluminio, sulfato de aluminio, ácido fosfórico, fosfatos, aluminato potásico, anhídrido carbónico y carbonato, etc.

Los consolidantes inorgánicos se consideran más apropiados que los orgánicos en términos de compatibilidad, dada su similitud con los componentes naturales de la piedra, y porque resisten mejor, en general, la acción de la exposición a la intemperie. Sin embargo, sus características mecánicas son claramente inferiores a las de los orgánicos, y es difícil lograr una buena penetración del tratamiento. Asimismo, existen ciertas limitaciones en su uso. Las dispersiones acuosas requieren, en muchos casos, un elevado número de aplicaciones para obtener un efecto consolidante apreciable, tal aportación de agua al material pétreo conlleva movimiento, redistribución y procesos de disolución y recristalización de sales, así como la hidrólisis de elementos arcillosos. En otros casos la aplicación de estos productos conlleva la formación de subproductos secundarios.

Pese a la indiscutible compatibilidad composicional del hidróxido de calcio con los materiales pétreos carbonáticos se ha demostrado que la cal tiende a depositarse en la superficie formando una fina capa que apenas penetra en el material. Existen ciertas diferencias entre esta capa superficial y el sustrato original en factores como el tamaño de los granos, la fase cristalina o la textura (poco coherente), lo que da lugar a diferentes grados de disolución y afectando a la durabilidad del tratamiento que puede volverse pulverulento y deleznable (Hansen *et ál.*, 2003). Además, los cristales que se forman en el proceso de carbonatación son de tipo amorfo y por lo tanto con un limitado efecto consolidante.

La baja solubilidad del hidróxido de calcio obliga a repetir el proceso en sucesivas aplicaciones con la consecuente aportación de agua y los inconvenientes citados. A ello hay que añadir que el pH de la disolución es alto, por lo que puede afectar a pigmentos y compuestos sensibles a medios alcalinos. En cuanto a los cambios superficiales, las lechadas de cal suelen dejar manchas blanquecinas tras su aplicación.

El hidróxido de bario es más soluble en agua que el anterior y por lo tanto no requiere tantas aplicaciones para ser efectivo. En la bibliografía consultada se enuncian con mayor énfasis sus efectos positivos -durabilidad del tratamiento, compatibilidad, similitud en los coeficientes de dilatación térmica, cambios mínimos en la apariencia original (puede ocasionar blanqueamiento), mantenimiento de las propiedades hídricas del material, compatibilidad con otros consolidantes o efectividad en la transformación del yeso en sulfato de bario (carácter protector)- si bien en la práctica su uso es actualmente escaso y en muchos casos los resultados han sido nocivos. Los efectos negativos parecen menores si se conocen sus limitaciones, algunas ya mencionadas, -es incompatible con materiales ricos en carbonato de magnesio debido a la formación de sales solubles de sulfato magnésico (Doehne, Price, 2010),

tampoco es aplicable a materiales poco porosos debido a que, como otros consolidantes inorgánicos, su capacidad de penetración es baja-. En algunos casos ha causado la deplacación superficial de la capa consolidada, debido al crecimiento anisótropo de los cristales de sulfato y carbonato de bario. Lo que sí parece cierto es la necesidad de mayor investigación para confirmar tanto unos como otros efectos a largo plazo.

c. Organosilícicos: La familia de los silicatos se empezó a utilizar en restauración tempranamente, los primeros tratamientos con silicato alcalino (descubierto por Fuchs hacia 1820) se dan en Alemania, Francia e Inglaterra para la consolidación del material pétreo, y se han seguido usando hasta finales del siglo XX (Ontiveros Ortega, 2008) a pesar de sus efectos negativos, descritos por Arnold y Zehnder en 1989 y 90 respectivamente (Franco *et ál.*, 2002). Sin embargo los silicatos han demostrado tener una eficaz capacidad consolidante y la industria se ha diversificado con la aparición de nuevos productos, el silicato de etilo, metilo, litio, sodio o potasio son algunos ejemplos. En la actualidad el silicato de etilo es uno de los productos más utilizados en conservación de material pétreo, y muy particularmente en la conservación de yacimientos arqueológicos.

De los compuestos organosilícicos, los más utilizados son los alcoxisilanos ((Si-(OC₂H₅)₄), procedentes de la sustitución de los hidrógenos de un silano (SiH₄) por radicales alcoxilo (-OC₂H₅), con propiedades hidrofugantes. Cuando los cuatro hidrógenos son sustituidos por este radical, se obtienen los ésteres de ácido silícico o silicatos de etilo, también denominados tetraetoxisilano (Si-(OC₂H₅)₄) o TEOS. Cuando los hidrógenos están sustituidos por grupos alcoxilo y alquilo (-CH₃), se obtendrían los metiltrimetoxisilanos (CH₃-Si (OCH₃)₃), o MTMOS, y el metiltriethoxisilano (CH₃-Si-(OC₂H₅)₃), o MTEOS, también utilizados frecuentemente en la consolidación de materiales pétreos.

Su efectividad depende de varios factores (Ferreira Pinto *et ál.*, 2008; Moropoulou *et ál.*, 2003) entre ellos las condiciones ambientales y de aplicación. Suelen perder su eficacia en pocos años, por lo que hay que procurar un seguimiento para mantener su efectividad. Son compuestos especialmente idóneos para material con contenido en sílice (como granito, areniscas o cuarcitas), pero también son efectivos sobre rocas carbonáticas, demostrando buenos resultados sobre calizas y mármoles. Está menos claro su efecto a medio-largo plazo sobre materiales arcillosos, en principio los resultados son buenos, dado el componente silíceo de las arcillas, pero parece que es poco duradero debido a la acción de la humedad y los ciclos de hidratación-deshidratación y dilatación propios de estos compuestos, lo que conlleva la rápida pérdida de la resistencia adquirida con el tratamiento (Wheeler y Goins, 2005). Sobre

arenisca sin embargo existe cierta discordia entre los diferentes especialistas como demuestran las publicaciones sobre el tema. Mientras unos mantienen su afinidad (Torraca, 2009; Lazarini y Laurenzi Tabasso, 1986) otros dudan de la misma, o al menos de la fuerza y resistencia de la reacción (Zendri *et ál.*, 2007; Wheeler y Goins, 2005; Doehne y Price; 2010), otros estudios demuestran que depende también del disolvente, confirmando, por ejemplo, que en etanol la afinidad disminuye (Zárraga, 2002)

Estos tratamientos se diluyen con solventes orgánicos para reducir su viscosidad y facilitar su penetración en la piedra. Si el proceso de evaporación del solvente es muy rápido, puede dificultar el proceso de polimerización y con ello favorecer el deterioro de la piedra.

Son productos reconocidamente tóxicos, actualmente se están desarrollando tratamientos en base agua para evitar la toxicidad de algunos de los disolventes utilizados. Otra tendencia interesante es incorporar flúor al alquilalcoxisilano, lo que aumenta la estabilidad química gracias a la elevada energía del enlace C-F. Los productos de este tipo son muy estables e hidrorrepelentes. Algunos de ellos son utilizados también como anti-graffiti (Fort, 2007).

Entre las ventajas más destacadas resalta su gran capacidad de penetración (evitando la formación de costras duras en superficie) y la compatibilidad con materiales silíceos, así como un efecto consolidante que confiere notable resistencia mecánica al material, polimeriza en el interior del material creando fuertes enlaces, que sin embargo, no tiene capacidad adhesiva por encima de 0,1 mm.

- ✓ **Silicato alcalino** → fueron ampliamente utilizados desde el siglo XIX. Reaccionan con el agua precipitando gel de sílice que se introduce entre los granos, consolidando su unión tras la posterior deshidratación.
- ✓ **Silicato de etilo** → es un compuesto organosilícico -éster etílico de ácido silícico- y es uno de los consolidantes pétreo más conocido y utilizado actualmente. Va disuelto en un disolvente orgánico, White Spirit (Rhodorsil® RC70, Estel® 1000) o etanol (Conservare® OH, Wacker® OH, Steinfestiger® OH). Mejora notablemente las condiciones de cohesión de todo material pétreo con sílice en composición formándose enlaces covalentes Si-Si en redes cristalinas muy estables y sólidas. El compuesto es eficaz por sí mismo, no obstante las condiciones en las que se dé su aplicación son importantes y determinan la efectividad del tratamiento, que no será positivo si el material no es suficientemente absorbente o si las condiciones de temperatura y humedad

son adversas; se recomienda que se aplique entre 5°C y 25°C, y 40% a 80% de HR, respectivamente. Además ha de cubrirse varios días la superficie tratada tras la aplicación para ralentizar la evaporación del disolvente. Por otra parte, su efecto es lento (visible en aproximadamente 40-50 días) e irreversible (modifica el sistema poroso), pero efectivo durante un periodo limitado de tiempo.

A diferencia del silicato alcalino, el silicato de etilo libera alcohol tras su reacción, que se evapora rápidamente. La elevada volatilidad del producto y la lentitud del proceso de hidrólisis pueden evitar que la reacción consolidante se dé adecuadamente si evapora demasiado rápido. Una forma de evitarlo es añadir un catalizador que acelere la reacción (ácido clorhídrico, acético o fórmico) y permitir que cuente con el tiempo suficiente para formar los enlaces de sílice y la consecuente cementación de los granos.

El proceso de consolidación se puede dividir en dos fases (Lambert, 2009):

La consolidación con silicato de etilo no perjudica, como en otros casos, los problemas derivados de la presencia de sales ya que estas no quedan encapsuladas por el silicato, demostrándose en diferentes ensayos que puede realizarse el tratamiento de desalación con posterioridad (siempre que la cantidad de sales sea baja o moderada), y por lo tanto sirve como preconsolidante. Sin embargo en algunos casos el efecto de consolidación puede perderse parcialmente por la aportación de humedad que implica la desalación (Costa, Delgado Rodrigues, 2008a).

A estos compuestos se les puede añadir otros como polisiloxanos (siliconas), con efecto hidrofugante, o biocidas, para el control del biodeterioro.

El Instituto de Ciencias de la Construcción Eduardo Torroja (CSIC) realizó en 2003 un estudio comparativo para comprobar la eficacia de otros silicatos inorgánicos (de litio; Bersil[®], y de potasio; Bentolín[®]) frente al tradicional silicato de etilo (OH-100[®]). La gran diferencia estriba en que los primeros van en una solución acuosa, mientras el segundo se presenta en un disolvente orgánico. Se realizaron diversas pruebas (dureza, absorción de agua, penetrabilidad, cambios de color, etc.) sobre diversos materiales pétreos de origen silíceo (ladrillo, morteros de cal, arenisca o granito). Los resultados demuestran propiedades muy homogéneas con resultados excelentes como consolidantes de dicho material, no obstante la eficacia es, en gran medida, dependiente de las condiciones de aplicación (Luxán Gómez del Campillo, 2003).

Entre sus desventajas cabe destacar que los consolidantes con silicatos son irreversibles, pueden ocasionar cambios de color, oscurecimiento, y cambios de luminosidad. Su aplicación conlleva un riesgo ocasionado por la absorción preferencial de unas zonas sobre otras, dado que la piedra es un material heterogéneo, lo que puede derivar en daños mecánicos por fuertes tensiones internas. También disminuye la transmisión al vapor de agua, pero en menor medida que los productos sintéticos.

Otros tratamientos, previos o posteriores a la consolidación con silicatos, pueden afectar a su efectividad; limpieza, relleno de juntas y fisuras, desalación, protección con hidrofugantes, etc. Muchos de estos tratamientos conllevan el uso de agua que puede interferir en el correcto proceso de curado, por lo que requiere una planificación cuidadosa. Algunos agentes de limpieza contienen ácidos y bases orgánicas que pueden permanecer en la piedra y posteriormente alterar la reacción del silicato con el sustrato acelerando la hidrólisis (Wheeler y Goins, 2005).

En relación con el proceso de curado ya se ha mencionado también la necesidad de ejecutar el tratamiento en aptas condiciones de temperatura y humedad. Un exceso de HR condiciona el proceso dificultando la necesaria deshidratación del gel, que permite liberar la sílice para la formación de redes consolidantes. Por ello no es conveniente su uso en climas húmedos. De igual modo una temperatura excesivamente cálida y seca favorece la volatilidad del disolvente entorpeciendo el necesario lento proceso de curado. Otro inconveniente relacionado con el proceso de curado es la formación de fracturas y craquelamiento de la película en la fase de gel, según los análisis realizados por el grupo Nanomateriales TEP-243 de la Universidad de Cádiz. Dichos análisis se realizaron sobre dos de los productos comerciales más utilizados,

Wacker® OH y Tegovakon®, confirmando la completa fractura del gel debido a las fuertes tensiones capilares durante el secado (Mosquera, 2013).

Las alteraciones cromáticas, principalmente oscurecimiento y cambios de color, se dan de forma general sobre cualquier material pétreo en mayor o menor medida tras la aplicación del silicato, así como un aumento del brillo. En el caso de los granitos, los feldespatos tienden a amarillear y los minerales se oscurecen (Costa, Delgado Rodrigues; 2008b); en material latericio, las arcillas y óxidos de hierro oscurecen en mayor medida que otros elementos como el cuarzo o los feldespatos; el mármol tiende a amarillear (*Op. cit*; 2005). Otros materiales acaban recuperando su tono natural con el tiempo. De igual modo puede darse un blanqueamiento de la superficie si el material tratado está demasiado húmedo o existe presencia previa de sales (Matteini *et ál.*, 2011).

Otras alteraciones, como hemos visto, son la formación de subproductos, generalmente sales, derivadas tanto de la reacción de sus compuestos, como de la deposición en superficie de gel de sílice que no penetra en el interior del material por aplicación excesiva o por obstrucción de los poros, pudiendo generar eflorescencias de difícil eliminación.

2.4.2 Consolidación adhesiva

Son variadas las situaciones en que se da la necesidad de unir elementos o fragmentos separados que, por motivos de conservación, deban mantenerse unidos: separación entre muro y revestimiento, piezas fracturadas o elementos decorativos en riesgo de desprendimiento, son solo algunos ejemplos. Los adhesivos se pueden aplicar mediante inyección o espátulado directamente sobre las superficies de unión, o mediante anclajes, grapas y cosidos con elementos metálicos, fibra de vidrio, resinas epoxi, etc.

Ya se han mencionados los inconvenientes en el uso de resinas termoestables (epoxi o poliéster). En cuanto a los sistema de unión, las grapas metálicas (de hierro, bronce o acero, en periodos posteriores) muy utilizadas para la unión de fragmentos y en sistemas de anclaje estructural, sufren los efectos de la corrosión del metal. Ésta se manifiesta con daños mecánicos y desprendimiento, generados por el hinchamiento general propio del proceso de corrosión de los metales, pero también con la creación de nuevos productos de corrosión sobre su superficie pétreo que provocan manchas de difícil eliminación (*Vid.* Figura 2.1).

2.4.3 Consolidación estructural

La recomposición o reconstrucción de estructuras edilicias es más propia de la restauración arquitectónica, sin embargo, se ha venido aplicando históricamente en yacimientos arqueológicos monumentales, ya que se trata, al fin y al cabo, de estructuras arquitectónicas. En este punto destaca el empleo de cemento y hormigón armado, así como la reintegración o sustitución de elementos que ejerzan la necesaria labor de sustentación de las estructuras arquitectónicas. El cemento sigue siendo hoy día un recurso vigente, si bien se han introducido también nuevos materiales como la resina de poliéster, la silicona o la fibra de vidrio, con fines estructurales.

Las contraindicaciones en el uso del cemento en general, y del hormigón armado en particular, fueron visibles tempranamente tras la generalización de su uso en procesos de anastilosis y reconstrucción a partir de los años treinta del siglo XX, lo que no impidió que siguiese utilizándose, ya no solo para la consolidación estructural, también en otras intervenciones, como soporte de mosaicos, protección de coronaciones de muros o consolidación de bordes en revestimiento de paramentos.

Su uso fue aprobado por la Carta de Atenas de 1931. Décadas después, comprobando los negativos efectos del cemento se llegó al consenso internacional de prohibir el uso del hormigón y se recomendó el uso de materiales tradicionales en restauración, que se materializó en la Carta de Cracovia de 2000, setenta años después.

El gran problema derivado del uso del cemento, como material de restauración, es la gran diferencia que existe entre sus propiedades físico-químicas y las de los morteros tradicionales presentes en la obra (principalmente de base cal) (Almagro Gorbea, 1992):

- Su indudable mayor resistencia hace que sea un material acentuadamente más rígido que el material sobre el que se asienta, esta diferencia de elasticidad crea una zona de grandes tensiones entre ambos materiales que desencadena la separación y rotura, así como la disgregación del mortero tradicional.
- La diferencia en el coeficiente de dilatación térmica entre el cemento y la piedra o ladrillo puede llegar a duplicarse.
- El fraguado del cemento es exotérmico, con un elevado desprendimiento de calor, lo que se traduce en fuertes tensiones internas que generan fisuras y grietas.

- Su elevada densidad y alta conductividad térmica favorecen la condensación de humedades en su interior. A ello hay que añadirle la escasa permeabilidad al vapor de agua.
- La composición química del cemento es mucho menos estable, contiene iones libres y sales solubles que migran hacia el interior del sistema poroso de la fábrica, cristalizando allá donde desemboquen. Es especialmente sensible a compuestos de azufre, por lo que en ambientes contaminados, y en presencia de sulfatos se degrada rápidamente.

2.5 PROTECCIÓN

Los tratamientos de protección pretenden prevenir o ralentizar futuras alteraciones, especialmente aquellas relacionadas con el agua, probablemente el agente de deterioro ambiental más perjudicial a largo plazo. Asimismo, las diferencias en las propiedades hídricas (permeabilidad al agua y cambios en el sistema poroso) entre los estratos más superficiales – alterados- y los más internos –inalterados- fomenta una mayor exposición al deterioro (Gómez de Terreros y Alcalde Moreno, 2000). Por ello, algunos de los tratamientos protectores más frecuentes han sido los hidrofugantes (nos centraremos en los siloxanos), existiendo otros tipos de protección, como la formación de pátinas protectoras (de oxalato de amonio).

Los productos hidrofugantes deben cumplir dos requisitos: impermeabilidad al agua líquida, y permeabilidad al vapor de agua. Esto es, tratan de impedir la entrada de agua en el sistema poroso del material, permitiendo en cambio la salida de agua desde el interior. Su efectividad se basa en dos factores, la hidrofobicidad y la hidrorrepelencia, a su vez dependientes de las propiedades superficiales del material sobre el que se aplica, en concreto la composición química y rugosidad superficiales (Mosquera, 2013).

Uno de los productos comerciales más utilizados en el campo de la conservación/restauración de piedra ha sido el Tegosivin[®], del grupo de los siloxanos. Estos productos suelen aplicarse sobre la superficie del material pétreo formando una película plástica, con baja penetración en el interior del poro.

Las desventajas en el uso de estos productos son, en muchos casos, las mismas que las vistas para los consolidantes organosilícicos, más concretamente alcoxisilanos: cambios cromáticos, disminución de la permeabilidad al vapor de agua, etc. En particular el craquelamiento de la

película en la fase de secado disminuye su eficacia al romperse la barrera protectora frente a la entrada de agua externa. Además, pueden crear una barrera hídrica excesivamente impermeable.

2.6 NANOTECNOLOGÍA APLICADA A LA CONSERVACIÓN DE MATERIAL PÉTREO

La nanotecnología es un campo de desarrollo científico y tecnológico en auge en las últimas décadas, aplicándose a muy diversas disciplinas desde la medicina hasta la ingeniería. Su gran desarrollo camina en paralelo al desarrollo de las técnicas de caracterización de los materiales, fundamentalmente la microscopía, que ha permitido la observación del comportamiento de las nanopartículas¹⁰ y sus propiedades. La gran ventaja de las nanopartículas es su capacidad de cambiar las propiedades de los materiales. Debido a su reducido tamaño goza de unas propiedades físicas singulares con una área específica superficial mayor, lo que le confiere una mayor velocidad de reacción (Gómez-Villalba, 2010). Esta capacidad posibilita la mejora de algunas de las propiedades negativas de muchos de los tratamientos de restauración tradicionales. Entre estas mejoras cabe destacar el aumento en la capacidad de penetración de los productos (D'Armada y Hirst, 2012), mayor capacidad de reacción con el material original, una mayor capacidad de recubrimiento permitiendo, sin embargo, la transpiración en la superficie tratada, además de evitar el craquelado de la capa consolidante o protectora. En definitiva, poseen mayor compatibilidad física con el material pétreo.

Su aplicación a la conservación del patrimonio cultural constituye actualmente uno de los campos de investigación más fructíferos, con la creación de nuevos productos o la modificación para su mejora de otros ya existentes. Son tratamientos relacionados, principalmente, con la limpieza, la consolidación y/o la protección de los materiales del patrimonio cultural.

Uno de los grupos de investigación pioneros en la aplicación de nanotecnología a la conservación del patrimonio cultural es el de *Colloidal Science and Nanotechnology for Cultural Heritage Conservation*, dirigido por Piero Baglioni (Universidad de Florencia y Consorcio CSGI¹¹,

¹⁰ Se consideran nanopartículas aquellas cuyas dimensiones se encuentre en el intervalo entre 1 y 100 nanómetros.

¹¹ Consorzio per lo Sviluppo dei Sistemi a Grande Interfase

Italia). Los productos desarrollados por este grupo se han centrado en tres tipos de tratamientos (Baglioni *et al.*, 2013):

- Limpieza de pintura mural; microemulsiones para la eliminación de polímeros sintéticos de la superficie de la pintura mural.
- Consolidación de piedras carbonáticas a partir de nanopartículas de hidróxido de calcio (Nanorestore[®]), e hidróxido de bario para la consolidación de pintura mural.
- Desacidificación de material celulósico (papel, madera y lienzo) mediante productos de base hidróxido cálcico y magnésico.

Existen diversos productos comerciales, nanocales, basados en soluciones coloidales de nanopartículas de Ca(OH)_2 , que han funcionado con éxito para la consolidación de rocas carbonáticas y morteros.

Otros productos, basados en nanopartículas de silicio, se han demostrado efectivos como consolidantes e hidrofugantes aplicados sobre rocas silíceas, granitos y areniscas.

Dentro del grupo *Petrología Aplicada a la Conservación del Patrimonio* (Instituto de Geociencias-CSIC, UCM) Luz Gómez-Villalba dirige la línea de investigación enfocada al análisis de productos de restauración basados en nanopartículas, particularmente sobre dos de los productos más comercializados en los últimos años, Nanorestore[®] (Consorcio CSGI) y Calosil[®] (Instituto Alemán IBZ-Freiberg). Se analizan los efectos de estos tratamientos sobre el material pétreo (cambios en las propiedades del material, fundamentalmente en el sistema poroso), se evalúa su eficacia, comparando diversos métodos de aplicación, y se valora la influencia de factores como la humedad relativa y el tiempo de exposición. Algunas de las conclusiones más relevantes indican que la eficacia de estos productos, que pasa por un correcto proceso de carbonatación, aumenta en condiciones de humedad relativa elevada (Gómez-Villalba, 2012), mejorando sus propiedades físicas e hídricas (López-Arce *et al.*, 2010). La durabilidad y estabilidad de los tratamientos va a depender de varios factores como la humedad, la temperatura y el tiempo de exposición (Gómez *et al.*, 2009), pero también la concentración y el tipo de disolvente utilizado (Danielle, Taglieri, 2010; Gómez-Villalba *et al.*, 2011).

Son muchos los grupos de investigación que en la actualidad se centran en el diseño de nuevos productos basados en nanopartículas, en muchos casos partiendo de productos comerciales tradicionales y mejorando sus propiedades.

3. HIPÓTESIS DE INVESTIGACIÓN / RESEARCH HYPOTHESES

La restauración, como otros sectores, ha estado sujeta a modas, en relación con la aparición de nuevos productos y tecnologías, y sigue siendo en la actualidad una disciplina en la que la práctica experimental se desarrolla ampliamente. Ello conlleva sin duda grandes ventajas y una continua renovación de los criterios y metodologías, pero también desventajas al introducir en la materia compuestos que pueden interaccionar negativamente, aunque sus efectos no puedan comprobarse de forma inmediata, si no a largo plazo.

El estudio del estado del arte nos demuestra que tanto la evaluación previa como el seguimiento de las intervenciones de restauración para analizar su idoneidad y efectividad, así como prevenir posibles daños, es una tarea imprescindible, pero carece de una metodología de evaluación sistemática. Por otro lado, la mayoría de estudios que analizan la interacción de los productos de restauración con material pétreo se realizan en laboratorio, mediante técnicas destructivas y ensayos de envejecimiento artificial, donde las condiciones ambientales son muy diversas a las del contexto arqueológico.

El conjunto arqueológico de *Augusta Emerita* se compone de multitud de yacimientos arqueológicos de gran relevancia histórico-artística, destacando especialmente el Teatro romano y la Casa del Mitreo. En ambos sitios se han sucedido multitud de intervenciones de restauración, sin que se haya realizado un análisis científico de peso para evaluar los efectos de dichas intervenciones.

La hipótesis principal de partida es que algunas intervenciones de restauración y en particular, la aplicación de tratamientos consolidantes, hidrofugantes o mixtos sobre materiales de tipo pétreo de procedencia

Restoration, like other sectors, has been subject to trends, according to the availability of new products and technologies, and remains today as a discipline in which experimental practice is widely developed. This undoubtedly entails great advantages and a continuous renewal of criteria and methodologies, but also disadvantages by introducing into the material compounds that may interact negatively, although their effects cannot be verified immediately, but in the long term.

The state of the art research shows that both previous evaluation and monitoring post-treatment of restorative interventions are essential tasks in order to analyse their suitability and effectiveness, as well as to prevent possible damages, but lacks of a systematic methodology of assessment. On the other hand, most studies that analyses the interaction of restoration products with stone material are carried out in laboratories, using destructive techniques as well as artificial aging tests, where the environmental conditions are very different from those of the archaeological context.

The archaeological ensemble of Augusta Emerita is composed by multitude of archaeological sites of remarkable historical and artistic relevance, highlighting, among them, the Roman Theatre and the Mitreo's House. At both sites, many restorative interventions have taken place, with no major scientific analysis being carried out to evaluate the effects of these interventions.

The main hypothesis is that some restoration interventions, in particular, the application of consolidating, protective or mixed treatments on archaeological stone material can lead to negative aspects, and there is a lack of knowledge about its effects in the short, medium and long term. In

arqueológica pueden originar efectos negativos, y además, se desconocen sus efectos a corto, medio y largo plazo. Se desconocen, asimismo, otros aspectos de relevancia, o se conocen solo parcialmente, como su eficacia real, en relación con el daño que se pretende frenar, y su durabilidad. Esto es más evidente cuando nos referimos al contexto arqueológico ya que tanto los estudios previos como los de seguimiento son más escasos y donde, además, influyen decisivamente las particularidades propias de este tipo de patrimonio, presentadas en el punto introductorio, por las que el material se encuentra expuesto a numerosos factores de alteración, fundamentalmente a agentes medioambientales. De ello se deduce que las particularidades propias del contexto arqueológico (fragilidad material y exposición a agentes naturales, principalmente) pueden contribuir tanto a la aparición de efectos indeseables, como a una menor efectividad y durabilidad de los tratamientos de restauración.

addition, other aspects of great importance are completely or partially unknown, such as their actual efficacy, in relation to the damage intended to restore, and the durability. This is more evident when talking about the archaeological context due to, on one hand, the scarcity of previous and monitoring post-intervention studies; on the other, the decisive influence the particularities of archaeological heritage, mentioned in the introduction, determined by the exposition of the stone material to several deterioration factors, mainly to environmental agents. From this assertion, it can be deduced that the particularities of the archaeological context (material fragility and exposure to natural agents, mainly) can contribute to the appearance of undesirable effects, as well as to a lower effectiveness and durability of restoration treatments.

4. OBJETIVOS

I. Análisis de los casos de estudio seleccionados: revisión histórica de las intervenciones ejecutadas y estudio del estado de conservación.

Cuando se trabaja sobre un yacimiento arqueológico, la revisión histórica e historiográfica del mismo es una tarea imprescindible, lo cual incluye, no solo el estudio de la evolución histórica del conjunto, sino también de las intervenciones de las que ha sido objeto, tanto arquitectónicas, arqueológicas como de restauración.

Los restauradores que en la actualidad se dedican a la conservación y restauración de yacimientos arqueológicos se enfrentan, en ocasiones, a la necesidad de intervenir sobre zonas ya restauradas donde, bien los productos utilizados, bien los métodos empleados, han supuesto un efecto negativo sobre el bien cultural, y se han de tratar como un foco de degradación más. Estos efectos adversos pueden darse tras un largo periodo de tiempo o a corto plazo tras la intervención.

En este sentido, a la hora de evaluar dichas intervenciones, es vital contar con información precisa sobre aspectos como la metodología seguida, productos utilizados o condiciones de aplicación de los tratamientos de restauración. La documentación generada en los informes de intervención no es siempre todo lo precisa que debiera lo que dificulta dicha labor.

La documentación relativa a las intervenciones desarrolladas en el conjunto arqueológico de Mérida se encuentra dispersa en diferentes archivos y soportes, por lo que uno de los requisitos para cumplir con este primer objetivo es la revisión de toda la documentación existente para unificarla e integrarla. Ello nos permitirá:

- conocer con precisión la historia de las intervenciones y su evolución cronológica, en paralelo a la evolución de los criterios de restauración;
- elaborar un registro de todas las intervenciones documentadas;
- localizar las zonas intervenidas, distinguiendo el material original del material de restauración;
- conocer los materiales y metodología utilizados, así como los tratamientos aplicados;
- acotar la zonas preferenciales de estudio en la fase experimental, en relación con los objetivos aquí descritos;

- finalmente, en relación con lo anteriormente expuesto, analizar y valorar el estado actual de dichas intervenciones y del conjunto general en cada caso.

II. Analizar el comportamiento de diversos tratamientos de restauración, en términos de durabilidad, eficacia y posibles efectos adversos derivados de su aplicación, tanto de consolidación (superficial y estructural), como de protección, aplicados sobre diferentes tipos de material pétreo de los casos de estudio seleccionados, el Teatro romano y la Casa del Mitreo.

El análisis científico de los efectos derivados de la aplicación de tratamientos de conservación y restauración ha de basarse en un profundo conocimiento del material, los procesos de alteración que sufre y la historia del mismo, para cada caso de estudio. La casuística propia del contexto geográfico/ambiental e histórico condiciona la metodología de trabajo y los resultados obtenidos.

Este objetivo, central en el proyecto doctoral que aquí se presenta, se basa fundamentalmente en otros tres sub-objetivos:

II.I Analizar la durabilidad de los tratamientos de restauración mediante:

- a. La detección, a corto, medio y largo plazo, de productos de restauración aplicados sobre la superficie de los materiales mediante el uso de técnicas de análisis químico.
- b. La valoración de la persistencia, o ausencia, de los efectos derivados de dicha aplicación. Para ello es necesario conocer de antemano dichos efectos, analizándolos previamente en laboratorio sobre probetas del mismo material recientemente tratadas, para poder posteriormente confrontarlos con dicho material tratado *in situ* en intervenciones antiguas.

II.II Valorar la eficacia de los tratamientos a partir del análisis de los cambios producidos en las propiedades originales del material tras su aplicación, fundamentalmente cambios en las propiedades petrofísicas:

- a. Cambios en las propiedades superficiales y de volumen del material
- b. Cambios en las propiedades hídricas del material

- II.III Valorar posibles alteraciones o desencadenantes de procesos de degradación, derivadas de la aplicación de los tratamientos de restauración documentados y seleccionados para cada caso de estudio, a partir del análisis crítico de los resultados aportados por las diferentes técnicas utilizadas.

III. Proponer una metodología para la evaluación y seguimiento de tratamientos de restauración.

Este objetivo se centra principalmente en el uso de técnicas portátiles y no destructivas para la medición *in situ*, si bien se incluirán otras técnicas fuera de esta tipología para complementar el estudio.

Existe un gran avance tecnológico en el uso de técnicas analíticas para el estudio del patrimonio cultural, así como en la normalización de la metodología de análisis en laboratorio. Por el contrario, la evaluación de tratamientos de restauración carece de metodologías estandarizadas, más aún cuando nos referimos al estudio *in situ* de yacimientos arqueológicos. El avance tecnológico en este sentido es prometedor, y nos permite proporcionar una base científica para el establecimiento de protocolos de actuación para la evaluación y monitorización de las intervenciones de restauración aplicadas sobre material pétreo. El objetivo final es el de favorecer la redacción de normativa o estándares metodológicos, basados en técnicas no destructivas (TND), en el ámbito del patrimonio cultural en general, y del patrimonio arqueológico en particular.

Aunque estos objetivos se circunscriben al material pétreo de procedencia arqueológica, y más concretamente al caso de estudio de Mérida, el cumplimiento de los mismos permitirá, arrojar luz no solo sobre aquellas lagunas arriba mencionadas, también permite la extrapolación y comparación de resultados con otros casos de estudios, y de forma mucho más global, fomentar los trabajos de seguimiento de las intervenciones de restauración, en base a metodologías científicas y mediante ensayos no destructivos.

Este trabajo tiene una vocación fundamentalmente pragmática, de aplicabilidad directa, y pretende ser especialmente útil para la gestión del conjunto monumental emeritense, encargado al Consorcio de la Ciudad Monumental de Mérida, en especial para la valoración de futuras intervenciones y para la propuesta de medidas de conservación preventiva.

Por último, se pretende invitar a la reflexión sobre el factor humano, concretamente dar relevancia a la actividad del restaurador. La formación y experiencia de los restauradores garantiza la correcta conservación de un bien cultural, pero dicha formación ha de estar basada en estudios científicos que les proporcionen las herramientas necesarias para la correcta toma de decisiones. De lo contrario, las intervenciones de restauración corren el riesgo de convertirse en un agente de deterioro más. Es importante destacar la importancia de los ensayos y evaluaciones pre-intervención, pero también del pensamiento a largo plazo a la hora de definir la propuesta de tratamiento. Para ello serán necesarios estudios como este que proporcionen los instrumentos adecuados para determinar las medidas más compatibles con cada caso.

5. CASOS DE ESTUDIO: TEATRO ROMANO Y CASA DEL MITREO

El Conjunto Monumental de Mérida cuenta con importantes vestigios arqueológicos, siendo los más numerosos y monumentales de época romana, pero también del periodo paleocristiano, visigodo, islámico (destacando la Alcazaba de éste último) y medieval, lo que le convierte en uno de los conjuntos arqueológicos más destacado de la Península Ibérica.

La investigación histórica ha sido prolífica en el caso de Mérida, existiendo numerosos estudios y publicaciones al respecto. Nos centraremos en este punto tanto en el origen histórico e historiografía (entendida como historia de la investigación), como en la descripción, de los conjuntos del Teatro romano y Casa del Mitreo.

5.1 INTRODUCCIÓN HISTÓRICA

La ciudad romana de *Augusta Emérita* fue fundada *ex novo*, según la interpretación tradicional de fuentes escritas y epigráficas, en el año 25 a. C (Mateos, 2001a), durante el gobierno de Augusto, como ciudad para el asentamiento y retiro para los veteranos de las legiones *V Alaudae* y *X Gemina*, licenciados tras las guerras contra cántabros y astures. Existe, sin embargo, otra teoría que afirma la presencia de un asentamiento previo, cuyo origen se encontraría en la época de Julio Cesar (Canto, 1990).

El enclave gozaba de una posición geográfica estratégica, entre los ríos Guadiana, vadeable en este punto, y Albarregas, así como riqueza en recursos naturales de explotación agrícola, ganadera y minera, por lo que pronto adquirió gran importancia, convirtiéndose en el año 15 a. C. en la capital de la provincia lusitana (Nogales Basarte y Álvarez Martínez, 2014). Se da a partir de entonces un auge constructivo en la ciudad, acorde con su nueva categoría, alzándose gran parte de los edificios más monumentales, aún hoy conservados en la ciudad moderna de Mérida. Obra civil tan destacada como el puente romano, eje vertebrador del urbanismo de la ciudad; las murallas, de las que se conservan varios tramos; obras hidráulicas como los acueductos de Los Milagros y San Lázaro, o las presas de Cornalvo y Proserpina; espacios públicos visibles en los restos de los diferentes foros; edificios de carácter lúdico, Teatro, Anfiteatro y Circo, o sacro, como el Templo de Diana. Obras que se van constituyendo, y transformando a lo largo de los años, conformando una importante urbe con continuidad ocupacional hasta la actualidad.

Coincidiendo con la fecha del nombramiento de *Augusta Emerita* como capital lusitana, se inaugura el Teatro romano de la ciudad, en honor al cónsul y tribuno Marco Agripa, promotor de su construcción. Se sitúa en la zona noroeste, en uno de los extremos amurallados de la ciudad romana, un área destinada a albergar los edificios de espectáculos, junto al Anfiteatro, y próximo al Circo. Se aprovecha en este punto el desnivel geológico que ofrece el cerro de San Albín para la construcción del graderío o cávea, con una capacidad aproximada para 6000 espectadores.

El constante uso del Teatro durante siglos hizo necesarias algunas reformas. Así, hacia el año 105 de nuestra era, se levantó el actual frente de la escena, que se volvió a reformar entre los años 333 y 335 (Barroso y Morgado, 2002). Posteriormente, el auge del cristianismo provoca la caída en desuso de las instalaciones lúdicas, al considerarse inmorales las representaciones teatrales. Con su abandono las estructuras colapsan y se van acumulando depósitos de tierras, al encontrarse en una zona de vaguada, que van enterrando la estructura en proceso de ruina hasta cubrir la práctica totalidad del conjunto. Solo quedo visible, durante siglos, la parte superior del graderío, o *summa cavea*, conocida como las Siete Sillas (Figura 5.1), estructuras que fueron expoliadas de forma constante, e incluso utilizadas como coso taurino durante el reinado de Carlos III.

La Casa del Mitreo, denominada así por encontrarse en sus inmediaciones restos relacionados con el culto mitraico, era una *domus* suburbana, localizada extramuros en época romana. Su cronología, todavía mal definida, se sitúa entre finales del siglo I e inicios del siglo II, cuando se habría construido, y el siglo V (Mateos, 2001b), un periodo de uso prolongado con diferentes fases constructivas y de reforma, tanto de la estructura como del programa decorativo. Existen indicios de un incendio en torno al siglo III que causaría la destrucción parcial de la casa, en la zona de ingreso, quedando ésta parte en desuso. El resto de la casa, la zona no dañada, continuó utilizándose hasta su abandono, en fecha indeterminada.

En 1910 comenzaron las excavaciones de forma sistemática en Mérida por parte de José Ramón Mélida y Maximiliano Macías, Director del Museo Arqueológico Nacional y catedrático de la Universidad Central el primero, ilustre miembro de la burguesía local el segundo. 1910 no es, sin embargo, la fecha en que se descubren los restos romanos de la capital lusitana, existen documentos que nos hablan sobre las ruinas romanas desde el siglo XII¹² y XIV¹³ (Álvarez Martínez, 2010). En el siglo XV no es otro que Antonio de Nebrija, entre otros, uno de los autores que estudia y describe las ruinas romanas. Posteriormente, no son

¹² En la obra de Al-Idrisi *Recreo de quien desea recorrer el mundo* se citan las ruinas romanas de *Augusta Emerita*.

¹³ Mencionado por Ismael Imad-ab-Din-al-Ayubi en la obra *Takain-al-boldan*.

pocos los textos que describen los restos entonces visibles, por parte de ilustres miembros de la sociedad de los siglos XVI, XVII y XVIII. En todos ellos existe un denominador común y es la descripción del estado de abandono y continuo expolio en el que se encuentran los restos arqueológicos (utilizados como canteras de material de reaprovechamiento en nuevas construcciones), estado que además podemos observar en dibujos o grabados tan célebres como los de Manuel de Villena en el siglo XVIII o Alexander Laborde en el XIX (Morán Sánchez, 2009).

Surgen tempranamente iniciativas por parte de la sociedad emeritense con el fin de preservar y proteger del expolio los restos y antigüedades de la ciudad. Así, fueron redactadas las Ordenanzas municipales de 1677, que prohíben la extracción de piezas de cantería de edificios antiguos. A mediados del siglo XVIII se crea el *Comisionado para la conservación de los edificios antiguos romanos* y se promulgan nuevos textos normativos a principios del XIX para la protección de los monumentos: la Real Cédula de 6 de julio de 1803 y la Real Orden de 1807.

En 1867 se crea la *Subcomisión de Monumentos*, algunos años después de la creación de la *Junta arqueológica* en 1843 como precursora de la primera, y el Museo de antigüedades en Santa Clara, donde se sientan las bases de la preservación arqueológica.

En 1907 Mérida arribó a Mérida encargado de realizar el *Catálogo Monumental de España*, para lo cual se puso en contacto con algunos de los académicos locales, conociendo entonces a Maximiliano Macías. Juntos emprendieron las gestiones para la aprobación oficial de un gran proyecto de excavaciones que desenterrasen todos los tesoros de la romana *Augusta Emerita*, que finalmente comenzaría en 1910, y que duraría hasta 1934.

José Menéndez-Pidal va a ser el arquitecto encargado de la conservación del conjunto monumental a partir de 1948, sus intervenciones son de gran relevancia en la configuración final de los más destacados monumentos. Posteriormente, Dionisio Hernández Gil le sucederá, en los años ochenta, con continuidad en los proyectos de mayor envergadura. Por último, ya en fechas más recientes, bajo la dirección de R. Mesa Hurtado y J. Martínez Vergel se finalizan grandes obras iniciadas con las primeras excavaciones y se inician las labores de adecuación y equipamiento para hacer los monumentos visitables.

En los años sesenta es cuando se da el definitivo empuje a la labor de protección e intervención conservadora, creándose en 1963 el Patronato de la Ciudad Monumental de Mérida. La situación en la que se encontraban los restos excavados, muy numerosos entonces, requería de una gestión y organización sistemática para preservarlos, además de iniciar una política de puesta en valor y difusión de los mismos. Gracias a la acción conjunta de Patronato,

Museo y la Dirección General de Bellas Artes, Mérida fue declarada Conjunto Histórico-Arqueológico en 1973, lo que condicionaría un cambio sustancial, con más medios y recursos para la investigación, la conservación y la difusión.

En 1993 la UNESCO incluye el Conjunto Histórico-Arqueológico de Mérida en la lista de sitios Patrimonio de la Humanidad. En 1996 el Patronato desaparece para dar paso al Consorcio de la Ciudad Monumental de Mérida, una entidad integrada por diversas instituciones públicas; la Junta de Extremadura, el Ministerio de Educación, Cultura y Deporte, la Diputación de Badajoz y el Ayuntamiento de Mérida, facilitando una gestión más eficaz y unificada, que junto con el Museo Nacional de Arte Romano (MNAR) y el Instituto de Arqueología (CSIC), se encargan actualmente de las labores de investigación, conservación, puesta en valor y difusión.

Por último, es interesante hacer mención al *Proyecto Mecenas*, una iniciativa del Consorcio de Mérida que permite la participación ciudadana en la financiación de determinados proyectos de conservación. Anualmente los socios votan que intervención financian con sus aportaciones. Desde 2003 se han realizado trabajos de conservación y puesta en valor como las del *Castellum Aquae*, en los Columbarios o las Termas de San Lázaro.

5.2 DESCRIPCIÓN DE LOS MONUMENTOS

5.2.1 Conjunto del Teatro romano

Fig. 5.2: Imagen de las Siete Sillas antes del inicio de las excavaciones (Imagen: www.consorcioimerida.org)

Fig. 5.1: Vista aérea del conjunto de Teatro romano de Mérida (Imagen: www.consorcioimerida.org)

El Teatro romano de Mérida es, sin duda, el edificio más emblemático de la ciudad y uno de los monumentos más representativos de la Hispania romana. El conjunto presenta tres áreas diferenciadas: el propio teatro, subdividido a su vez en graderío y escena, el peristilo,

zona ajardinada tras la escena, y la Casa Basílica o Casa del Teatro, adherida al recinto en época posterior (Figuras 5.2 y 5.3).

El graderío o cávea muestra la clásica tripartición concéntrica en *ima*, *media* y *summa cavea*, divididos a su vez en *cunei*, dispuestos radialmente. Para su construcción se empleó *opus caementicium* en el núcleo, revestido de sillares de granito (*opus quadratum*) tanto en las gradas como en el perímetro exterior, donde se trabajó con sillar almohadillado, dispuesto mayoritariamente a tizón¹⁴, aunque éstos se conservan únicamente a partir de la novena/décima hilada, dado el expolio sufrido en los siglos precedentes en la parte superior. Bajo el graderío se encuentra la *orchestra*, lugar destinado al coro, que conserva parte del enlosado de piedra caliza¹⁵ y del *balteus* original de mármol, un murete bajo que separaba las tres gradas de la *poedria*, donde se sentaban autoridades y patricios, del resto del graderío. El acceso a esta zona se hacía a través de los *aditus* laterales, especialmente relevantes por las inscripciones de dedicación del Teatro en los dinteles¹⁶.

La *scaenae* es el elemento más representativo del conjunto, y más concretamente la *scaenae frons* o frente escénico, en el cual se centra este trabajo, al haber sido objeto de la mayor parte de intervenciones de conservación y restauración. Pero también por la variedad de material pétreo que compone el alzado, en su mayor parte reconstruido, como veremos más adelante.

El alzado se estructura en un podio de 2,5 metros de altura, sobre el que se elevan dos cuerpos de columnas de orden corintio, y sobre cada una de ellas se disponen sendos entablamentos ricamente decorados en arquitrabe y cornisas. Consta de tres vanos de acceso al *pulpitum*, en el centro la *valva regia* divide la parte oriental de la occidental, cada una de ellas con sus accesos menores, *valva hospitalia*. En los intercolumnios existieron estatuas togadas y de divinidades clásicas¹⁷. El conjunto del frente escénico mide 7,5 metros de anchura, 63 metros de longitud y 17,5 de altura máxima (Figura 5.4).

¹⁴ Salvo en la sexta hilada que se disponen a soga.

¹⁵ Siempre se ha presentado como enlosado de mármol, si bien se trata de losas de piedra caliza. (Mota López, 2015).

¹⁶ AGRIPPA L.F. COS III TRIB. POT. III.

¹⁷ Las figuras que encontramos actualmente son reproducciones, mientras los restos de las originales se conservan en el MNAR.

Fig. 5.3 Planimetría descriptiva del recinto del Teatro romano, incluyendo peristilo y Casa Basílica o Casa del Teatro (Imagen: <http://www.urbipedia.org/>)

Fig. 5.4: Vista general del frente escénico desde la *media cavea*.

En los extremos laterales se encuentran dependencias utilizadas por los artistas, las denominadas *versurae*. La oriental, mejor conservada, parece tener una cronología posterior al resto del conjunto (Blasco *et ál.*, 1993).

Los materiales constructivos principales en el frente de escena son el granito y el mármol, encontrando también, aunque en menor medida, ladrillo¹⁸. El granito es un material excepcionalmente abundante en el entorno de Mérida, donde se han documentado numerosas canteras a una distancia no superior a 12 km (Pizzo, 2007). Una de las canteras más importantes es la del batolito de Proserpina que proporcionó grandes cantidades de granito porfídico (Mota López, 2015).

Los aparejos son mayoritariamente de *opus quadratum* con sillería de granito colocada a hueso sobre un núcleo de *opus caementicium* (Mateos Cruz, 2001) (con inclusiones de fragmentos de diorita), así como fragmentos en *opus testaceum* en la parte interna entre podio y cornisa. Para asegurar la estabilidad de los bloques era común el empleo de grapas (cuando se trata de unión de sillares de una misma hilada horizontal) y clavijas o espigas (cuando se trata de hiladas superpuestas) generalmente de hierro, bronce o plomo (Duran, 1990). Se han encontrado restos de estas grapas y de las mortajas aún visibles en el frente. Los metales se alteran especialmente durante la fase de enterramiento y posterior excavación por lo que apenas se han conservado algunos pocos de estos elementos de fijación (Figura 5.5), si han dejado huella las manchas de óxido documentadas en numerosos sillares y los restos de productos de corrosión metálica.

Fig. 5.5 Restos de mortajas y anclajes de hierro utilizados tanto para el emplacado de mármol como para la fijación de sillares de granito. En la imagen central se puede observar el daño que ocasiona la oxidación de estos elementos (fractura de los sillares de granito).

¹⁸ Anexo I: Mapa de materiales del frente de escena (Teatro romano de Mérida)

Como en el caso anterior la proximidad de zonas de explotación de mármol, y su gran calidad, condiciona su prominente uso. La provincia lusitana contaba con una de las zonas de mayor riqueza de mármol de toda la Península, conocida como la Ossa Morena, con numerosas canteras de gran calidad que incluso exportaban a otras regiones del Mediterráneo (Figura 5.6). Entre estas canteras destacan las del anticlinal de Estremoz (Fusco y Mañas, 2006).

Existen diversas tonalidades y tipologías, desde los tonos crema de los elementos ornamentales hasta los grises utilizados en las columnas de los dos órdenes del frente escénico, procedentes de diversas canteras de la provincia. Son mármoles de origen dolomítico de grano medio y fino (Mañas, 2009). Su gran calidad reside en su baja porosidad, gran resistencia y compactación, así como una notable homogeneidad mineralógica.

Fig. 5.6 Canteras de Lusitania (Imagen: Fusco, Mañas, 2009)

Tipos de mármol¹⁹:

1. Mármol blanco: procedente del anticlinal de Estremoz. Los tonos crema son los más utilizados para la ornamentación del frente, pudiéndose encontrar en arquitrabe y cornisas del entablamento así como capiteles y basas de ambas columnatas. Es una piedra muy compacta, homogénea (con pocas impurezas) y poco porosa.
2. Mármol gris: esta variedad aparece en la zona sur del anticlinal y se caracteriza por su tono gris con bandeados en tonos blancos, y viceversa. Las encontramos en los fustes de las columnas del frente escénico, así como en las placas de revestimiento que cubren el podio. La encontramos también revistiendo parte del plinto del segundo orden, pero estas se instalaron en las restauraciones de Menéndez-Pidal.
3. Mármol rosa: procedente de las canteras de Alconera (Mañas, 2009). Se trata realmente de una caliza con aspecto marmóreo (Mota López, 2015), de color rosado y violáceo con veteado blanco y gris. Hoy día se encuentra como revestimiento en el zócalo del frente escénico, conservándose la mayor parte de las placas de recorrido en planta

¹⁹ La procedencia de los mármoles utilizados en el frente de escena ha sido estudiada por I. Mañas (Mañas, 2012)

Esta combinación de tonalidades, además de embellecer el edificio, estaba pensada para resaltar los volúmenes del conjunto. El muro del fondo de escena estaría construido, según algunas teorías, con aparejo de ladrillo y revestimiento marmóreo.

Tras la escena encontramos el peristilo, una zona de esparcimiento ajardinada rodeada de pórticos columnados, en cuyo extremo norte, y en eje con la *valva regia*, se encuentra un pequeño espacio dedicado al culto imperial.

Por último, en el extremo oeste del peristilo se adosó en época bajoimperial (siglo II d. C, con una gran reforma en el siglo IV d. C) la denominada Casa Basílica o Casa del Teatro, una típica *domus* romana con habitaciones decoradas con pintura mural y mosaicos, destacando la del *tablinum*, que por su decoración, que representa figuras humanas a tamaño natural interpretadas como siervos, y remate en ábside, se asoció inicialmente con una iglesia (Figura 5.7). Estas habitaciones se organizan en torno a un atrio central, que conserva el pavimento de mosaico y el *impluvium*.

Fig. 5.7: *Tablinum* de la Casa Basílica

5.2.2 Casa del Mitreo

La Casa del Mitreo sigue el esquema clásico de la *domus* romana, estructurando las estancias en torno a tres patios centrales, atrio de ingreso, peristilo y *viridarium* (Figura 5.8). Tanto su extensión como su programa ornamental denotan la relevancia, y gusto helenístico, de sus propietarios dentro de la sociedad romana de la época.

Fig. 5.8: Plano de la Casa del Mitreo (Imagen : www.spanisharts.com)

Se conservan numerosos mosaicos, entre los que destaca por encima de todos el Mosaico Cosmológico junto al ingreso principal²⁰, y pinturas murales, con motivos decorativos variados, figurativas o naturalistas. Se han documentado diferentes reformas, en las cuales se renovaría el programa decorativo acorde con los cambios de moda de la época, superponiendo nuevos recubrimientos de pintura mural sobre los antiguos (Figura 5.9).

²⁰ Un espacio posiblemente destinado a la vida pública del patricio, donde recibiría audiencia, y por lo tanto, donde demostrar su poder y riqueza.

Fig. 5.9: Recubrimientos superpuestos de pintura mural en las habitaciones 12 y 13 de la Casa del Mitreo.

La arquitectura doméstica emeritense se caracteriza por el uso de ladrillo para el alzado de los muros, sobre zócalo de mampostería, que se reforzaría en esquinas con grandes sillares de granito, también utilizado en los umbrales de acceso a las habitaciones y en las columnas del atrio y peristilo. Estas últimas, de estilo dórico toscano, irían estucadas para crear la característica forma de acanaladuras en el fuste. Se ha documentado el uso de diferentes técnicas para los revestimientos decorativos, en la Figura 5.10 se describen las diferentes estratigrafías que podemos encontrar actualmente en la casa, incluyendo las intervenciones de restauración.

Fig. 5.10: Estratigrafía de las pinturas murales en Casa del Mitreo. 1: Capa pictórica (*intonaco*); 2: Mortero de preparación (*arriccio*); 3: Muro; 4: Capa de preparación de arcilla; 5: Capa de preparación de arcilla con fragmentos cerámicos; 6: Capa de preparación con mortero de cal; 7: Soporte de cemento (restauración) (Fuente: Cordero Cordero y Altieri Sánchez, 1989).

La naturaleza de los pigmentos fue analizada en la Universidad de Cádiz por M.C. Edreira, concluyendo el uso de pigmentos de gran calidad y elevado coste (prueba del elevado estatus de sus propietarios), aplicados mediante la técnica del fresco, basados mayoritariamente en óxidos de hierro y cinabrio para rojos y ocre, y azul egipcio y malaquita para los azules y verdes (Edreira *et al.*, 2003). Entre los diferentes paneles destacan los situados en la denominada “habitación de las pinturas”, donde se conservan en muy buen estado todos los paneles del perímetro, con decoración en rojo y azul enmarcando grandes candelabros.

Los mosaicos están elaborados con teselas de piedra caliza para las carnaciones, blancos y negros, y de superficie vidriada para los motivos polícromos. La mayoría contienen diseños geométricos sencillos, a excepción del mencionado Mosaico Cosmológico, en el que se simboliza la concepción del mundo y de las fuerzas de la naturaleza que lo gobiernan representadas por figuras humanas, y el emblema de cupido.

Ambos casos de estudio nos permiten tratar con diferentes materiales (granito y mármol por un lado, pintura mural, por otro, y diferentes morteros de restauración), diversos productos o tratamientos de restauración y metodologías de intervención, y su evolución en el tiempo, así como un contexto variado de exposición a los agentes de degradación. El caso de la Casa del Mitreo es especialmente interesante en lo relativo a la aplicación de diferentes productos de restauración y la superposición de estos sobre la superficie del material, particularmente de la pintura mural. Además, ambos conjuntos se encuentran entre los más emblemáticos de la ciudad.

CAPÍTULO II

METODOLOGÍA, MATERIALES Y TÉCNICAS INSTRUMENTALES

6. PLAN DE TRABAJO

El planteamiento general de trabajo ha supuesto la consecución de las siguientes fases (Figura 6.1):

Fig. 6.1: Diagrama explicativo del proceso metodológico seguido.

6.1 DOCUMENTACIÓN

Los trabajos preliminares de documentación se centran en recopilar información de interés relacionada a los casos de estudios seleccionados, Teatro romano y Casa del Mitreo: su historia, características de los materiales compositivos, revisión de las intervenciones ejecutadas sobre ambos conjuntos, etc. Esta información nos permite tener un conocimiento exhaustivo de los bienes sobre los que se actúa, y es imprescindible para realizar un planteamiento de trabajo razonado y condiciona la consecución de las siguientes fases de estudio.

En cuanto al origen de las fuentes consultadas, se pueden agrupar en varios grupos, documentales, fotográficas y planimétricas, procedentes de diversos archivos²¹:

- Archivo General del Instituto de Patrimonio Cultural de España (IPCE): incluyen informes, memorias y documentación gráfica y fotográfica de los trabajos realizados desde 1961, tanto en Teatro como Casa del Mitreo.
- Archivo General de la Administración (AGA): amplía el catálogo de documentos encontrados en el IPCE, sobre todo relativos a actuaciones arqueológicas.
- Archivo del Consorcio de la Ciudad Monumental de Mérida: proyectos y memorias de ejecución reciente.
- Museo Nacional de Arte Romano de Mérida (MNAR): disponibilidad de documentación relativa a actuaciones de restauración realizadas por los alumnos de los cursos de verano organizados conjuntamente por MNAR y Consorcio de Mérida. Se trata de anotaciones en cuadernos de trabajo y fichas de intervenciones puntuales realizadas principalmente sobre pintura mural.
- Publicaciones en revistas y monografías: la bibliografía relativa a ambos casos de estudio es abundante, sobre todo en el caso del Teatro y en lo referente a actuaciones y estudios arqueológicos, también en cuanto a la historia de la investigación y las referencias gráficas y escritas existentes desde los siglos XII a XX. Cabe destacar dos tesis doctorales centradas en el Teatro de Mérida, la de Antonio Pizzo (Pizzo, 2010) y M^a Isabel Mota López (Mota López, 2015).
- Instituto de Arqueología de Mérida (CSIC): Documentación gráfica, planimetría principalmente, relacionada con el Proyecto ATHENA, desarrollado por miembros

²¹ Ver Anexo III: *Fuentes documentales, fotográficas y planimétricas*.

del IAM, y publicado en la monografía *La documentazione dei teatri antichi del Mediterraneo. Le attività del Progetto ATHENA a Mérida* (Bianchini, 2013).

- Parte de la información adquirida ha sido transmitida de viva voz por el personal tanto del Consorcio de Mérida, como del Museo Nacional de Arte Romano.

Toda la información recopilada se ha ido registrando en fichas sistematizadas dentro de una base de datos creada con el programa Filemaker® (Figura 6.2). Esta información se ha volcado, posteriormente, en planimetrías y alzados para la realización de mapas de materiales, intervenciones y mapa de alteraciones.

Fig. 6.2: Base de datos creada para el registro de la información obtenida en la fase de documentación. En las fichas se muestran datos relativos a las intervenciones de restauración y la documentación gráfica generada.

6.2 PROCESO DE SELECCIÓN

6.2.1 Materiales

6.2.1.1 Criterios de selección

Se han seleccionado diferentes materiales, todos ellos dentro de la clasificación de material poroso inorgánico, distinguiendo entre material pétreo natural (mármol y granito) y artificial (mortero y pintura mural). La selección de materiales se realiza en base a unos criterios previamente definidos:

- En función de los materiales compositivos y su relevancia dentro del conjunto arqueológico
- En función de los materiales tratados en intervenciones de restauración documentadas
- En función del estado de conservación
- En función de la disponibilidad de muestras para analizar tanto *in situ* como en laboratorio

Los principales materiales que componen cada conjunto se describen en el punto 8.1, aquellos en los que se centrará este trabajo se especifican en la Tabla 6.1:

Conjunto arqueológico	Área	Materiales
Teatro romano	Frente escénico	Granito
		Mármol blanco
		Mármol gris
		Mármol rosa
		Mortero restauración
	Casa Basílica	Mortero restauración
Casa del Mitreo	Sectores A, B, C y D	Pintura mural
		Pintura mural
		Mortero restauración

Tabla 6.1: Selección de materiales para cada caso de estudio.

6.2.1.2 Toma de muestras

El muestreo ha dependido de la disponibilidad de materiales en relación con los criterios de selección. Así, en el caso de mármoles y granito del conjunto del Teatro se ha podido disponer de material original excavado en diferentes campañas, bloques y fragmentos nunca repuestos en el frente escénico, y acumulados en un área del extremo noroeste del recinto (Figura 6.3). Se han podido recoger pequeños bloques de mármol (blanco, gris y rosa) y granito, con las mismas características que los documentados en el frente. También en los almacenes del MNAR de Mérida se ha podido acceder a algunos fragmentos de mármol blanco procedente del Teatro.

Además de estos bloques, de los que se obtendrán las probetas para la fase experimental en laboratorio, se han muestreado otros fragmentos de pequeñas dimensiones, tanto en el frente de escena del Teatro como en la Casa del Mitreo, aprovechando lascas desprendidas, zonas pulverulentas o fragmentos separados del material original (Figuras 6.4 y 6.5). Estas muestras han servido para la caracterización de materiales, principalmente de morteros y eflorescencias salinas, así como para la detección de antiguos tratamientos, sobre muestras de mármol banco del frente escénico.

En la Casa del Mitreo la disponibilidad de muestras de pintura mural ha estado más limitada. Se ha dispuesto de algunos fragmentos de pintura mural que, por su estado de conservación, sin agarre al soporte, se han podido utilizar como muestras en la fase experimental, limitando así el muestreo en este caso a fragmentos desprendidos (Figura 6.5). Además, se conservan otros fragmentos de pinturas murales de la Casa del Mitreo en el MNAR de Mérida, sobre los cuales se han podido también realizar ensayos para la evaluación de tratamientos..

En general, la toma de muestras de morteros de restauración, así como la de eflorescencias salinas, no ha supuesto complicación, encontrando en todos los casos fragmentos desprendidos o pulverulentos.

Fig. 6.3: Recogida de muestras en la zona de almacenamiento de piezas procedentes de las primeras excavaciones arqueológicas realizadas en el Teatro, de donde se han tomado muestras para la fase experimental desarrollada en el LPF-IGEO

Fig. 6.4: Recogida de muestras en el frente de escena del Teatro. Muestras de morteros de restauración (azul), muestras de mármol blanco y gris con y sin tratamientos antiguos (rojo) y muestras de eflorescencias salinas (verde).

MCM 23

MCM 24

MCM 25

Fig. 6.5: Toma de muestras en la Casa del Mitreo a partir de fragmentos de pintura mural desprendidos, y muestras de diferentes morteros de restauración.

Se han recogido un total de 30 muestras en bloque (Figura 6.6), de entre las cuales se han seleccionado aquellas más aptas para la fase experimental, según los criterios definidos. Se requiere que las muestras sean del mismo material para los dos bloques de trabajo -laboratorio e *in situ*- y con un estado de degradación similar al documentado *in situ* para cada caso. A partir de las muestras recogidas se han obtenido las probetas necesarias para la ejecución de ensayos sistematizados en laboratorio, basándonos, en la medida de lo posible, en la normativa estandarizada (principalmente la desarrollada por el Comité Europeo de Normalización) y recomendaciones más frecuentemente utilizados en patrimonio cultural. Dicha normativa es muy laxa en cuanto al proceso de toma de muestras procedentes del patrimonio cultural, dada su limitación, y por lo tanto flexible en cuanto a las medidas de las probetas. En cualquier caso, se ha realizado el mínimo muestreo y de las mínimas dimensiones posibles para obtener resultados válidos y representativos del conjunto.

El número de probetas cúbicas destinadas a la evaluación de tratamientos en la fase experimental es el siguiente: 8 probetas de granito, 4 probetas de mármol gris, 4 probetas de mármol rosa y 12 probetas de mármol blanco, sumando un total de 28 probetas de piedra natural procedente del frente escénico. A esto habría que añadir otras 16 probetas específicamente diseñadas para ensayos concretos, DRX (6) y determinación del ángulo de contacto estático (10). En la Casa del Mitreo se ha contado con un total de 3 muestras de pintura mural (Tabla 6.2).

Conjunto	Material	Muestra	Probetas	Medidas	Nº muestras
Teatro	Granito	MTG16	MTG16-1/-2/-3/-4/-5/-6/-7/-8/-14*/-15*(2)	≈5x5x5 cm.	11
	Mármol gris	MTM4	MTM4-1/-2/-3/-4/-10*/-12*/-13*	≈5x5x5 cm.	7
	Mármol rosa	MTM18	MTM18-1/-3/-5/-6/-10*(2)	≈5x5x5 cm.	6
		MTM5	MTM5-2*	-	1
	Mármol blanco	MTM27	MTM27-1/-2/-3/-4/-6*/-8*	≈4x4x4cm.	6
		MTM29	MTM29-1/-2/-3/-4/-5*/-7*	≈4x4x4cm.	6
		MTM19	MTM19-19*	-	1
		MTM30	MTM30-1/-2/-3/-4/-6*/-8*	≈4x4x4cm.	6
Casa del Mitreo	Pintura mural	MCM23		≈3x2,5x1,7cm.	1
		MCM24		≈5x5,5x0,4cm.	1
		MCM25		≈9,8x8,3x2cm.	1
Nº TOTAL DE MUESTRAS					47

Tabla 6.2: Relación de muestras recogidas en Teatro y Casa del Mitreo para la fase experimental, material, nomenclatura, medidas y número de muestra tomadas. El símbolo (*) señala muestras de tamaño menor, irregular o en lascas para ensayos de DRX y ACE.

Finalmente, el número de muestras destinadas a ensayos destructivos de caracterización y detección de tratamientos asciende a 24: 5 muestras de eflorescencias salinas del frente de escena, 5 muestras de mármol blanco y gris también del frente, y 14 muestras de mortero de restauración entre ambos conjuntos (Tabla 6.3).

Conjunto	Material	Muestras	Nº muestras
Teatro	Sales	MSales1/ MSales2/ MSales3/ MSales4/MSales5	5
	Mármol	MFEa2col15-1/ MFEa2col15-2/ MFEa2col15-3/ MFEa2col15-4/MFEa2col15- 5	5
	Mortero restauración	MortFE-10/ MortFE-11/ MortFE-12/MortFE- 13/ MortFE-14	5
Casa del Mitreo	Mortero restauración	MortCM-1/ MortCM-2/ MortCM-3/ MortCM-4/ MortCM-5/ MortCM-6/ MortCM-7/ MortCM-8/MortCM-9	9
Nº total de muestras para análisis de caracterización y detección de antiguos tratamientos			24

Tabla 6.3: Relación de muestras recogidas en Teatro y Casa del Mitreo para el análisis composicional y detección de antiguos tratamientos: material, nomenclatura y número de muestra tomadas.

a.

b.

Fig. 6.6: Muestras recogidas en Mérida y probetas resultantes, en orden descendiente, a. pintura mural (MCM23, 24 Y 25), b. granito (MTG16), c. mármol gris (MTM4), d. mármol rosa (MTM18) y mármol blanco (e. MTM27, f. MTM 29, g. MTM30).

Se ha dado una nomenclatura nueva a las zonas de nuevos tratamientos y probetas analizadas en laboratorio: MTM (Mérida Teatro Mármol) para mármol (que incluye la caliza rosada), MTG (Mérida Teatro Granito) para el granito, MCM (Mérida Casa Mitreo) para la pintura mural.

6.2.2 Selección de tratamientos

La fase experimental se ha centrado en la evaluación de tratamientos consolidantes y protectores, más concretamente hidrofugantes. Su uso ha estado, y está, muy extendido en el ámbito arqueológico y arquitectónico, principalmente los primeros. Entre ellos, algunos de los productos más utilizados para material pétreo son el silicato de etilo y los siloxanos, así como las resinas acrílicas para el caso específico de la pintura mural. Además de estos productos, considerados tradicionales, se ha querido añadir un tratamiento experimental basado en nanotecnología, con el fin de aportar nuevos conocimientos en relación a tratamientos de nueva generación, además de opciones, alternativas a las tradicionales, para la conservación de ambos conjuntos monumentales, facilitando la labor de las instituciones encargadas, tanto Consorcio de Mérida como del MNAR. Para ello se ha contado con la colaboración del grupo de investigación Nanomateriales TEP-243, de la Universidad de Cádiz (Departamento de Química-Física, Facultad de Ciencias). Dicho grupo desarrolla nuevos productos de restauración con doble capacidad consolidante e hidrofugante, mediante la síntesis de tipo tamiz molecular de nanomateriales (Mosquera, 2013).

La selección de los tratamientos a evaluar está supeditada a la documentación ya que es necesario conocer los productos, la fecha de aplicación y su localización para trabajar con aplicaciones antiguas y nuevas, tanto *in situ* como en laboratorio.

Los criterios de selección se resumen a continuación (Figura 6.7):

Fig. 6.7: Criterios de selección de tratamientos para la fase experimental.

Los tratamientos seleccionados²², en base a estos criterios, son los siguientes (Tabla 6.4):

Tratamiento/función	Composición	Nombre comercial	Abreviatura
Consolidante	Silicato de etilo	Estel [®] 1000	S
Protección hidrofugante	metil polisiloxano	Tegosivin [®] HL-100	H
Consolidante + Hidrofugante	Silicato de etilo + Siloxano (nanopartículas)	UCAT-10P [®]	N
Consolidante/Fijador de la policromía	Resina acrílica	Paraloid [®] B72	PB72
		Acril [®] 33	ACR

Tabla 6.4: Productos de restauración seleccionados para su evaluación en la fase experimental donde se especifica su función, composición, nombre comercial y abreviatura utilizada en esta tesis.

Se analizará cada producto individualmente, pero también la acción conjunta del doble tratamiento con Estel[®] 1000 y Tegosivin[®] HL-100, identificado mediante la sigla SH.

Tanto a las probetas de piedra natural como a las de pintura mural se les han aplicado dos manos cada producto de restauración²³, por el método de impregnación con brocha o pincel. En el caso de la piedra natural se comprueba que se alcanza la saturación del material con la segunda mano (cuando el producto no se absorbe y la superficie se mantiene húmeda durante

²² Fichas técnicas de los productos en Anexo IV

²³ Diversos estudios demuestran que la cantidad de producto absorbida por el material tras la segunda mano es insignificante (Ferreira Pinto *et al.*, 2008; Franzoni *et al.*, 2015).

varios minutos). En el caso de la pintura mural, solo el fragmento tratado con Paraloid® B72 no presenta saturación tras la segunda mano, pero se ha mantenido el número de aplicaciones por ser el método más utilizado en las intervenciones documentadas para nuestro caso de estudio.

El Paraloid® B72 ha sido previamente diluido al 3% en acetona, el Acril® 33 en emulsión acuosa (agua desmineralizada) al 20% y el Tegosivin® HL-100 en etanol al 50%²⁴. Tanto el Estel® 1000 como el UCAT-10P®, se distribuyen listos para su aplicación directa, el primero viene diluido en White Spirit (75% soluto, 25% solvente), el segundo carece de disolvente en la fórmula.

Tras la aplicación de los productos las probetas se dejan secar a temperatura ambiente (20±5°C, 50% HR) durante un mes.

6.2.3 Selección de áreas de actuación

Se va a trabajar tanto en zonas de intervenciones pasadas, como en zonas de reciente intervención (tratamientos aplicados *ad hoc*), como se explica a continuación en el punto 6.3. La evaluación de tratamientos de restauración aplicados en el pasado se realizará en base a la información registrada relativa a la localización de intervenciones, pero también a la observación *in situ* del estado de conservación de las áreas seleccionadas, buscando aquellas en las que, en la medida de lo posible, se pueda reconocer cierto estado diferencial de conservación entre las diferentes zonas a comparar.

Para la selección de áreas de aplicación de nuevos tratamientos se debe tener en cuenta diferentes factores:

- La inclusión de todos los materiales seleccionados.
- La accesibilidad a las zonas, tanto para la aplicación, como las posteriores fases de medición con diferentes técnicas y equipo de análisis. Esto excluye varias zonas en el caso del frente escénico, como los cuerpos superiores, ya que solo son accesibles en momentos puntuales o mediante la utilización de estructuras auxiliares (andamios o grúas).
- El estado de conservación de los materiales seleccionados. La aplicación de tratamientos debe tener sentido, es decir, se aplicará en zonas disgregadas o

²⁴ Estas proporciones se corresponden con las documentadas en la mayor parte de las intervenciones.

afectadas por exfoliación, para poder evaluar la efectividad de los tratamientos tras su aplicación.

- Zonas discretas, poco visibles a los visitantes.

En el frente escénico se ha mantenido la división y nomenclatura de los elementos dada por Agora S.L, sin embargo en la Casa del Mitreo se modificó en parte la numeración dada por el MNAR a las habitaciones y sectores que dividen la planta de la *domus*, con el fin de incluir algunas zonas no comprendidas en la utilizada anteriormente (Anexo II: *Sectores del frente escénico y Casa del Mitreo*).

Las áreas de actuación seleccionadas, materiales, localización y nomenclatura se detallan en la Tabla 6.5. En los ANEXOS V y VI se adjunta documentación gráfica descriptiva de dichas áreas.

Conjunto	Material	Localización	Abreviatura
Teatro	Granito	B.III.3	T1
		B.II.3	T2
	Mármol gris	B.I.3	T3
		A.II.3	T10
	Mármol blanco	B.I.3	T4
		A.II.3	T8
	Mármol rosa	B.I.3	T5/T6
		A.II.3	T9
	Casa del Mitreo	Pintura mural	<i>Tablinum</i>
B.3.c			T12/T13
D.19.a			T14

Tabla 6.5: Áreas seleccionadas para la aplicación de nuevos tratamientos y su evaluación en la fase experimental.

6.3 METODOLOGÍA GENERAL DE LA FASE EXPERIMENTAL

La organización del plan de trabajo se ha basado, por un lado en la información recopilada en la fase de documentación, por otro en la disponibilidad de recursos. La planificación de la fase experimental se ha diseñado a partir de dos bloques de trabajo:

- ✿ **In situ:** El análisis y evaluación de las intervenciones de restauración en su contexto original es uno de los puntos principales de este trabajo. Este bloque se subdivide, a su vez, en dos tipos de intervenciones, se analizarán, por un lado, las intervenciones antiguas²⁵ (AT), por otro, intervenciones realizadas *ad hoc* en zonas seleccionadas de ambos casos de estudio, en las que se aplicarán diversos tratamientos (NT). El fin es comparar los efectos derivados de dichos tratamientos tanto en intervenciones pasadas como recientes (Figura 6.9).
- ✿ **Laboratorio**²⁶: Los ensayos en laboratorio permiten complementar y comparar resultados, con los realizados *in situ*, sorteando algunas de las limitaciones propias del bloque anterior, y ampliando el abanico de técnicas analíticas disponibles. Para ello se ha recurrido a la toma de muestras de materiales originales, lo que nos permite la evaluación y análisis de antiguas y nuevas intervenciones, de tratamientos aplicados sobre las muestras recogidas *in situ*. Además, las probetas tratadas en el laboratorio nos permiten analizar tanto las caras superficiales del material, degradadas en condiciones reales, como las caras internas, inalterada, mediante el corte del bloque original (Figura 6.10).

En ambos bloques, el estudio se basa en el análisis comparativo entre material tratado (T) y material no tratado (ST), así como distinguiendo entre áreas tratadas con diversos tratamientos. En el caso de los nuevos tratamientos aplicados *ad hoc* se ha podido realizar la comparativa de análisis pre-tratamiento (PRE-T) y post-tratamiento (POST-T). Para ello se ha planteado un protocolo de mediciones y ensayos, adaptados a cada bloque, que permita la repetición periódica de los mismos, con el fin de hacer un seguimiento de la evolución de cada tratamiento en cada material y bloque. La periodicidad de las mediciones se ha adaptado a las circunstancias de cada caso, intentando contar en todo caso con un bloque de ensayos inicial, medio y final (Tabla 6.6)²⁷. Las probetas tratadas en laboratorio, una vez finalizado el primer

²⁵ Cualquier intervención documentada realizada con anterioridad al inicio de esta tesis doctoral, es decir, entre 1910 y enero de 2012.

²⁶ La mayoría de los ensayos de este bloque se han realizado en el Laboratorio de Petrofísica del Instituto de Geociencias (LPF-IGEO).

²⁷ En el Anexo VII: *Cronograma de ensayos*, se detalla con precisión el desarrollo de los ensayos y su periodicidad.

ciclo de ensayos POST-T(I), fueron instaladas *in situ* para exponerlas a los agentes de degradación de su contexto original, y así poder evaluar su evolución en circunstancias homogéneas a las que se dan *in situ*. Con ello se pretende analizar la evolución del material tratado evitando los ensayos de envejecimiento artificial acelerado²⁸, si bien esto limita el tiempo de exposición a un máximo de dos años en el caso de NT²⁹. En este sentido será especialmente interesante comparar los resultados con los obtenidos en el bloque AT a la hora de analizar efectos de durabilidad de los materiales.

BLOQUE	Intervención	Análisis comparativo	Periodicidad ensayos
<i>In situ</i>	AT	T/ST y (S)/(SH)	1 único ciclo de ensayos
	NT	PRE-T/POST-T(I)/(II)/(III)	PRE-T → -1 mes
			POST-T(I) → +2 meses
			POST-T(II) → +9 meses
			POST-T(III) → +15 meses
Laboratorio	NT	PRE-T/POST-T(I)/(II)	PRE-T → -1/5 meses
			POST-T(I)/(II*) → +1/15 meses
			POST-T(II)/(III*) → +26 meses

Tabla 6.6: Esquema representativo del plan de trabajo organizado en bloques, tipo de intervención, análisis comparativo y periodicidad de los ensayos realizados. El asterisco (*) señala los bloques de ensayos realizados sobre pintura mural, que han contado con un bloque más en comparación con la piedra natural.

La metodología utilizada para las mediciones con las diferentes técnicas se ha debido adaptar a diferentes factores de espacio, tiempo y oportunidad, presentados en cada momento. Consecuentemente, podemos describir una metodología general de medición *in situ* o laboratorio, si bien con cada ensayo y bloque de trabajo se describirán los detalles particulares del método utilizado.

En laboratorio, como norma general, se han tomado medidas de todas las probetas en todas sus caras, de la forma que se presenta en la Figura 6.8.

²⁸ Como se menciona en el punto relativo al estado del arte en esta cuestión existen numerosos estudios que analizan la durabilidad de los tratamientos a partir de ensayos de envejecimiento artificial acelerado, y muy pocos que lo desarrollen en condiciones naturales y en su contexto original.

²⁹ Durante el tiempo de exposición las probetas se situaron en una zona restringida y en altura sobre las estructuras del graderío superior del Teatro romano. Tras varios meses expuestas, algunas de las probetas, atadas con bridas a mallas plásticas, desaparecieron, en concreto las probetas MTM30-2, MTM30-3, MTG16-2 Y MTG16-8. Por este motivo, en estas probetas no se ha podido realizar el protocolo de ensayos POST-T(II).

En las probetas cúbicas, a cada una de sus 6 caras, se le ha dado una nomenclatura con letras: A, B, C, D, E y F, quedando señalado en todos los ensayos en qué cara de la probeta se realiza cada medida (siguiendo el orden indicado en la Figura 6.8). Cuando se trata de ensayos puntuales, donde las mediciones se localizan en puntos de la superficie, se han realizado 5 puntos por cara tratando de que las medidas abarquen prácticamente toda la superficie.

En la mayoría de ensayos se han tomado 5 medidas por cada una de las 6 caras, por lo tanto un total de 30 medidas por probeta. En todos los ensayos se han tomado medidas, como mínimo, de las caras internas (del núcleo de piedra sana, inalterada) y externas (expuestas y alteradas) ya que los resultados pueden variar, lo que nos permite comparar los diferentes efectos en una u otra zona.

Fig. 6.8: Dibujo esquemático de los puntos de medición en las probetas de mármol y granito.

Cuando los ensayos se realizan *in situ* las medidas, en la práctica totalidad de los casos, solo se pueden realizar en las caras expuestas de cada elemento, y por lo tanto no podemos comparar con el núcleo de piedra sana. *In situ* se han realizado, como norma general, entre 20 (PRE-T) y 10 (POST-T) mediciones por zona (T) y área de tratamiento (S, H, SH y N), con un total de 80 medidas PRE-T y 40 POST-T por cada zona (T).

Fig. 6.9: Esquema representativo del desarrollo metodológico correspondiente al bloque de trabajo *In situ*

Fig. 6.10: Esquema representativo del desarrollo metodológico correspondiente al bloque de trabajo Laboratorio

7. TÉCNICAS INSTRUMENTALES Y MÉTODOS DE ENSAYO

En este capítulo se describen las técnicas de las que se ha servido este proyecto en la fase experimental para cumplir con los objetivos descritos anteriormente. Se ha privilegiado el uso de técnicas portátiles no destructivas, sin embargo en algunos casos se hace necesaria la utilización de equipos fijos y/o técnicas mínima o moderadamente destructivas (MDT) para completar, complementar o verificar la información.

Se ha empleado un gran número de técnicas³⁰ (Tabla 7.1) con el objetivo de analizar, desde el mayor número de ángulos posibles, cuales son los cambios que se producen en el material tras la aplicación de ciertos tratamientos consolidantes e hidrofugantes. Pero también con la intención de poder integrar e interrelacionar los resultados, para tratar de entender cómo influyen entre sí diversos factores y variables que intervienen en los procesos desencadenados. Además, la variedad de técnicas disponibles, nos permitirá también comparar su eficacia, pudiendo determinar cuál, o cuales (combinación de técnicas), es la más idónea con respecto al objetivo perseguido. La mayor parte de las técnicas utilizadas se han clasificado en dos grandes grupos, según la finalidad:

- a. Técnicas de análisis químico: empleadas principalmente para la detección de tratamientos, y con ello analizar su durabilidad o permanencia. A su vez han permitido la caracterización de materiales y el estudio de diagnóstico.
- b. Técnicas de análisis de las propiedades petrofísicas de los materiales: dichas propiedades condicionan la durabilidad y alterabilidad del material pétreo, y por lo tanto su análisis inicial y el estudio de los cambios derivados de la aplicación de los tratamientos de restauración es parte fundamental de este proyecto. Este grupo se puede subdividir, a su vez, en tres subgrupos:
 - Técnicas para el análisis de las características superficiales del material
 - Técnicas para el análisis de las propiedades físico-mecánicas
 - Técnicas para el análisis de las propiedades hídricas del material

Para cada una de las técnicas presentadas a continuación se realizará una breve introducción general sobre los fundamentos teóricos de la misma y su aplicabilidad en patrimonio cultural y, específicamente, en esta tesis, así como una descripción del equipo utilizado y de los parámetros de medición seleccionados. Por último, se detallará la metodología específica

³⁰ En el Anexo VIII se especifican los parámetros de medición seleccionados para cada una de las técnicas descritas.

utilizada en cada estudio. En el punto anterior se ha descrito la metodología general de actuación, pero se hace preciso determinar algunas peculiaridades de cada ensayo, ya que dicha metodología puede variar en cada caso para adaptarse a la casuística particular de cada proceso analítico.

La procedencia de las técnicas y equipos es variada, la gran mayoría pertenecen al Laboratorio de Petrofísica del IGEO, o grupos colaboradores, siendo gran parte de ellos equipos portátiles y no destructivos, utilizados tanto *in situ* como en laboratorio. Otros equipos, en concreto FRX, LIBS y RMN proceden del Laboratorio de Física y Tecnología Relativa-UniNetLab de la Universidad de Palermo (UNIPA), disponibles gracias a una estancia de investigación realizada entre los meses de septiembre y diciembre de 2013. Por último, es preciso destacar, dentro del grupo de técnicas de análisis químico, las aportadas por el Centro SMAArt de la Universidad de Perugia gracias a la concesión del proyecto *Effects of conservation and restoration treatments on porous inorganic materials from archaeological sites. Case study: Mérida ("ECTMerida")* dentro del programa europeo CHARISMA-MOLAB TRANSNATIONAL ACCESS (Programa Marco 7). Este proyecto nos permitió acceder a equipos portátiles de tecnología avanzada, y con expertos operadores, para la realización de análisis *in situ*.

Algunos ensayos se han realizado siguiendo normativa estandarizada (UNE-EN, CEN-TC), otros con algunos cambios respecto a dicha normativa, se han adaptado a las necesidades específicas de este proyecto, y en otros casos, se han seguido los procedimientos normalizados de trabajo PNTs del LPF del IGEO, laboratorio cuyo sistema de gestión de la calidad está certificado según la norma UNE-EN ISO³¹ 9001:2008.

³¹ International Standards Organization

Técnica/Ensayo	Tipo de análisis	TND/TD	Portátil	Aplicación	Equipo
FRX	Químico-elemental	TND	Si	- Caracterización de la superficie de los materiales - Detección de tratamientos	XRF instrument-Bruker AXS, mod. ARTAX 400 (UniNetLab-UNIPA)
		TD	No	- Caracterización de materiales	XRF Elio spectrophotometer (MOLAB)
LIBS	Químico-elemental	MDT ³²	No	- Caracterización de materiales - Detección de tratamientos en superficie y en capas internas	MOBILE Dual-pulse Instruments (MODI)-Marwan Technolgy (UniNetLab-UNIPA)
MIR	Químico-compuestos orgánicos	TND	Si	- Caracterización de la superficie de materiales - Detección de tratamientos	MIR Portable Alpha-R spectrometer-Bruker (MOLAB)
DRX	Mineralógico-compuestos cristalinos	TND	Si	- Caracterización mineralógica de material pétreo natural y artificial	(XRD-XRF), InXituDUETTO, Inc. (MOLAB)
		TD	No	- Caracterización de productos de alteración (eflorescencias salinas)	Difractómetro PANanalytical X'PERT POWDER (IGEO)
Cromatografía iónica (HLPC)	Químico-iones	TD	No	- Presencia de sales solubles en materiales pétreos naturales y artificiales	Cromatógrafo 761 Compact IC – Metrohm (LPF-IGEO)
SEM ³³ -EDX	Observación a nivel micro-nanométrico Químico-elemental	TD	No	- Caracterización de materiales y productos de alteración - Detección de tratamientos	JEOL JSM-6400, (EDX) OXFORD-LINK PENTAFET (CNME)

³² Se puede considerar mínimamente destructiva (MDT) al haber un efecto de ablación laser.

³³ MEB (Microscopía Electrónica de Barrido) o SEM por sus siglas en inglés *Scanning Electron Microscopy*; EDX, microanálisis por dispersión de energías de rayos-X

Espectrofotometría	Propiedades petrofísicas-superficiales: Parámetros cromáticos	TND	Si	<ul style="list-style-type: none"> - Caracterización de materiales y diagnosis - Determinación de cambios cromáticos 	Espectrofotómetro CM 700d – Minolta (LPF-IGEO)
Rugosimetría óptica	Propiedades petrofísicas-superficiales: Rugosidad	TND	Si	<ul style="list-style-type: none"> - Caracterización de materiales y diagnosis - Determinación de cambios en la rugosidad superficial 	Rugosímetro óptico TRACEIT–Innowep (LPF-IGEO)
Esclerometría	Propiedades petrofísicas-superficiales: Dureza	TND	Si	<ul style="list-style-type: none"> - Caracterización de materiales y diagnosis - Determinación de cambios en la dureza superficial - Evaluación de la eficacia de tratamientos consolidantes 	Microdurómetro Leeb de rebote Equotip 3D Proceq (LPF-IGEO)
Velocidad de propagación de ultrasonidos (VPU)	Propiedades petrofísicas-cohesión interna	TND	Si	<ul style="list-style-type: none"> - Caracterización de materiales y diagnosis - Determinación de cambios por la aplicación de tratamientos - Evaluación de la eficacia de tratamientos consolidantes 	Pundit CNS Electronics (LPF-IGEO)
Termografía infrarroja (TIR)	Propiedades petrofísicas-superficiales: temperatura superficial	TND	Si	<ul style="list-style-type: none"> - Caracterización de materiales y diagnosis - Determinación de cambios en el comportamiento térmico de la superficie del material 	Cámara de infrarrojos Thermacam B4 FlirSystems (LPF-IGEO)
Resonancia magnética nuclear (relaxometría) (RMN)	Propiedades petrofísicas -hídricas: distribución del agua en el sistema poroso	TND	No	<ul style="list-style-type: none"> - Caracterización de materiales - Determinación de cambios por la aplicación de tratamientos 	Relaxómetro mq-ProFiler, BrukerBiospin (UniNetLab-Palermo)
Ángulo de contacto estático (ACE)	Propiedades petrofísicas -hídricas: hidrorrepelencia	TND	No	<ul style="list-style-type: none"> - Caracterización de materiales - Determinación de cambios de hidrorrepelencia por la aplicación de tratamientos - Evaluación de la eficacia de tratamientos 	Phoenix 300 Seo (Surface Electro Optics) (LPF-IGEO)

				hidrofugantes	
Ensayo de capilaridad	Propiedades petrofísicas – hídricas: coeficiente de capilaridad	TND	No	<ul style="list-style-type: none"> - Caracterización de materiales - Determinación de cambios en la capacidad de absorción de agua capilar - Evaluación de la eficacia de tratamientos hidrofugantes 	-
Ensayo de saturación de agua al vacío	Propiedades físico–hídricas: densidades aparente y real, porosidad abierta o accesible al agua, saturación y compacidad	TND	No	<ul style="list-style-type: none"> - Caracterización de materiales - Determinación de cambios por la aplicación de tratamientos - Evaluación de la eficacia de tratamientos consolidantes e hidrofugantes 	-
Ensayo de absorción de agua mediante Pipeta de Karsten	Propiedades petrofísicas - hídricas: permeabilidad y absorción de agua	TND	Si	<ul style="list-style-type: none"> - Caracterización de materiales y diagnosis - Determinación de cambios por la aplicación de tratamientos hidrofugantes 	-

Tabla 7.1: Relación de técnicas utilizadas, sus características, ámbito de aplicación en este proyecto, equipos manejados y su procedencia.

7.0 ENSAYOS DE ENVEJECIMIENTO ARTIFICIAL ACELERADO

Se ha recurrido a los ensayos de envejecimiento artificial acelerado (e.e.a.a.) en el caso de las probetas de mármol rosa y gris, ya que ambos materiales se encontraban en un estado de conservación óptimo, y por lo tanto no cumplían los criterios de selección descritos en el punto 6.2.1.1. En esta situación, la aplicación de tratamientos de restauración carece de sentido, y los resultados comparativos PRE-T/POST-T no son representativos. El objetivo principal no es monitorizar el proceso de degradación que sufren las probetas, sino provocar la degradación artificial de las probetas para conseguir así que se asemejen al estado de conservación en que se encuentran dichos materiales en el monumento, lo que, además, justifica la necesidad de tratamientos de consolidación y protección.

Los e.e.a.a. se han seleccionado considerando los factores de deterioro presentes en nuestro caso de estudio. Las normas de aplicación para este tipo de ensayos, en las que nos hemos basado son la UNE-EN 12371:2011 (*Métodos de ensayo para piedra natural. Determinación de la resistencia a la heladicidad*), UNE-EN 14066:2003 (*Métodos de ensayo para piedra natural. Determinación de la resistencia al envejecimiento por choque térmico*), la UNE-EN_12370:1999 (*Métodos de ensayo para piedra natural. Determinación de la resistencia a la cristalización de sales*) y EN 16306:2013 (*Natural stone test methods - Determination of resistance of marble to thermal and moisture cycles*).

Se han realizado cuatro tipos de ensayos, en orden progresivo de menor a mayor incrementando la agresividad, o capacidad de degradación, del ensayo:

- Ensayos termohídricos:
 - Ciclos de humedad-sequedad
 - Ciclos de calentamiento-enfriamiento
- Ensayos de exposición a radiación ultravioleta
- Ensayo de heladicidad: Ciclos de hielo-deshielo
- Ensayo de cristalización de sales

Los tres primeros se han realizado en la cámara de envejecimiento del Departamento de Arquitectura, dentro de la red de laboratorios de UniNetLab de la Universidad de Palermo.

El ensayo de choque térmico consta de 24 ciclos que combinan humedad-sequedad y radiación UV (Tabla 7.2). Cada ciclo implica dos fases: la Fase A (choque térmico), de 4 horas de duración, y la Fase B (radiación UV), de 3 horas de duración. En total, cada ciclo, que comprende la suma de la Fases A+B, dura 7 horas, repitiéndose hasta 24 veces.

	Duración (h)	T (°C)	HR (%)	Nº ciclos
FASE A				
Clima húmedo	2	2	80	
Clima seco	2	60	10	
FASE B				
Radiación UV	3	35	50	
Total	7			24

Tabla 7.2: Parámetros empleados en los ensayos termohídricos y radiación UV.

En el ensayo de resistencia a la heladicidad cada ciclo (Tabla 7.3) consiste en un periodo de congelación de 6h (previa saturación de las muestras durante 2h), seguido de un periodo de descongelación de 6h. Este ciclo se ha repetido 5 veces, con una duración de 12 días.

	Duración (h)	T (°C)	HR (%)	Nº ciclos
FASE A				
Saturación/humedad	2	20 (±5)	100	
FASE B				
Congelado	6	-20	90	
Descongelado	6	50	10	
Total	14			5

Tabla 7.3: Parámetros empleados en los ensayos de resistencia a la heladicidad.

Posteriormente las probetas se sometieron a ciclos de envejecimiento por cristalización de sales, siguiendo la norma UNE-EN 12370:1999 (Tabla 7.4). Estos ensayos se realizaron en el Laboratorio de Petrofísica del IGEO. Las probetas se saturan, durante 2h en una solución de sulfato de sodio decahidratado ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) al 14%, para posteriormente secarse en estufa a 105°C durante 24h.

	Duración ciclo (h)	T (°C)	HR (%)	Nº ciclos
FASE A				
Saturación/ Na_2SO_4	2	20 (±5)	100	
FASE B				
Secado	24	105 (±5)	variable	
Total	26			15

Tabla 7.4: Parámetros empleados en los ensayos de resistencia a la cristalización de sales.

El proceso de repite un total de 15 ciclos, como indica la norma, sometándose, posteriormente, a un proceso de desalación más intensivo del indicado en la norma (se repitieron los baños en agua desmineralizada midiendo la conductividad del agua hasta alcanzar un valor constante).

a) Análisis de la composición química/mineralógica

Las técnicas de análisis químico y mineralógico aquí presentadas han servido para:

- ✓ la caracterización de los materiales objeto de estudio;
- ✓ la detección, y análisis composicional, de tratamientos y productos de restauración.

En algunos casos particulares ha permitido también:

- ✓ evaluar la compatibilidad de morteros de restauración;
- ✓ analizar y determinar la naturaleza y procedencia de eflorescencias salinas en el frente de escena del Teatro romano.

7.1 FLUORESCENCIA DE RAYOS X (FRX)

La espectrometría FRX es una técnica de análisis no destructiva que permite la detección de elementos mayoritarios y traza de una muestra³⁴ a través del análisis de la radiación de fluorescencia emitida por los átomos tras la excitación de dicha muestra con una fuente de energía (Rayos X). Para determinar la concentración del elemento en la muestra es necesaria la comparación con patrones de referencia, siendo un valor relativo o semicuantitativo, no absoluto.

De forma general es una herramienta de gran utilidad en el proceso de diagnóstico, para la caracterización de materiales y la detección de elementos ajenos a la naturaleza original del material, como productos de degradación o restauración.

Se ha dispuesto de diferentes equipos de FRX en diferentes fases del estudio. El bloque de análisis para la detección de tratamientos aplicados sobre las probetas en laboratorio, se ha desarrollado en el Laboratorio de Física y Tecnología Relativa-UniNetLab de la Universidad de Palermo. Las probetas disponibles durante esta estancia fueron únicamente las de mármol blanco y granito, mientras las probetas de mármol gris y rosa se sometían a ensayos de envejecimiento artificial acelerado en las instalaciones de la Facultad de Ingeniería Aeronáutica de la misma UNIPA.

- ✦ Equipo: XRF INSTRUMENT-BRUKER AXS, MOD. ARTAX 400.

³⁴ Elementos inorgánicos, con número atómico superior al 11 (el del sodio), en un espesor aproximado de 10µm.

Finalmente, para las mediciones *in situ* se dispuso del equipo portátil aportado por el proyecto CHARISMA-MOLAB.

✦ Equipo: XRF ELIO SPECTROPHOTOMETER (MOLAB).

Metodología

🌿 Laboratorio:

La caracterización POST-T(I) se hizo transcurrido un mes de la aplicación de los tratamientos sobre las probetas en laboratorio. Estas medidas no requieren de preparación de muestras, sino que se hacen directamente sobre la superficie de las probetas.

Se han seleccionado tres puntos distantes de cada cara A (alterada) y B (sana), que se corresponden con los puntos 1, 5 y 4 del esquema planteado en la Figura 6.8 del punto 6.3, realizando 3 medidas en cada uno de estos puntos. Ello hace un subtotal de 9 medidas por cada cara medida (Figura 7.1), y un total de 18 medidas por probeta. Cada serie se compone de 4 probetas que proceden de una mismamuestra (2 series de granito, es decir, 8 probetas, y 3 de mármol blanco, igual a 12 probetas), sumando un total de 360 medidas.

Fig. 7.1: Esquema de los puntos de medición con FRX.

🌿 In situ

El número de medidas por zona ha variado entre 2 y 4 medidas por área, comparando entre áreas con y sin tratamiento de una misma zona, tanto de nuevos tratamientos (NT) como intervenciones antiguas (AT).

7.2 ESPECTROSCOPIA DE PLASMA INDUCIDO POR LÁSER (LIBS)

La técnica LIBS es también una técnica espectroscópica que permite la identificación de elementos mayoritarios y traza, con la gran ventaja de proporcionar información en profundidad mediante la aplicación de un pulso láser de forma consecutiva sobre un mismo punto, que va profundizando en el material por efecto de la ablación que genera el láser, facilitando así el análisis composicional comparativo entre la superficie alterada y el núcleo sano (Cremers, 2006). También permite el análisis cuantitativo, siempre y cuando se cumplan una serie de condiciones relacionadas con la formación del plasma generado por el pulso láser.

Simplificando la descripción del proceso analítico, la muestra se somete a un pulso láser puntual de elevada energía, que provoca la ablación de materia formando una nube de plasma que emite unas radiaciones características de su composición elemental. Esta ablación supone la volatilización, a escala micrométrica³⁵, de parte de la muestra, y por lo tanto puede considerarse una técnica micro-invasiva (MDT).

Su aplicación a la conservación del patrimonio cultural se ha desarrollado notablemente en las últimas décadas, fundamentalmente para estudios de caracterización y diagnóstico. En concreto es especialmente útil a la hora de analizar costras superficiales y valorar los procesos de limpieza (Maravelaki, 1997, 2001), al obtener perfiles estratigráficos de la composición superficie/núcleo.

- ✦ Equipo: MOBILE Dual-pulse Instruments (MODI) -Marwan Technology.

Metodología

Laboratorio

Según los datos obtenidos con FRX las medidas realizadas en las caras sanas son las más representativas del cambio entre probetas tratadas y no tratadas, ya que el contenido en Si es mucho mayor en las caras externas, alteradas. Por ello las medidas realizadas con LIBS se han centrado exclusivamente en la cara B, puntos 1, 5 y 4, realizando una secuencia de 15 pulsos³⁶ sobre el mismo punto (cada secuencia es la media de 3 disparos), avanzando en profundidad con cada pulso emitido. El número total de medidas es de 288, correspondientes únicamente al bloque POST-T(I). Se ha desechado el primer pulso (pulso 0) considerándolo de limpieza superficial, y se han promediado los valores de la secuencia completa.

7.3 ESPECTROSCOPIA INFRARROJA (MIR)

La medición de la absorción de radiación IR emitida tras la excitación de la muestra permite identificar grupos funcionales y enlaces presentes, siendo especialmente útil para la caracterización de compuestos orgánicos, detectando también inorgánicos.

³⁵ La dimensión del cráter resultante dependerá de varios factores, entre ellos el material analizado y la energía emitida, variando entre decenas y centenares de micrómetros.

³⁶ En las pruebas previas para la selección de los parámetros de medición se realizaron hasta 20 pulsos, comprobando que a partir del sexto el pico de Si sufre escasas variaciones, manteniendo una intensidad constante.

La espectroscopia del infrarrojo medio (MIR) se refiere a la región comprendida entre 4000-400 cm^{-1} , permitiendo el análisis cualitativo y cuantitativo de las reacciones que tengan lugar en este rango de frecuencias del espectro electromagnético (vibraciones fundamentales y la estructura rotacional vibracional, estas vibraciones derivan de grupos que contienen hidrógeno o de grupos con enlaces dobles o triples aislados). El equipo utilizado permite, además, el análisis en parte del IR cercano (NIR), en la región 7500-4000 cm^{-1} del espectro.

Su aplicación al campo del patrimonio cultural es muy amplia ya que permite caracterizar e identificar gran variedad de materiales (pigmentos, aglutinantes, barnices, tejidos, papel, polímeros, adhesivos, piel, madera, etc.), siendo, además, una TND.

- ✦ Equipo: MIR PORTABLE ALPHA-R de Bruker Optics (MOLAB)

Metodología

IN SITU

Esta técnica ha formado parte del bloque de equipos proporcionados por el Centro SMAArt dentro del proyecto CHARISMA-MOLAB ejecutado en marzo de 2014. Se realizaron 2 medidas por área, con y sin tratamiento, tanto en zonas NT como otras seleccionadas del bloque AT, en el conjunto del Teatro romano y en la Casa del Mitreo.

7.4 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM-EDX)

En un microscopio electrónico de barrido el haz de electrones se focaliza sobre la superficie de una muestra opaca como resultado de la interacción de los electrones con la materia, dando lugar a una serie de fenómenos, entre los que cabe destacar aquí la emisión de electrones secundarios y la reflexión de los electrones primarios que da lugar a la emisión de unos electrones retrodispersados de alta energía. Con los electrones secundarios obtenemos una imagen topográfica, que es la que más se parece a la imagen óptica. Con los electrones retrodispersados podemos obtener información analítica de la composición y distribución de la materia: los elementos de mayor peso atómico se ven en la imagen como zonas claras y los de menor peso atómico aparecen como zonas oscuras.

Es una técnica destructiva ya requiere de la toma de muestras y su preparación en laboratorio, metalizando con oro o platino, o evaporando con grafito para hacer conductora a la muestra, aunque existen microscopios ambientales que trabajan a bajo vacío y en los que no es

necesaria preparación de la muestra. Para el uso de esta técnica se requieren condiciones específicas:

Una de las ventajas del SEM es su elevadísima capacidad de resolución (x200.000), así como la gran profundidad de campo y contraste. Otra, es la posibilidad de combinarla con métodos microanalíticos mediante la inclusión de un sistema de microanálisis por espectroscopia de dispersión de energía de rayos X (EDX), la cual permite analizar elementos químicos que forman parte de la muestra de forma puntual, lineal o de área (mapeado).

- ✦ Equipo: Microscopio electrónico de barrido JEOL, modelo JSM-6400, con microanalizador de energía dispersiva de rayos X (EDX) OXFORD-LINK PENTAFET. Se ha empleado el equipo MED 010 de BALZERS para cubrir las muestras con grafito (Centro Nacional de Microscopía Electrónica).

Metodología

Laboratorio

Se han recogido diversas muestras tanto de áreas AT *in situ* como muestras tomadas de las probetas tratadas en laboratorio, con el fin de detectar y caracterizar los tratamientos de restauración aplicados. Las muestras, estudiadas en forma de pequeños fragmentos, se han evaporado con grafito para hacerlas conductoras y facilitar el microanálisis.

7.5 DIFRACCIÓN DE RAYOS X

Técnica de caracterización que permite identificar la mineralogía constituyente de un compuesto cristalino a partir de la medición de los cambios de dirección que sufre una radiación cuando incide en la materia. El ángulo de difracción del rayo difractado (2θ) varía en función de la estructura de la red cristalina, que es identificativa de cada variedad mineral. Es una técnica destructiva ya que requiere la pulverización de la muestra³⁷, además la mineralogía a identificar debe encontrarse en una proporción superior al 5% en la fracción analizada.

Cada ángulo de difracción queda representado en un pico -máximo-, y el difractograma resultante permite la identificación de los minerales que componen la muestra, ya que cada

³⁷ Existen equipos portátiles, pero tienen una resolución mucho menor que la de los fijos.

mineral tiene su serie de picos característicos y su identificación es posible atendiendo a sus cinco o seis picos de mayor intensidad.

En este proyecto se ha utilizado la DRX para la caracterización de material pétreo, y especialmente para el análisis de morteros de restauración y de eflorescencias salinas.

✦ Equipos:

- SIEMENS D-5000 con software analítico DIFFRAC AT, versión EVA V 3.2.
- Difractómetro PANanalytical X'PERT POWDER.
- Equipo integrado DRX-FRX InXituDUETTO Inc.

7.6 CROMATOGRAFÍA IÓNICA (HPLC)

Se trata de una técnica de separación y de identificación de compuestos que permite aislar, separar e identificar los distintos componentes de mezclas muy complejas. Las técnicas cromatográficas son un conjunto de técnicas caracterizadas por tener una fase fija o estacionaria y una fase móvil. En la cromatografía líquida de alta resolución (HPLC) la fase móvil es un líquido. Identifica componentes en cantidades muy reducidas, separando componentes con diferente polaridad. Tiene la ventaja de que los componentes de la muestra no tienen que ser volátiles, porque durante el proceso se mantienen en estado líquido.

Los resultados -aniones y cationes- se plasman en un cromatograma, que es una representación de los picos correspondientes a los tiempos de retención de los diferentes componentes de la muestra en la fase estacionaria, estos tiempos son fijos y permanentes para una muestra en unas mismas condiciones. Cada pico se corresponde con un color, esto es, con un componente, las alturas o intensidad de los picos indican la cantidad de dicho componente y referido siempre a un patrón.

Se ha recurrido a la cromatografía para el análisis de los morteros de restauración utilizados actualmente en las intervenciones del Consorcio de Mérida, con el fin de evaluar la compatibilidad de cada uno de los componentes de dichos morteros. Los iones analizados son calcio, sodio, magnesio, potasio como cationes y cloruros, fosfatos, sulfatos, nitratos, nitritos, fluoruros, como aniones

✦ Equipo: Cromatógrafo 761 Compact IC de la marca Metrohm.

Metodología

Laboratorio

Las muestras sólidas se secaron hasta masa constante en una estufa a 50°C. Una cantidad de 0.15 g de estas muestras se extrae con 15 ml de agua ultrapura, sometiéndolos durante 45 minutos a agitación ultrasónica en un baño a 60°C. Se centrifugan durante 5 min. a 3400 rpm y se filtran. Se realiza el análisis del extracto puro por cromatografía aniónica. Las muestras líquidas de agua se analizan sin preparación previa. En caso de que la concentración de algún analito esté por encima del rango de calibración, se realiza una dilución 1:9 y se mide de nuevo la concentración del analito.

b) Análisis de propiedades petrofísicas

Tanto las propiedades superficiales como las propiedades hídricas condicionan en gran medida la durabilidad de un material. La superficie es una zona determinante en este sentido, ya que es donde se da la interacción entre el material y los agentes externos ambientales. Pero además la apariencia superficial del conjunto de materiales que componen un bien es también una característica a conservar, ya que condiciona también su valor cultural y la percepción que de éste se tiene por parte de la sociedad. Las variaciones de estos parámetros sirven, a su vez, como indicadores del desarrollo de procesos de degradación.

Otro factor determinante a la hora de evaluar la degradación de materiales arqueológicos, y los efectos derivados de la aplicación de tratamientos de restauración, es el estudio de las propiedades hídricas, ya que el agua, en todas sus formas, es el agente de degradación protagonista en este medio.

Este grupo de técnicas nos permite medir, por un lado, los cambios producidos tanto en la superficie de los materiales analizados como en el volumen, por otro, evaluar los cambios en las propiedades hídricas del material.

Algunos de los inconvenientes más destacados en los estudios relativos a la evaluación de tratamientos de restauración, descritos en el punto 2, están directamente relacionados con cambios en las propiedades petrofísicas del material, como son los cambios de color o los cambios en el sistema poroso. Otros, menos mencionados, pero determinantes, precisan de mayor análisis experimental, como es el caso de los cambios en la rugosidad superficial de los materiales. Por todo ello este bloque supone un punto clave en el desarrollo de esta tesis doctoral.

7.7 ESPECTROFOTOMETRÍA

La espectrofotometría es una técnica no destructiva que permite medir cómo un cuerpo refleja o transmite la luz. El espectrofotómetro es el instrumento óptico que mide los parámetros cromáticos que definen dichos fenómenos, permitiendo la caracterización de materiales con color en la región visible del espectro electromagnético.

La medición hecha por un espectrofotómetro es la relación entre la luz reflejada, o transmitida, por la muestra y aquella reflejada, o transmitida, por un patrón estándar de referencia (Johnston-Feller, 2001).

Se ha considerado el sistema CIELab (1976), de la *Commission International de l'Eclairage*, ya que es el más frecuentemente aplicado al campo de la conservación del patrimonio cultural, como demuestra la extensa bibliografía al respecto. Esta escala transforma, mediante fórmulas matemáticas, la anterior escala CIE XYZ (1931) (AENOR, 2011), para dar un valor numérico a los diferentes parámetros cromáticos (Figura 7.2):

- **L^*** : parámetro cromático que define la luminosidad o claridad de la muestra, de 0 (oscuro) a 100 (claro o luminoso)
- **a^*** : coordenada que define los valores cromáticos del rojo ($+a^*$) al verde ($-a^*$), con valores comprendidos entre 60 (rojo) y -60 (verde).
- **b^*** : coordenada que define los valores cromáticos del azul ($-b^*$) al amarillo ($+b^*$), con valores comprendidos entre -60 (azul) y 60 (amarillo).

Fig. 7.2: Espacio cromático $L^*a^*b^*$. Fuente: LaCieGroup

Especialmente útil es el parámetro ΔE^* (o ΔE^*_{ab}), que mide el cambio global de color, y con ello el análisis comparativo entre dos superficies o la evaluación de cambios cromáticos en una misma superficie. Supone una representación matemática de la distancia cromática entre dos puntos, se calcula según la siguiente fórmula:

$$\Delta E_{ab} = \sqrt{(\Delta L)^2 + (\Delta a)^2 + (\Delta b)^2}$$

De la revisión bibliográfica centrada en el uso de la espectrofotometría para el análisis del patrimonio cultural podemos extraer los siguientes umbrales de ΔE^* y su interpretación en cuanto al cambio cromático de los materiales analizados:

- $0 \geq \Delta E^* \leq 0,5$ el cambio de color imperceptible
- $0,5 > \Delta E^* \leq 1$ diferencia perceptible solo para observadores expertos
- $1 > \Delta E^* \leq 2$ cambio mínimo de color
- $2 > \Delta E^* \leq 4$ cambio perceptible de color
- $4 > \Delta E^* \leq 5$ cambio significativo de color
- $\Delta E^* > 5$ se consideran colores totalmente diferentes y, por lo tanto, como una alteración cromática del color original.

Pero existen además otros parámetros como el Croma (C^*), o saturación, relacionado con la intensidad de color o el grado de desviación del color con respecto a un gris de la misma claridad. El Croma se calcula mediante la siguiente fórmula: $C^* = [(a^*)^2 + (b^*)^2]^{1/2}$.

Mediante la espectrofotometría se pueden obtener otros indicadores útiles, como el índice de blanco (WI o IB) y el índice de amarillo (YI o IA), definidos según la norma ASTM E313 (ASTM, 2013) que permiten medir el blanqueamiento o amarilleamiento de una superficie clara. Ambos índices comprenden un rango entre -100 y 100, cuanto mayor sea el valor mayor será la blancura, en el caso del índice WI , o el amarilleamiento, en el del índice YI .

La aplicación de la espectrofotometría a la conservación el patrimonio cultural goza de una larga tradición. La medición del color sirve para caracterizar el material, permite determinar cambios en el color de una superficie por efecto del deterioro (natural o artificial) o por una determinada intervención (como la aplicación de tratamientos superficiales), así como evaluar diferentes sistemas de limpieza (Álvarez de Buergo, 2012) o monitorizar el crecimiento biológico sobre la superficie del material pétreo (Sanmartín, 2012), entre otras aplicaciones. Esto se debe en gran medida a sus múltiples ventajas: son equipos portátiles de fácil manejo, las mediciones son rápidas y los resultados instantáneos, además no suponen ningún tipo de interacción con el material medido, ya que es una técnica óptica basada en la luz. Como desventaja presenta que las superficies a medir deben ser lo más lisas posibles para evitar la contaminación por luz exterior, y que la ventana de medida es muy reducida, de 3mm de diámetro lo que obliga a realizar numerosas mediciones punto por punto para obtener un valor representativo del color del material. Existen limitaciones adicionales a la hora de medir superficies heterogéneas, con minerales de diferentes colores, como el granito (Prieto *et ál.*, 2010).

En esta tesis la espectrofotometría ha servido para medir los cambios en los parámetros cromáticos derivados de la aplicación de tratamientos, ya que la apariencia exterior del material a tratar es uno de los condicionantes a la hora de seleccionar los productos de restauración y uno de los principales criterios a la hora de seleccionar los tratamientos.

- ✦ El equipo utilizado ha sido un espectrofotómetro MINOLTA CM-700D, con software COLOR DATA SPECTRAMAGIC™ NX CM-S100W para el procesamiento de datos.

Metodología

Laboratorio

Las probetas analizadas en laboratorio, tanto de granito como mármol, han sido objeto de 5 medidas por cada una de las 6 caras del cubo tal como se indica en el punto 6.3, Figura 6.8, sumando 30 medidas por probeta en cada ciclo (PRE-T, POST-T(I) Y POST-T(II)) (840 medidas), obteniendo un total de 90 medidas por probeta, acumulándose 2100 medidas realizadas sobre las 28 probetas de material pétreo natural, 840 PRE-T, 420³⁸ POST-T(I) y 840 POST-T(II).

En los fragmentos de pintura mural, dado su dispar tamaño, se han adaptado el número de medidas a cada muestra, realizándose 5 medidas sobre el fragmento MCM23, 10 en MCM24, y 15 medidas en MCM25, tanto antes como después de la aplicación de tratamientos de restauración, obteniendo un total de 120 medidas, 30 PRE-T, 30 POST-T (I) (un mes después de la aplicación de tratamientos), 30 POST-T(II) (quince meses tras la aplicación) y 30 POST-T(III) (transcurridos veintiséis meses tras la aplicación).

In situ

Se trata de evaluar, por un lado, zonas de aplicación de antiguos tratamientos (AT), en relación con la información obtenida en la fase de documentación. El total de medidas en este grupo es de 450, variando el número de medidas tomadas por cada área según sus dimensiones.

Por otro lado se han evaluado las nuevas aplicaciones (NT) de los tratamientos seleccionados para la fase experimental en los diferentes materiales pétreos estudiados. Se han realizado bloques de 20 medidas de color PRE-T y 10 POST-T en cada área de selección (a, b, c y d), que

³⁸ El número de medidas es menor porque no se realizan en este bloque medidas sobre las probetas de mármol rosa y gris.

se corresponden con las delimitadas para la aplicación de los diferentes tratamientos, dentro de cada zona de intervención (T1, T2, T3, etc.). El total de medidas de color por zona y ciclo de ensayos es de 80, ejecutándose con anterioridad y con posterioridad a la aplicación de los diferentes productos de restauración, como se indica en el punto 6.3, obteniendo finalmente un total de 240 mediciones por zona T, y una suma de 2280 mediciones, 760 PRE-T, 760 POST-T(I) y 760 POST-T(II).

Excepcionalmente en algunas zonas, en relación con sus dimensiones y superficie de análisis, se han reducido a 10 o multiplicado a 40, respectivamente, las mediciones de color. Los resultados se trabajan posteriormente a partir de promedios y desviaciones estándar.

7.8 RUGOSIMETRÍA ÓPTICA

La rugosidad, o textura superficial, es un parámetro fundamental a la hora de analizar la alterabilidad del material pétreo ya que determina la relación con el medioambiente, la interacción entre la superficie expuesta y los agentes externos (Vázquez-Calvo *et al.*, 2012). Cuanto mayor sea la rugosidad, mayor superficie específica y por tanto mayor capacidad de interacción materia-aire, lo que se traduce en mayor capacidad de retención de partículas sólidas (contaminantes, entre otras) y líquidas (agua principalmente). Además está directamente relacionado con la hidrorrepelencia o “mojabilidad” de una superficie, fenómeno físico explicado por la termodinámica de superficies o interfaces (Montes, 2009), que también será analizado mediante el ensayo de ángulo de contacto estático.

La rugosimetría se sirve de diferentes técnicas para estudiar esta propiedad a diferentes escalas (Figura 7.3), y con una resolución a nivel micrométrico suficiente para cumplir los objetivos de este estudio.

Fig. 7.3: Técnicas para la medición de la rugosidad superficial según su capacidad de escala métrica
(Imagen: Fort *et al.*, 2013)

Fig. 7.4: Mecanismo de medición de la rugosidad superficial mediante rugosímetro óptico. (Imagen: INNOWEP)

El fundamento físico de esta técnica se basa en la luz. El cabezal emite tres fuentes de luz blanca colimada que inciden de forma angular (70°) con respecto a la superficie a medir. Cada fuente de luz está orientada a 0° , 120° y 240° de la superficie (Figura 7.4). A partir de la combinación de las imágenes obtenidas desde los tres ángulos se obtiene la imagen en 3D, una topografía a escala micrométrica. Además de esta imagen topográfica de la superficie medida, se obtienen tres parámetros que definen numéricamente el valor de dicha rugosidad en esa área, son los parámetros R_a , R_q y R_z y se expresan en μm . R_a es la media aritmética de los valores absolutos de las desviaciones del perfil de la línea media; R_q representa la raíz cuadrada de la media de la rugosidad, también conocida como RMS (*Root Mean Square Roughness*); R_z es la suma de las distancias verticales entre los cinco picos más altos y los cinco valles más profundos dentro de la longitud de la muestra, y es de los tres parámetros, el más utilizado en conservación de geomateriales.

La aplicación de tratamientos de restauración puede hacer variar la rugosidad superficial, lo que obliga al material a iniciar un nuevo proceso de readaptación con el medio exterior. Además, estas variaciones pueden también ocasionar cambios en la apariencia del material (Benavente *et al.*, 2003). La rugosimetría servirá por tanto para medir los cambios en la rugosidad superficial de los materiales tratados, tanto *in situ* como en laboratorio. Complementariamente nos permitirá medir otros factores, como el deterioro de la superficie en comparación con el núcleo sano, o interrelacionar este parámetro con otros como la dureza, la cohesión granular o el color.

Como en el caso anterior, es preciso que las superficies a medir sean lo más lisas posible para evitar la entrada de luz y la ventana de medida en de 5mm, por lo que se requiere la toma de muchas medidas para obtener resultados representativos.

- ✦ El equipo utilizado ha sido un rugosímetro óptico TRACEiT de Innowep

Metodología

Laboratorio

El método y número de medidas coincide con el descrito en el punto anterior (7.7) y con el esquema general de medidas descrito en la Figura 6.8 del punto 6.3, a excepción del número de medidas realizadas sobre los fragmentos de pintura mural. Se han tomado 3 medidas sobre el fragmento MCM23, 5 en MCM24, y 10 medidas en MCM25, obteniendo un total de 72 medidas, 18 PRE-T, 18 POST-T (I), 18 POST-T(II) y 18 POST-T(III), trabajando posteriormente con valores promedio y desviación estándar.

In situ

La metodología seguida *in situ* no varía con respecto a la descrita en el punto 7.7.

Para la representación topográfica 3D se ha utilizado el software Gwyddion[®] 2.45 (GNU GPL). Con el fin de analizar la progresión de las zonas tratadas. Para la comparativa PRE-T/POST-T se han seleccionado siempre los mismos puntos de medición: el punto A5 de las caras externas, y B5 de las internas (según el esquema representado en la Figura 6.8), así como el punto 1 de las medidas realizadas en cada zona T *in situ*. Aunque se trata de posicionar el equipo siempre en el mismo punto es complicado que el encuadre y posición del cabezal coincidan con precisión milimétrica en cada medida realizada.

7.9 ESCLEROMETRÍA/DUREZA SUPERFICIAL

La técnica esclerométrica permite medir la dureza, propiedad físico-mecánica de la superficie de los materiales. La esclerometría mide esta propiedad mediante el sistema de rebote: un cuerpo de impacto es lanzado con una determinada fuerza sobre la superficie a medir, al impactar contra ella se produce el rebote del cuerpo de impacto, con una velocidad y energía específicas, ello implica un efecto de deformación en la superficie que provoca una pérdida de energía cinética. El cálculo de estas variables cuantifica la dureza de dicha

superficie (Figura 7.5), proporcionando un valor numérico que puede ser traducido a diferentes escalas de dureza, a saber, Vickers, Rockwell, Brinell o Leeb, entre otras, siendo esta última la escala utilizada en esta tesis. La dureza Leeb se describe mediante la siguiente fórmula: $HLD = (V_r/V_i) \times 1000$, siendo V_r velocidad de rebote y V_i velocidad de impacto.

Es una técnica sencilla que no requiere preparación de la muestra, portátil y no destructiva. Permite medir el grado de deterioro de un material y monitorizar algunos mecanismos de degradación (Viles *et al.*, 2011). En el caso de esta tesis se ha empleado, principalmente, para medir la eficacia de tratamientos consolidantes, cuya finalidad es aportar mayor cohesión a superficies degradadas o disgregadas, aportando, por tanto, mayor dureza.

A partir de los valores de dureza superficial podemos obtener algunas propiedades mecánicas importantes, como la resistencia a compresión uniaxial (Verwaal y Mulder, 1993; Asef, 1995; Meulenkamp y Alvarez Grima, 1999; Aoki y Matsukura, 2008), lo que resulta especialmente útil cuando se trabaja con materiales constructivos con función estructural y en los cuales resulta imposible extraer la cantidad de material suficiente para llevar a cabo los ensayos mecánicos tradicionales en laboratorio. Se ha empleado la fórmula desarrollada por Aoki y Matsukura, a partir de los primeros estudios de Verwaal y Mulder, que relacionan los valores de dureza superficial con la obtención de resultados de resistencia a compresión uniaxial. La gran ventaja de este método es, sin duda, la de que se evita la destrucción de la muestra que si ocurre con el sistema tradicional de medición de este parámetro. Aoki y Matsukura añaden a la ecuación de Verwaal y Mulder, además de la dureza Leeb, la porosidad del material analizado (n), lo que aporta resultados más precisos, quedando de la siguiente manera:

$$RCU = 0,079e^{-0,039n} HLD_s^{1,1},$$

- ✦ Equipo: Microdurómetro Leeb de rebote EQUOTIP 3D de PROCEQ con software EQUOLINK 3 para procesamiento de datos.

Fig. 7.5: Diseño esquemático explicativo del principio físico de medición de la dureza de una superficie con el durómetro Equotip 3. (Imagen: Proceq, 2013)

Metodología

Laboratorio

El método y número de medidas realizadas sobre granito y mármol coincide con el descrito en el punto 7.7. Estos ensayos, sin embargo, no se han realizado sobre los fragmentos de pintura mural ya que, tras diferentes pruebas, se ha comprobado que el impacto supone un daño evidente y visible sobre la policromía y sobre el propio soporte de mortero.

In situ

La metodología seguida *in situ* no varía con respecto a la descrita en el punto 7.7. No se han realizado mediciones de dureza superficial sobre la pintura mural, por el mismo motivo anteriormente citado.

7.10 VELOCIDAD DE PROPAGACIÓN DE ULTRASONIDOS (VPU)

La medición de la velocidad de propagación de ondas de ultrasonidos es una de las técnicas más utilizadas en conservación del patrimonio cultural (Fort, 2008), siendo un método de análisis portátil y no destructivo. Las ondas ultrasónicas³⁹ (rango de frecuencia a partir de 20 kHz) se propagan a través de los medios (sólidos, líquidos y gaseosos); la medida del tiempo que tarda la onda en viajar desde un emisor a un receptor aporta gran cantidad de información sobre las características del material medido. No son pocas las variables que influyen en esta medida, entre ellas la mineralogía (composición y cristalografía de los minerales), la presencia de poros y fisuras, el contenido en sales o la presencia de humedad son las principales. Como norma general la onda se transmitirá más rápidamente cuanto mayor cohesión interna posea el material, o dicho de otra forma, la velocidad decrecerá en materiales deteriorados, ya que un aumento de la porosidad hace decrecer exponencialmente el valor de velocidad (Tugrul y Zarif, 1999; Yasar y Erdogan, 2004). Mientras, una mayor resistencia mecánica -también relacionada con la porosidad- lo hará aumentar. Así pues, esta técnica nos permite estudiar el estado de conservación y calidad del material, aspectos relativos a su porosidad y algunas propiedades mecánicas, pero también comprobar la eficacia de los tratamientos consolidantes a partir del análisis comparado entre los valores PRE-T y POST-T.

Existen tres métodos de medición (Figura 7.6): directo, cuando los transductores -emisor y receptor de ondas ultrasónicas- se colocan enfrentados en planos paralelos, semidirecto o en

³⁹ En este caso nos referimos a ondas longitudinales u ondas P.

esquina (medidas en planos perpendiculares), e indirecto o en superficie (transductores colocados en el mismo plano). Se han empleado el directo e indirecto, siendo este último especialmente adecuado a la hora de evaluar los cambios provocados en la superficie del material por la aplicación de tratamientos, ya que la medida afecta a la parte más superficial del material y no a todo su volumen, como en el caso de la medida directa. Los resultados de uno y otro no son comparables entre sí ya que el método directo proporciona valores mayores de velocidad que los obtenidos mediante método indirecto (Svahn, 2006), al recorrer las ondas de ultrasonido el camino más corto entre dos puntos.

El equipo proporciona el tiempo (en microsegundos) empleado por la onda ultrasónica en recorrer la distancia que separa los transductores, calculando posteriormente la velocidad mediante la fórmula $\text{velocidad} = \text{espacio} / \text{tiempo}$. Antes de cada uso el equipo ha sido previamente calibrado.

Fig. 7.6: Dibujo esquemático describiendo los diferentes métodos de medición VPU: (a) directo; (b) semidirecto; (c) indirecto.

Complementariamente, la técnica VPU aplicada a las probetas analizadas en laboratorio, en las que se puede medir en las tres ejes del espacio (X, Y, Z) en modo directo, permite determinar la anisotropía⁴⁰ del material. Este parámetro está relacionado con la heterogeneidad de los materiales pétreo y determina la variación de las propiedades de los materiales en función de la dirección en la que se midan, influyendo, particularmente, en sus propiedades hídricas (Zezza, 1990; Fort *et al.*, 2008).

La determinación de este parámetro nos facilitará la disposición de las probetas en ensayos posteriores, como el de capilaridad o los realizados en laboratorio mediante Termografía IR, donde las probetas se deben orientar según su anisotropía. Guydader y Denis proponen dos índices (Guydader y Denis, 1986), el índice de anisotropía total (dm%) y la anisotropía relativa (dm%):

⁴⁰ La anisotropía depende de las condiciones de formación y de diagénesis de los materiales pétreos, y a los procesos de deterioro, y se manifiesta fundamentalmente en los caracteres texturales y estructurales (orientación mineralógica y del sistema poroso, o caracteres estructurales como laminaciones, presencia de planos de estratificación, bandeados por acumulación de minerales, etc.).

$$dM\% = [1 - (2V_{p_{\min}} / (V_{p_{\max}} + V_{p_{\text{media}}}))] \times 100$$

$$dm\% = [2 \times (V_{p_{\max}} - V_{p_{\text{media}}}) / (V_{p_{\max}} + V_{p_{\text{media}}})] \times 100,$$

siendo $V_{p_{\max}}$ la máxima velocidad de las ondas P, $V_{p_{\min}}$ la mínima y $V_{p_{\text{media}}}$ la velocidad media o la mediana, medidas de forma multidireccional. EL valor dMm es la suma de dM y dm (Fort *et al.*, 2011).

Su aplicación a la conservación del material pétreo es directa ya que nos indica si existe una orientación preferencial del material para su colocación en obra, y cómo ello puede condicionar su durabilidad y alterabilidad, así como la posible absorción preferencial de los productos de restauración de unos ejes sobre otros.

✦ Equipo: PUNDIT CNS ELECTRONICS

Métodología

🌿 Laboratorio

Todas las probetas fueron analizadas tanto con método directo como indirecto, previo proceso de secado en la estufa para eliminar la humedad residual. El método directo se ha realizado tomando una medida por cada eje X, Y, Z, en correspondencia con los ejes A-C, B-D y E-F según la nomenclatura dada a las caras de cada probeta, situando los transductores en la zona central de cada cara (Figura 7.7).

Mediante método indirecto se ha tomado una medida en cada una de las seis caras del cubo, fijando los transductores a una regleta de sujeción para mantener una distancia fija de 30mm, determinada en base a las dimensiones de la probeta, entre emisor y receptor. Se ha mantenido esta distancia fija para todas las medidas realizadas con método indirecto, con el fin de poder comparar las tomadas en laboratorio y aquellas *in situ*.

En los fragmentos de pintura mural solo se ha empleado el método indirecto, ya que el grosor varía y no es homogéneo. En MCM23 se ha debido reducir la distancia entre transductores a 10mm, dada la menor dimensión de este fragmento.

Fig. 7.7. Colocación de los transductores para la medición directa en las probetas de mármol y granito analizadas en laboratorio.

In situ

Al no contar con elementos exentos el único método utilizado *in situ* ha sido el indirecto, tomando 5 medidas por área de tratamiento⁴¹, lo que equivale a 20 medidas por zona T, y a un total de 260 medidas entre el Teatro romano y la Casa del Mitreo. Como en el caso anterior se ha mantenido la distancia fija de 30mm entre emisor y receptor. De todo ello se han obtenido los valores medios y desviación estándar.

7.11 TERMOGRAFÍA INFRARROJA (TIR)

Todos los materiales tienen la capacidad de absorber radiación infrarroja, lo cual deriva en un aumento de su temperatura; a su vez, todos los materiales con una temperatura superior al cero absoluto emiten energía infrarroja. Esta es la base física de la Termografía Infrarroja (TIR). La cámara de termografía capta la radiación emitida por los cuerpos, imágenes que representan la distribución superficial de temperaturas -relativas, no absolutas- del elemento analizado.

El comportamiento térmico de un material depende de diferentes factores, la capacidad de acumulación de calor de un cuerpo depende de su volumen, de su densidad y de su calor específico, cuanto mayor sean estos parámetros, el cuerpo acumulará más calor o frío, según la temperatura externa, y mantendrá la temperatura durante más tiempo.

El uso de la TIR permite medir la temperatura superficial de un cuerpo y su comportamiento térmico, con la ventaja de ser una técnica portátil y no destructiva que no requiere de contacto con el mismo. Contribuye especialmente al estudio diagnóstico de conjuntos constructivos y al análisis de algunos procesos de deterioro, detectando defectos de los edificios que supongan variaciones de las temperaturas superficiales, como son: fallos estructurales, problemas de humedad, falta de aislamiento térmico y estructuras ocultas, entre otros (Rodríguez Pedraza y Sabater González, 2010). En este trabajo se le ha dado un uso novedoso a esta técnica, comparando el comportamiento térmico de las probetas en relación con su comportamiento hídrico, analizando cómo este varía al someter a las probetas a diferentes ensayos de capilaridad y desorción.

⁴¹ Esta cifra, empleada de forma general, puede variar en casos puntuales en los que, por ejemplo, oscilen notablemente los valores para una misma área, en cuyo caso se ha tomado un número mayor de medidas con el fin de obtener un valor promedio representativo.

El resultado es una imagen, o mapa térmico, que obtenemos a partir de la comparación de temperaturas de una superficie, es decir, los valores obtenidos son relativos, no absolutos.

- ✦ Equipo: Cámara de infrarrojos ThermaCAM B4 FLIR SYSTEMS, con software FLIR QUICKREPORT para el procesamiento de imágenes.

Metodología

Existen dos metodologías de análisis termográfico: termografía pasiva y termografía activa. En la termografía pasiva se toma una imagen del objeto a analizar y se observa si existen diferencias de temperatura en la superficie. En la termografía activa se efectúa una estimulación externa con el fin de visualizar si existe un comportamiento térmico diferencial en superficie, y se hace un seguimiento de la evolución de este comportamiento durante el enfriamiento o calentamiento, a partir de la toma de imágenes consecutivas tras la aplicación del estímulo (Gómez Heras *et al.*, 2014).

La Termografía infrarroja (TIR) nos servirá en este punto para dos fines:

- por un lado evaluar algunos parámetros relacionados con las propiedades hídricas, principalmente absorción capilar y desorción
- por otro, valorar la capacidad de la técnica TIR para funcionar como alternativa a los ensayos tradicionales de capacidad de absorción capilar que requieren toma de muestra y no son realizables en el propio contexto arqueológico. Se tratará en este punto de analizar si existe relación directa y comparable entre ambos ensayos.

Los resultados del ensayo de absorción capilar nos dan información cualitativa y cuantitativa de dicho parámetro. La TIR nos permite, además, analizar la evolución del ensayo y documentarlo gráficamente, siendo una técnica portátil y no destructiva, suponiendo todo ello un valor añadido al ensayo de capilaridad tradicional.

Laboratorio

Se ha analizado el comportamiento térmico diferencial entre probetas, procedentes de un mismo bloque -con diferentes tratamientos de restauración- y probetas sin tratamiento. Se han realizado dos tipos de ensayos, relacionados con las propiedades hídricas del material (únicamente sobre las probetas de material pétreo natural):

- I. Capilaridad: Las probetas de mármol y granito (con y sin tratamiento) se han colocado sobre una fuente de humedad continua (una bayeta empapada en agua) orientadas sobre el eje de la X⁴² (Figura 7.8). Para seguir la evolución del ensayo se ha realizado una secuencia de toma de imágenes de infrarrojos durante 12 horas seguidas: la primera hora cada 5

Fig. 7.8: Probetas de mármol blanco y granito durante el ensayo de capilaridad mediante TIR

minutos, la segunda hora cada 30 minutos y el resto del tiempo cada hora. Se han obtenido un total de 25 imágenes por material (mármol blanco, rosa y gris, y granito), sumando 150 imágenes entre POST-T(I) y POST-T(II)⁴³. La TIR nos permite visualizar cómo progresa el ascenso capilar en cada una de las probetas, con diferentes tratamientos, y compararlo con la probeta sin tratamiento.

- II. Desorción: Tras el ensayo de capilaridad las probetas se han sumergido en agua durante 24 horas. Este ensayo consiste en medir, mediante TIR, la evolución en el proceso de desorción de agua en cada una de las probetas, cuatro de ellas con diferentes tratamientos de restauración, y una sin tratamiento, con el fin de comparar su comportamiento térmico e indirectamente, el comportamiento hídrico. Para ello se han extraído del agua y colocado sobre una bandeja de rejilla (para evitar la acumulación de agua en la base de la probeta) y se ha realizado una secuencia de imágenes de 5 horas de duración (hasta que todas las probetas alcanzan la temperatura ambiente), obteniendo 18 imágenes por probeta, un total de 108 imágenes entre POST-T(I) y POST-T(II).

En todas ellas se ha obtenido la temperatura aparente de la superficie del material.

7.12 RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR (RELAXOMETRÍA)

La RMN se basa en las propiedades magnéticas de los núcleos atómicos de los elementos químicos. Los átomos generan por sí mismos un campo magnético debido a los

⁴² Según la anisotropía de cada probeta, previamente analizadas mediante VPU y determinados sus ejes X, Y, Z, el eje X es que presenta de mayor velocidad de propagación.

⁴³ No existe un ciclo de ensayos PRE-T en este caso, sin embargo se comparan probetas con y sin tratamiento.

movimientos de rotación (en torno a sí mismos) y de precesión (describiendo un movimiento circular en torno a un punto concreto definido por una frecuencia determinada). Cuando a estos se les aplica un campo magnético externo sus momentos magnéticos tienden a alinearse en dirección al campo aplicado, este fenómeno viene definido por la Ecuación de Larmor (Camaiti *et al.*, 2007).

La información se obtiene a partir del análisis de la variación que tiene lugar a nivel atómico cuando se aplica este campo magnético, y de la emisión de energía derivada del proceso de relajación que tiene lugar cuando los protones vuelven al estado menor de energía y retoman la dirección de giro original (Capitani *et al.*, 2012).

Esta técnica, portátil y no destructiva, detecta el contenido de agua en superficie (2mm-5mm de profundidad desde la superficie) y su distribución en el sistema poroso. En definitiva, proporciona información del sistema poroso de los materiales, su distribución y dimensiones, ofreciendo la posibilidad de mostrar variaciones, como las ocasionadas por la aplicación de tratamientos consolidantes e hidrofugantes (Gómez-Villalba *et al.*, 2011), aplicación en la que se centra este proyecto.

- ✦ Equipo: RELAXÓMETRO MQ-PROFILER, BRUKER BIOSPIN (UniNetLab-Palermo) (Figura 7.9)

Metodología

🌿 Laboratorio

La RMN requiere de preparación previa de las probetas. Se extrae primeramente el aire contenido en el interior de los poros en campana de vacío para garantizar la total saturación de las probetas con agua desmineralizada. Todas las mediciones se llevan a cabo a temperatura ambiente, cubriendo las probetas con una película plástica para evitar cualquier fuga de agua. Se analiza la tendencia de relajación espín-espín de la señal de RMN registrada para cada probeta, y se calculan las distribuciones del tiempo de relajación espín-espín (T_2) para las diversas muestras estudiadas.

Las mediciones se realizan en la caras A, B y E de cada muestra, repitiéndose todo el ciclo en dos ocasiones para uniformizar y promediar los resultados, con el fin de que sean representativos.

Fig. 7.9: Equipo de RMN Relaxómetro MQ-PROFILER, BrukerBiospin utilizado en UniNetLab (UNIPA)

7.13 ÁNGULO DE CONTACTO ESTÁTICO (ACE)

La medición del ángulo de contacto estático (θ_s) de un líquido sobre una superficie sólida, permite evaluar las propiedades de humectabilidad, o “mojabilidad”, de la superficie de los materiales. Este valor hace referencia al ángulo que se forma entre la superficie del material y la tangente a la gota de agua aplicada sobre un punto de contacto (θ), en el cual influyen otros parámetros como la altura de la gota (h) y el diámetro de la superficie de contacto (d) (Figura 7.10), siendo $\theta = 2 \arctg(2h/d)$.

Fig. 7.10: Sección esquemática del ensayo de ángulo de contacto estático, y parámetros que lo definen.

En superficies no ideales⁴⁴ el ángulo de contacto varía en función de diversos fenómenos, como son la rugosidad superficial, la heterogeneidad química, la anisotropía, la existencia de diferentes capas de absorción o la orientación molecular de los compuestos. Por ello, la medida del ángulo de contacto estático será parcialmente indicativa de la humectabilidad de la superficie (UNE, 2009).

La aplicación de productos consolidantes puede hacer variar las propiedades de humectabilidad de una superficie, mientras que los hidrofugantes deben disminuirla. En este sentido, un ángulo de contacto mayor indica un aumento de la hidrorrepelencia de la superficie tratada. Se considera que una superficie es hidrófoba cuando el ángulo de contacto es superior a 90° , umbral por debajo del cual el agua moja al material.

- ✦ Equipo PHOENIX 300 SEO (Surface Electro Optics) con software ImageXP para el procesado y medición de imágenes.

⁴⁴ Una superficie ideal se define por ser plana, horizontal, lisa, homogénea, isótropa y rígida

Metodología

🌿 Laboratorio

El ensayo de ángulo de contacto estático esta estandarizado en diversas normas, en esta tesis nos hemos inspirado en la norma *UNE-EN 15802:2009. Conservación del patrimonio cultural. Métodos de ensayo. Determinación del ángulo de contacto estático*. No se han seguido todas las indicaciones de dicha norma ya que en algunos pasos, como el pre-acondicionamiento de las probetas de ensayo, se ha considerado que tal como se indica en la norma alteraba el estado original del material, alejándose de los objetivos de este trabajo, por ello el único pre-acondicionamiento ha sido el secado en estufa a 35°C.

En este caso las probetas se han debido adaptar a las dimensiones del equipo de análisis, así como a los objetivos del ensayo. Las probetas debían ser lo más planas posibles, de escaso grosor para ajustarse al equipo y con dos caras: externa (alterada) e interna (núcleo sano), como se muestra en la Figura 7.11. Se han tomado varias medidas por cada cara, variando el número entre 2 y 8 medidas según superficie disponible.

Fig. 7.11: Ensayo sobre la probeta MTM27-8. Se indican numerados los puntos donde se han tomado las medidas mediante el sistema de la gota.

Cada probeta tiene aplicados dos tratamientos (se ha evitado medir en la zona central en la que ambos podrían mezclarse), aplicados tanto en una cara interna, como en una cara externa, más rugosa. El equipo controla automáticamente el volumen de la gota depositada sobre la superficie, y calcula el valor del ángulo de contacto.

7.14 ENSAYO DE CAPILARIDAD

El ensayo de capilaridad determina el coeficiente de absorción de agua por capilaridad de una muestra, y es uno de los análisis destinados a definir las propiedades hídricas del material pétreo natural.

Es especialmente útil ya que simula las condiciones de absorción de humedad procedente del terreno sobre el que se asienta el inmueble, puesto que el ensayo determina la cantidad de agua que absorbe una superficie determinada en el tiempo (la superficie en contacto con la fuente de humedad, bien sea de lluvia, de condensación, por encharcamiento del terreno, etc.).

Los resultados aportan información adicional sobre el sistema poroso del material, así como el tipo y tamaño de los poros (Fort, 1996). En el caso de esta tesis lo realmente interesante es el análisis comparativo del proceso de absorción capilar por parte de las probetas antes y después de la aplicación de los diferentes tratamientos.

- ✦ El equipo de ensayo lo forma los diferentes instrumentos necesarios, principalmente, un recipiente de base plana, bayetas absorbentes, una balanza de precisión y un cronómetro.

Metodología

✿ Laboratorio

Se ha seguido la metodología descrita en la norma *UNE- EN 15801:2009 (Conservación del patrimonio cultural. Métodos de ensayo. Determinación de la absorción de agua por capilaridad)*.

Previamente se han de secar las muestras en la estufa, pesando las probetas hasta alcanzar peso constante (cuando dos pesadas consecutivas ofrecen una variación menor de 0.01%). El ensayo consiste en determinar, en intervalos de tiempo bien definidos, la ganancia de masa que experimenta la probeta por absorción capilar, parcialmente sumergida en una lámina de agua de 3 mm de altura, en un recipiente con agua (Figura 7.12). Las probetas se han de orientar sobre el eje X, según la anisotropía de cada pieza, para favorecer y uniformizar la absorción de agua capilar.

Fig. 7.12: Colocación de las probetas de mármol blanco durante el ensayo de capilaridad.

Para hallar el coeficiente de capilaridad (AC) se ha de pesar cada probeta a intervalos de tiempo prefijados, y calcular la variación en la cantidad de agua absorbida por unidad de superficie $-Q_i$ (kg/m^2)- en el tiempo $-t_i(\text{s})$ -. Para calcular AC se utiliza la fórmula dada en la norma UNE:

$$Q_i = [(m_i - m_0)/A],$$

siendo m_0 la masa de la probeta en seco (kg), m_i la masa de la probeta en el tiempo t_i (kg) y A la superficie de la probeta en contacto con el agua (m^2), todo ello en función de la raíz cuadrada del tiempo ($t_i^{1/2}$). Además de este valor numérico, expresado en $\text{kg}/\text{m}^2/\text{s}^{1/2}$, los resultados se representan en una gráfica con las curvas de capilaridad descriptivas de cada probeta.

Los ensayos han durado un total de 192 horas, pesando a intervalos cortos en la primera hora⁴⁵, cada hora durante las primeras 6 horas y cada 24 horas el resto del tiempo hasta el final del ensayo.

Para medir el grado de protección de los tratamientos se ha utilizado la siguiente fórmula: PD_c (%) = $[(WA_{bt} - WA_{af}) / WA_{af}] \times 100$, siendo WA_{bt} la cantidad de agua absorbida en el minuto 30 del bloque PRE-T, y WA_{at} la cantidad de agua absorbida en el minuto 30 del bloque POST-T(I), según indicaciones la norma UNE-EN 16581: 2016.

7.15 ENSAYO DE SATURACIÓN AL VACÍO

Conocido como ensayo de saturación de agua al vacío, saturación accesible al agua o de la balanza hidrostática, determina diversas propiedades físico-mecánicas e hídricas del material: la densidad aparente y real (d_r y d_a), la porosidad abierta o accesible al agua (P_0) y la compacidad (C). No es una técnica portátil pero tampoco destructiva, aunque exige la recogida de muestras de un volumen mínimo determinado.

Los valores de dichas propiedades se obtienen a partir del cálculo de la relación entre el peso en seco de las probetas (m_d), el peso de las probetas sumergidas en agua (m_h) y el peso de las probetas saturadas (m_s , extrayendo el aire de los poros del material e introduciendo agua), así como la saturación accesible al agua en condiciones de vacío (S) -máxima cantidad de agua que un material es capaz de absorber habiendo extraído el aire del interior de sus poros previamente)-. Igualmente, se calcula el índice o grado de compacidad del material mediante el cociente entre la densidad aparente y la real.

⁴⁵ La tabla con los intervalos de tiempo detallados se exponen en el capítulo de resultados.

$$\text{Saturación: } S = \frac{m_s - m_d}{m_d} \times 100 \text{ en \%}$$

$$\text{Porosidad abierta o accesible al agua: } P_0 = \frac{m_s - m_d}{m_s - m_h} \times 100 \text{ en \%}$$

$$\text{Densidad real: } d_a = \frac{m_d}{m_s - m_h} \times 100$$

$$\text{Densidad aparente: } d_r = \frac{m_d}{m_d - m_h} \times 100 \text{ unidades}$$

$$\text{Compacidad: } C = \frac{d_a}{d_r} \text{ adimensional}$$

La densidad de un material depende de su composición mineralógica y porosidad (Benavente, 2006). La diferencia entre la d_r y la d_a , es que la primera excluye la porosidad, mientras la segunda excluye la porosidad abierta o accesible. La porosidad abierta juega un papel fundamental en el deterioro de los materiales pétreos ya que permite el acceso de humedad desde el exterior e influye directamente en factores como su resistencia mecánica, comportamiento frente al ataque químico o resistencia al choque térmico, entre otros. La compacidad es el valor resultante de la relación entre el volumen real de una piedra y su volumen aparente. Está íntimamente ligada con la porosidad, de tal manera, que cuanto más poroso es un material, menos compacto.

La determinación de estos parámetros es fundamental para caracterizar el material, su durabilidad e índice de calidad o alterabilidad (Fort, 2008). Posibilita una completa caracterización del material y su grado de deterioro (por comparación con materiales inalterados) siendo éstos factores determinantes en la durabilidad de los materiales. Nos permite relacionar parámetros físico-mecánicos y complementar los ensayos de tipo hídrico evaluando sus efectos antes y después de la aplicación de los distintos tratamientos consolidantes e hidrofugantes.

Metodología

🌿 Laboratorio

Este ensayo se ha basado en la norma UNE-EN 1936:2007. *Métodos de ensayo para piedra natural: Determinación de la densidad real, densidad aparente, porosidad abierta y porosidad total*, a pesar de no ser una norma enfocada a la conservación de patrimonio cultural sino a construcción e ingeniería.

Procedimiento:

- ✓ Las muestras se han secado durante 48 h a 75 °C y se han pesado
- ✓ Las muestras se han dejado enfriar hasta temperatura ambiente
- ✓ Se han introducido en vacío (2,0 KPa) durante 2 h, y se han sumergido en agua al vacío
- ✓ Inmediatamente después se han dejado en agua durante 24 h
- ✓ A las 24 h se han pesado de nuevo

7.16 ENSAYO DE ABSORCIÓN DE AGUA MEDIANTE PIPETA DE KARSTEN

Esta sencilla prueba permite evaluar, *in situ* o en laboratorio, la absorción y permeabilidad al agua de la superficie de un material.

El único instrumento necesario para este ensayo es el tubo o pipeta de Karsten. Tienen forma de L y una base circular de 3 cm de diámetro, que es el punto de contacto con el paramento (Figura 7.13). El tubo cuenta con una graduación en milímetros en la vertical lo que permite medir el agua absorbida por unidad de tiempo. Los valores obtenidos mediante este sistema no permiten estimar de forma global la absorción real de agua de los materiales (García Morales, 1995), puesto que la duración del ensayo es corta y puntual, sino el análisis comparativo entre materiales, o zonas del mismo material con diferentes estados de conservación o tratamientos.

Fig. 7.13: Mediciones con la pipeta de Karsten sobre cornisa de mármol blanco del frente de escena.

El procedimiento para realizar este ensayo es el siguiente:

- 1) Se fija la base del tubo con masilla plástica a la superficie a medir asegurando la máxima estanqueidad y evitando filtraciones.
- 2) Se controla la verticalidad del tubo.
- 3) Se llena el tubo de agua hasta el nivel de columna definido
- 4) Se revisa la base del tubo ante posibles filtraciones de agua.
- 5) Se mide la reducción que experimenta la columna de agua en un tiempo dado. En esta investigación se utilizará tiempos de 1, 5, 6, 10 y 30 minutos.

Existen diversas fórmulas para valorar los resultados, la propuesta por Edward B. Grunau (Grunau, 1970) supone la estimación de la permeabilidad al agua de lluvia batiente, midiendo el grado de permeabilidad en función del agua que penetra en el material (ml) en 10 minutos, como se indica en la siguiente tabla (Tabla 7.5):

Más de 3,0	Permeabilidad muy alta
De 2,4 a 3,0	Permeabilidad alta
De 1,0 a 2,4	Permeabilidad media
De 0,4 a 1,0	Permeabilidad baja
De 0,2 a 0,4	Impermeabilidad relativa
De 0,1 a 0,2	Impermeable
Menos de 0,1	Sin actividad capilar

Tabla 7.5: Estimación de la permeabilidad al agua de lluvia (ml/10 min) según Grunau.

Otros procedimientos, como el propuesto en la norma UNE-EN 16581: 2016, promueven la pre-evaluación del comportamiento de los productos hidrofugantes. La fórmula propuesta en la norma permite cuantificar la cantidad de agua absorbida (WA_{LP}) por unidad de superficie (S), mediante la fórmula:

$$WA_{LP} = \frac{WA_{30} - WA_5}{S}$$

donde WA_{30} se refiere a la cantidad de agua absorbida en 30 minutos (ml) y WA_5 la absorbida en los primeros 5 minutos, dividido entre la superficie de contacto de la pipeta, 3cm de diámetro (área=7,07 cm²). Con este valor se puede llegar a medir el grado de protección (PD_{LP}) de los tratamientos hidrofugantes, comparando los valores antes del tratamiento ($(WA_{LP})_{bt}$) y después ($(WA_{LP})_{at}$) mediante la siguiente fórmula:

$$PD_{LP} (\%) = \frac{(WA_{LP})_{bt} - (WA_{LP})_{at}}{(WA_{LP})_{bt}} \times 100$$

Metodología

In situ

La pipeta de Karsten ha sido el único ensayo realizado *in situ* para la medición de la capacidad de absorción, tanto de las áreas tratadas NT, como de las áreas con antiguas intervenciones AT. En el caso del bloque NT, se ha realizado un único ensayo comparando entre zonas con y sin tratamiento, transcurridos 15 meses de la aplicación de los tratamientos.

CAPÍTULO III

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

8. ANÁLISIS DE LOS CASOS DE ESTUDIO

8.1 INTERVENCIONES DE CONSERVACIÓN Y RESTAURACIÓN

8.1.1 Conjunto del Teatro romano

Las excavaciones arqueológicas, dirigidas por José Ramón Mélida y Maximiliano Macías, comienzan en 1910, existiendo desde entonces la intención de conservar *in situ* la mayor parte del monumento, reconstruir⁴⁶ el Teatro y ponerlo en valor. Es el propio Macías el encargado de redactar el primer proyecto de restauración del frente escénico en 1916, una vez finalizadas las excavaciones de la escena y el graderío (1914). La ejecución se encarga al arquitecto sevillano Aurelio Gómez Millán, que entre 1921 y 1922, reconstruye el primer cuerpo del frente escénico (Figura 8.1). En una segunda fase de intervención, entre 1923 y 1925, el mismo arquitecto trabajó en la restauración del entablamento del orden inferior (Barroso Martínez y Morgado Portero, 2002). Para ello Gómez Millán se preocupó de estudiar los textos de Vitrubio y las soluciones constructivas como las de los Teatros romanos de Orange (Francia) y Dougga (Túnez), tratando de documentar obras análogas que le permitiesen argumentar sus propuestas.

Fig. 8.1: Estado de la escena tras las excavaciones (1916) (izda.) y primeras obras de restitución de elementos constructivos de la escena (1921) (dcha.) (Imagen : Barroso Martínez y Morgado Portero, 2002)

A partir de 1964 José Menéndez-Pidal es el encargado de finalizar la reconstrucción del conjunto del Teatro, actuando en toda su extensión y dándole el aspecto final que observamos en la actualidad. En la práctica impera el criterio de monumentalidad, por encima

⁴⁶ Se habla en varios textos de anastilosis, término que hace referencia a la reposición de elementos arquitectónicos en su lugar original. Sin embargo, en el caso del teatro emeritense, se trata más bien de una reconstrucción, ya que se basa en hipótesis y estudios comparativos para el levantamiento de la escena, sin tener la certeza de cuál era la colocación original de cada elemento.

del contexto urbanístico, tratándose de intervenciones de restauración de carácter aislacionista en los que prima el aspecto artístico y paisajístico (Pardo Fernández, 2013). El propio Menéndez-Pidal dice, sin embargo, inspirarse en las directrices de la doctrina de Camilo Boito (Menéndez-Pidal, 1976): mínima intervención, diferenciación de lo nuevo frente a lo antiguo y respeto al valor histórico del monumento. En este sentido, centrándonos en el frente de escena, la metodología general de actuación se puede resumir en algunos puntos clave⁴⁷:

- i. Consolidación estructural en zonas de inestabilidad manifiesta empleando llaves ocultas de hormigón armado, así como cemento como mortero estructural y en inyección a baja presión.
- ii. Recrecido de fábricas mediante el empleo de materiales de construcción modernos.
- iii. Reposición de sillares con piedra artificial y, en casos excepcionales, sillares de granito labrados *ad hoc*.
- iv. Recomposición de piezas fragmentadas con fijaciones de anclajes recibidos y pegados con resinas de alta resistencia y sellados con mortero de cemento.

Para la reconstrucción⁴⁸ de la escena se clasificaron todos los elementos estructurales y se montaron en una fase preliminar a su reubicación. La mayoría de las columnas, incluyendo basas y capiteles, y la práctica totalidad de las cornisas del primer y segundo orden, se conservaban entre los restos excavados, aunque en estado fragmentario, por lo que se procedió a su recomposición mediante el uso de una resina sintética (Krauto[®]), en sustitución del cemento, y cosidos con lañas de acero.

La nueva composición de la escena supuso el desmontaje del entablamento del primer orden realizado por Gómez Millán, por considerar Menéndez-Pidal que sus elementos estaban erróneamente dispuestos.

⁴⁷ Los datos sobre las restauraciones ejecutadas por Menéndez-Pidal se han tomado tanto de los proyectos, informes y planos depositados en el Archivo General del IPCE, como del texto, del mismo autor, *Algunas notas sobre la restauración y atención prestadas a los monumentos emeritenses* (1976).

⁴⁸ El término reconstrucción no aparece en el texto de Menéndez-Pidal que prefiere usar remontaje, en un intento de evitar el primero, cuya connotación sin duda le debía parecer inapropiada por su asimilación a rehacer, en un contexto de rechazo a la restauración en estilo de le-Duc y al falso histórico.

Solo se introdujeron dos fustes de nueva construcción por razones de estabilidad a ambos lados de la valva regia, contruidos con mármol de las canteras de Estremoz (la utilizada en la obra primitiva) y marcados con una R para distinguirlos del resto. Los arquitrabes se recompusieron con hormigón armado, sobre ellos se asentó una estructura de ladrillo hueco para aligerar el peso de las columnas. Los elementos ornamentales originales se graparon sobre esta base con fijaciones metálicas.

En 1996 Agora S.L. ejecuta un proyecto de intervención general en el frente escénico, dirigido por el restaurador Juan Aguilar, a cargo de la Consejería de Cultura y Deporte de Extremadura. Los criterios de intervención se ajustan ahora a la evolución de la disciplina reflejada en las diferentes Cartas de Restauración, privilegiando los criterios de compatibilidad de materiales y mínima intervención. A continuación se describen los principales tratamientos ejecutados y la metodología de intervención (Aguilar, 1996):

- i. Recogida y análisis de muestras: se realizaron análisis de tipo mineralógico (principalmente del mármol) y biológico, para determinar el origen y tipología de los microorganismos que cubrían la superficie de algunos materiales (líquenes, algas y bacterias).
- ii. Limpieza de excrecencias y depósitos de suciedad: lavado y cepillado de la superficie, asimismo se utilizó un compuesto básico para neutralizar la acción de los compuestos ácidos.
- iii. Reparación y saneado del sistema de evacuación de aguas: la limpieza de depósitos en los canales de desagüe permitió recuperar la canalización y evacuación del agua de lluvia.
- iv. Reparación y saneado de las fábricas de ladrillo: en plinto y antepecho, rematado por un revoco de mortero de cal y marmolina.
- v. Reparación y saneado de suelos y cubiertas: se eliminaron las partes deterioradas y se repuso en su lugar un nuevo mortero impermeabilizante con ligera pendiente para favorecer la evacuación de aguas.
- vi. Reparación y fijación de placas de piedra artificial en el arquitrabe: mediante el uso de vástagos de fibra de vidrio anclados con resina epoxi.
- vii. Saneado de juntas de mortero en los muros: con el fin de evitar la entrada de humedad se limpiaron las juntas degradadas en muros de sillares y mampostería, y se repuso mortero de junta compuesto por cal, arena y marmolina.

- viii. Eliminación y reposición de morteros de revestimiento del antepecho del cuerpo superior: se dispuso un nuevo mortero a base de cal morena de Extremadura, arena y polvo de mármol (1:1:1).
- ix. Protección de cornisas: se cubrió la superficie horizontal de las cornisas con un mortero protector a base de cal y marmolina (1:1,5) creando una ligera inclinación para la evacuación de agua de lluvia. Además se instaló un goterón con mortero sintético en el borde de las cornisas para evitar la formación de escorrentías.
- x. Tratamiento de los mármoles⁴⁹ (Figura 8.2):
 - Limpieza general mediante cepillado suave y papetas de agua desmineralizada para la eliminación de depósitos, añadiendo, puntualmente, bicarbonato de amonio al 5% para el reblandecimiento, y eliminación, de costras duras.
 - Eliminación y control del biodeterioro mediante la aplicación de un biocida (las algas se trataron con sal cuaternaria de amonio), y posterior eliminación por medios mecánicos.
 - Fijación de fragmentos desprendidos mediante la inserción de vástagos de fibra de vidrio y resina epoxi inyectada a presión.
 - Se eliminaron los anclajes de hierro oxidados y en riesgo de desprendimiento, en otros casos, se mantuvieron aplicando un tratamiento de inhibición (ácido tánico), resina acrílica protectora, resina epoxi para la fijación y finalmente, sellado de las grietas mediante mortero de cal, marmolina y resina acrílica.
 - Eliminación de morteros y resina envejecidos.
 - Sellado de fisuras y grietas con inyecciones de resina epoxi cargada con polvo de mármol, y posterior emplastecido con mortero de cal y polvo de mármol.
 - Consolidación puntual con silicato de etilo en zonas afectadas por disgregación.
 - Protección final de toda la superficie marmórea mediante la aplicación de un producto hidrofugante (siloxano).

⁴⁹ Solo se intervinieron los mármoles blanco y gris, no hay registro de tratamientos sobre mármol rosa.

Fig. 8.2 Tratamiento de los mármoles en el frente de escena, intervención ejecutada por Agora S.L. en 1996 (Imagen : Aguilar, 1996).

Posteriormente, y hasta la fecha, no se ha ejecutado ningún otro proyecto general a todo el frente de escena, si no intervenciones puntuales o parciales para resolver problemas concretos, ejecutados por el Consorcio de Mérida. En 2005 y 2010 se procedió a la recolocación de cinco fragmentos en cornisas y dos fragmentos del zócalo del podio del primer cuerpo de columnas, que se presentaban desplazadas con riesgo de desprendimiento (Figura 8.3).

Fig. 8.3: Retirada de fragmentos con riesgo de desprendimiento y recolocación *in situ* (Imagen: Consorcio de Mérida).

Durante estos últimos años se han documentado alrededor de treinta desprendimientos de fragmentos marmóreos en el frente, registrándolos y documentándolos para su almacenamiento en las instalaciones del Consorcio de Mérida (Figura 8.4).

Fig. 8.4 Documentación de fragmentos, recogidos y depositados en almacén (Fuente: Consorcio de Mérida).

En junio de 2014 se renovaron los morteros del enfoscado del plinto del segundo orden, empleados en la intervención de 1996, al encontrarse en un deficiente estado de conservación, como veremos en el siguiente punto.

Por último, se ha ejecutado recientemente (durante el mes de junio de 2015) una intervención parcial para la restauración del sector B.III⁵⁰, en el extremo más oriental del frente escénico (Figura 8.5a), por parte de la empresa Resgal S.L. (García González, 2015).

Las actuaciones se han dirigido, principalmente, a labores de limpieza, eliminación de elementos deteriorados de anteriores intervenciones y consolidaciones puntuales.

- i. Limpieza general mediante cepillado manual
- ii. Saneado y eliminación de morteros de restauración deteriorados y sustitución por nuevos morteros de cal.
- iii. Eliminación de biopátinas y suciedad superficial en mármoles (Figuras 8.5b y c), mediante la combinación de limpieza en seco y con agua destilada.
- iv. Tratamiento de los anclajes metálicos mediante la aplicación de un producto *transformador de óxido* (Xilazel®) (Figura 8.5d), y posterior recubrimiento con mortero de cal y marmolina.
- v. Reintegraciones volumétricas puntuales con mortero de cal.
- vi. Consolidación de elementos fracturados mediante inyección de lechadas de cal y posterior sellado con mortero de cal y marmolina.
- vii. Eliminación del goterón de mortero sintético instalado en la intervención de Ágora en 1996 dado su estado fragmentario y su escasa funcionalidad para evacuar el agua de escorrentía (Figura 8.5e).

Durante la intervención se documenta la caída de varios fragmentos marmóreos en el área de actuación.

⁵⁰ Ver Anexo II: Sectores del frente de escena y Casa del Mitreo.

Fig. 8.5: Obras de restauración en el Sector B.III: a. andamiaje del sector B.III; b. limpieza de las cornisas de mármol (B.III.3) con agua destilada (zona marcada en rojo); c. limpieza en seco de biopátinas; d. tratamiento de anclajes metálicos; e. eliminación del goterón en cornisas (Imágenes: García González, 2015).

La denominada Casa Basílica, junto al Peristilo, fue excavada por Mérida en 1916 e intervenida para cubrir la habitación del *tablinum*, donde se conservaban *in situ* un mosaico y restos de pintura mural, con una losa de hormigón, presente hasta la actualidad. En 1972 se retoman los trabajos de consolidación de las estructuras dado el avanzado estado de deterioro que mostraba, realizándose un recrado de los muros con ladrillo y hormigón, pero manteniendo la cubierta anterior. La memoria descriptiva de la intervención no es muy extensa ni detallada, sin embargo vemos que en la partida presupuestaria incluye también el “Resanado y consolidación de las fábricas del *tablinum* con repasos de sus huecos, hornacinas, jambeados, etc.”, así como la “Consolidación y montaje de las piezas sueltas, basas y pilares del Atrio”. No incluye ningún tipo de actuación sobre mosaicos o pinturas murales, que reserva para futuras campañas, señalando, eso sí, su necesidad dado su valor artístico e histórico.

Efectivamente mosaico y pinturas fueron tratados posteriormente, en fechas indeterminadas (entre las décadas de 1960 y 1970), por Juan Antonio Díaz Pintiado, gracias al cual se han conservado gran parte de los mosaicos y pinturas murales que hoy día se exponen en el Museo de Arte Romano. En algunos casos, como el que nos ocupa, fueron reubicados en su lugar original tras el tratamiento. La metodología usada por Díaz Pintiado consistía en el arranque y posterior consolidación del mosaico mediante la creación de un nuevo soporte de cemento, esto ha favorecido la conservación de la integridad física de los mosaico, pero el uso de cemento ha requerido de nuevas actuaciones para paliar los efectos dañinos derivados del uso de cemento. Para evitar el avance del deterioro se recurrió, en 2011, a una solución provisional eliminando el soporte hormigón, consolidando los bordes con un mortero sintético (PLM[®]) y cubriendo las lagunas con gravilla lavada, lo que permite la respiración del mosaico.

El resto de pavimentos musivos conservados en el corredor del atrio se cubrieron con geotextil y tierra, sin embargo son varios los puntos en los que se ha perdido esta protección, debido al continuo tránsito de los visitantes, y estos mosaicos quedan expuestos a la intemperie.

Además, se sabe que hubo en los años noventa intervenciones centradas en la restauración de las pinturas murales del *tablinum*, donde se realizaron rellenos de lagunas con mortero de cal, repintes y reintegración de la policromía mediante *tratteggio*, sin embargo no se ha encontrado documentación relativa a dicha intervención.

8.1.2 Casa del Mitreo

Las primeras excavaciones, dirigidas por Eugenio García Sandoval, datan de 1964, aunque se tenían noticias de hallazgos puntuales en este solar desde principios de siglo. Desde este momento se toman algunas medidas para la protección de los elementos más singulares, entre las cuales:

- Cerramiento y cubierta de algunas estancias por su interés artístico (privilegiando la conservación de pintura mural y mosaicos): las habitaciones subterráneas, el *tablinum* donde se descubre el Mosaico Cosmogónico (García Sandoval, 1969) y la denominada sala o habitación de las pinturas, mediante el recrecido de los muros con hormigón y cubiertas de uralita (Figura 8.6).

Fig. 8.6: Vista aérea, estado del yacimiento anterior a 1987: habitaciones subterráneas (1), tablinum (2) y la habitación de las pinturas (3) (Imagen : Jimenez Ávila, 1999).

- Protección de muros y pintura mural con remate de aleros de teja árabe a dos aguas (Figura 8.7).
- Consolidación de pinturas murales con mortero de cemento para la fijación de los bordes y relleno de lagunas y grietas.
- Consolidación de los muros con mortero de cemento y recrados de ladrillo.
- Pavimentación con soleras de hormigón en los espacios abiertos y zonas de pasillo.
- Arranque de pintura mural y mosaico y posterior montaje sobre nuevos soportes de cemento reforzado con malla metálica. En algunos casos han sido repuestos en su lugar de origen mediante fijaciones metálicas, en otros, como el de la Figura 8.8, el proceso de arranque quedó sin concluir y se abandonó en el yacimiento, la contracción de la cola arrancó la pintura que se perdió irremediablemente.

Fig. 8.7: Tejadillos proyectores sobre los muros (Imagen: Cordero Cordero y Altieri Sánchez, 1989).

Fig. 8 8: Restos de intervenciones de arranque en el muro norte de la sala de las pinturas (Imagen: *Op. cit.*, 1989).

Finalizada la intervención, el conjunto se encontraba expuesto a diversos factores medioambientales de degradación y las medidas de conservación tomadas no ofrecían suficiente protección ni a las estructuras, ni a pintura y mosaicos, por lo que los agentes de alteración climáticos (humedad y radiación solar principalmente) y biológicos (crecimiento de líquenes, hongos y musgos, así como vegetación mayor) fueron degradando gravemente los restos durante años. Algunos procesos de alteración vieron multiplicados sus efectos por las intervenciones realizadas, por ejemplo la pavimentación de hormigón agravaba el problema de la humedad desviándola hacia los muros con pintura mural. En los años ochenta las principales alteraciones documentadas eran las siguientes (Cordero Cordero y Altieri Sánchez, 1989):

➤ Pintura mural:

- Desprendimiento de los revestimientos de pintura mural debido a la frágil adherencia entre el soporte y la capa de preparación
 - Causas: las fluctuaciones de temperatura y humedad provocan un proceso continuo de contracción-dilatación del mortero (agravado en aquellas capas preparatorias con presencia de arcilla) sobre el cual se asientan las pinturas, generando no solo la separación del muro, también la disgregación del propio mortero. A ello hay que añadir el daño físico debido a la intrusión de raíces de plantas arbustivas. Además, el tránsito de vehículos por las carreteras adyacentes al yacimiento generaba vibraciones del terreno.
- Desprendimiento de la policromía, formación de costras de carbonatos y otras sales, y proliferación de musgos y hongos, además de diversas manchas (manchas de agua de cal o consolidaciones de grietas y bordes sin patinar) y alteraciones de intervenciones anteriores.
 - Causas: la humedad que asciende por capilaridad encontrando su punto de evaporación en las pinturas murales, donde cristalizan las sales, además de las procedentes del sustrato geológico, están las añadidas por el cemento.
- Pérdida de viveza de los colores y velos blanquecinos.
 - Causas: la radiación directa del sol da lugar a reacciones fotoquímicas que varían la composición y aspecto de los pigmentos, que pierden color de forma gradual pudiendo llegar a perderse completamente.

➤ Estructuras

- En este caso los primeros tratamientos de protección, y la escasa altura de los muros, habían permitido que se mantuviesen en un estado de conservación bueno, sin alteraciones notables.

Para conservar el yacimiento se hizo necesario emprender un gran proyecto de cerramiento arquitectónico que aislase a los restos de las inclemencias meteorológicas. Los primeros trabajos de restauración se inician en 1987 con una doble función, por un lado la instalación de una cubierta protectora, por otro, adecuar el espacio para la visita, facilitando la mejor contemplación y comprensión de los restos, mediante la instalación de pasarelas y diversos recursos museográficos. Esta intervención conllevó una importante fase inicial de *desrestauración*, eliminando las estructuras protectoras instaladas en los años sesenta, que distorsionaban la legibilidad del conjunto, además de generar daños.

La documentación relativa a las intervenciones de restauración de las últimas dos décadas es escasa y dispersa.

- i. Las primeras actuaciones se centraron en la eliminación de los elementos de protección anteriores: tejadillos, recrecidos de cemento, cerramientos de hormigón y cubiertas de uralita, además de las soleras de hormigón.
- ii. Instalación de la estructura protectora con cubierta invertida de metal revestido de placas de madera, con tres lucernarios coincidentes con los espacios abiertos, o patios, para permitir la iluminación del interior (Figura 8.9).

Fig. 8.9: Imagen de la cubierta en la actualidad.

- iii. Una vez instalada la cubierta se procedió a la ejecución del proyecto de restauración de pinturas murales y mosaicos, dado el deficiente estado de conservación en el que se encontraban, tras más de catorce años a la intemperie.
- iv. Se realizaron labores de drenaje del área del yacimiento para eliminar los problemas ocasionados por la humedad procedente del sustrato geológico. Así como la impermeabilización de muros y pavimento.
- v. Tratamientos de restauración aplicados a la pintura mural:
 - Limpieza: además de métodos de limpieza mecánica, se emplearon también métodos químicos como disolventes orgánicos o la Papeta AB57⁵¹. Se menciona, sin especificar, el uso de reactivos químicos para la eliminación de las costras de carbonatos.
 - Consolidación: mediante inyección de resinas acrílicas y siliconadas, así como relleno de grietas y lagunas con mortero de cal. Eliminación de los bordes de cemento y consolidación con nuevo mortero de cal y arena fina o polvo de mármol.
 - Fijación y protección de la policromía: aplicación de resinas acrílicas en disolución (principalmente Acril[®] y Paraloid[®]).
 - Arranque del panel completo: en aquellos casos en que la capa de preparación había perdido consistencia y/o adherencia al soporte se hizo necesario su arranque y montaje sobre un nuevo soporte.
 - Reintegración de lagunas con mortero sintético de restauración y reintegración cromática con tintas planas y *tratteggio* en las zonas donde se puede reconocer la forma en la laguna, en aquellas zonas donde no era posible devolver la unidad de la imagen se aplicó el mortero en un nivel rebajado con respecto a la capa pictórica.
- vi. Tratamientos de restauración aplicados a los mosaicos:
 - Arranque y transferencia a un nuevo soporte: la mayoría fueron instalados sobre soportes de cemento y mallas metálicas.
 - Reubicación en su lugar original

⁵¹ Formulada por el matrimonio Mora desde el ICR de Roma, contiene una mezcla de diferentes reactivos: agua, EDTA (agente quelante), bicarbonato de amonio, bicarbonato de sodio, (bases neutralizadoras del ácido) un tensoactivo (Desogen[®] o NewDes[®]) y carboximetil celulosa (agente espesante).

- Reintegración de lagunas.
- Consolidación de juntas y perímetro del mosaico con mortero de cal.
- vii. Revestimiento y estucado de los recrecidos de los muros con mortero fino en tono amarillento que permite distinguir el muro original.
- viii. Acondicionamiento para la visita con la instalación de pasarelas alrededor del perímetro marcado por la cubierta y paneles informativos en varios puntos del recorrido para facilitar la comprensión de los diferentes espacios de la *domus* y de los elementos decorativos.

Estas son las intervenciones y tratamientos que se han podido extraer de los proyectos y artículos consultados, aunque existen algunas divergencias al comprobar su existencia en el propio yacimiento. Es necesario señalar que los diferentes elementos estructurales y decorativos de la casa han sido, y son, objeto de variados tratamientos puntuales de forma continua, e incluso lugar de prácticas durante algunos de los cursos de restauración de pintura mural y mosaico que ofrece el Consorcio durante el periodo estival, por lo que no es fácil saber con precisión los tratamientos aplicados en cada elemento, complicándose, más si cabe, por la inexistencia de informes publicados.

8.2 ANÁLISIS DE VISU DEL ESTADO DE CONSERVACIÓN

Son muchas las variables que se deben tener en cuenta a la hora de realizar una valoración diagnóstica, ya que ambos conjuntos se encuentran a expuestos al medio aéreo, en el caso del Teatro sin protección alguna, un medio agresivo, donde actúan múltiples agentes de degradación.

Los factores medioambientales forman un grupo heterogéneo, fluctuante y con efectos a corto, medio y largo plazo. El contexto geográfico de Mérida comporta notables oscilaciones de temperatura y humedad, así como fuertes radiaciones solares en los meses de verano. Todo ello desencadena diversos procesos de degradación de tipo físico, químico y mecánico.

Dentro de este grupo sin duda es el agua, mayoritariamente el agua de lluvia e infiltración, el factor que mayor degradación causa en el conjunto emeritense. Supone daños de tipo físico y químico, fundamentalmente, sobre todo tipo de geomateriales. Las escorrentías y el encharcamiento del agua de lluvia son particularmente dañinos, de forma localizada pero en cantidad considerable, afectando notablemente a ambos casos de estudio, y desencadenando procesos de degradación por disolución y biodeterioro.

La suciedad generalizada, y en especial la derivada de la presencia de animales como palomas o arácnidos, favorecen el deterioro del material y favorece la colonización biológica.

Por último, el factor humano supone un grupo considerable de riesgo, formando un conjunto heterogéneo de factores de alteración. Dentro de este grupo, las intervenciones de restauración son un elemento a destacar, ya que provocan alteraciones a corto, medio y largo plazo, graves no solo en cuanto a la preservación integral del material, también en lo relativo a su apariencia, valor artístico o lectura cultural. La correcta documentación, es una medida de conservación preventiva de especial relevancia cuando se trata de evaluar la efectividad de tratamientos pasados, con vistas a adecuar las propuestas futuras.

La evaluación de antiguas intervenciones ofrece una gran oportunidad para corregir o evitar metodologías inadecuadas de intervención. Para ello, es imprescindible partir de un profundo conocimiento del bien, de su estado de conservación y de los diferentes factores que afectan a dicho estado de conservación.

A continuación se describen los principales agentes e indicadores de deterioro, observados mediante reconocimiento macroscópico, de visu, tanto en el recinto del Teatro romano, concretamente en las zonas de intervención de este proyecto, el frente escénico y Casa Basílica, como en la Casa del Mitreo.

8.2.1 Factores de deterioro

i. Causas de origen extrínseco

a. Ambientales:

➤ Características del contexto geográfico: Mérida goza de un clima continental-mediterráneo de influencia atlántica que se caracteriza por elevados contrastes térmicos y abundancia de precipitaciones. Se dan altas temperaturas en verano, con medias máximas de 34,7°C, e inviernos suaves con mínimas que rara vez bajan de los 0°C, con una media anual de 17°C (Tabla 8.2). La humedad relativa media es del 64%, también muy fluctuante entre verano e invierno. El régimen de precipitaciones medio es escaso, sin embargo se dan algunos meses de abundante lluvia, principalmente entre noviembre y marzo, con lluvias intensas ocasionales, y existiendo ciclos periódicos de sequía (AEMET, 2015).

Mes	T	TM	Tm	R	H	DR	DN	DT	DF	DH	DD	I
Enero	8.6	14.0	3.3	50	79	6.6	0.1	0.1	10.0	8.1	6.7	146
Febrero	10.3	16.1	4.5	42	74	6.0	0.1	0.4	6.2	3.9	6.1	163
Marzo	13.3	20.1	6.6	30	65	4.9	0.0	0.6	2.7	0.8	7.8	226
Abril	15.1	21.6	8.7	49	64	7.0	0.0	1.9	1.2	0.0	5.4	244
Mayo	18.7	25.7	11.6	36	58	5.6	0.0	2.4	0.8	0.0	6.2	292
Junio	23.4	31.4	15.5	14	52	2.2	0.0	1.4	0.2	0.0	10.8	335
Julio	26.1	34.8	17.3	4	48	0.5	0.0	0.9	0.1	0.0	20.0	376
Agosto	25.9	34.5	17.3	5	49	0.7	0.0	0.9	0.0	0.0	17.0	342
Septiembre	22.9	30.5	15.2	24	56	3.2	0.0	1.7	0.6	0.0	9.8	260
Octubre	17.8	24.1	11.5	61	68	7.0	0.0	1.1	3.0	0.0	6.9	206
Noviembre	12.7	18.2	7.2	65	76	7.3	0.0	0.6	6.6	1.1	6.7	155
Diciembre	9.7	14.4	4.9	69	82	8.2	0.0	0.7	8.2	4.9	5.7	114
Año	17.1	23.8	10.3	447	64	59.2	0.1	12.9	39.4	18.9	109.1	2860

Tabla 8.1⁵²: Valores climatológicos entre 1981 y 2010 para la estación meteorológica de la AEMET en Badajoz aeropuerto. Leyenda: T Temperatura media mensual/anual (°C); TM Media mensual/anual de las temperaturas máximas diarias (°C); Tm Media mensual/anual de las temperaturas mínimas diarias (°C); R Precipitación mensual/anual media (mm); H Humedad relativa media (%); DR Número medio mensual/anual de días de precipitación superior o igual a 1 mm; DN Número medio mensual/anual de días de nieve; DT Número medio mensual/anual de días de tormenta; DF Número medio mensual/anual de días de niebla; DH Número medio mensual/anual de días de helada; DD Número medio mensual/anual de días despejados; I Número medio mensual/anual de horas de sol.

Los daños ocasionados por ciclos de hielo-deshielo serán puntuales ya que la temperatura rebaja en pocas ocasiones el límite de 0°C. Más graves pueden ser los daños ocasionados por las fluctuaciones térmicas, la elevada temperatura estival y la intensa insolación, pero también los fuertes contrastes noche-día que se dan en el periodo invernal.

La ciudad de Mérida se asienta en la cuenca del Guadiana, concretamente entre este río y su afluente el Albarregas, el nivel freático del Guadiana se encuentra a poca profundidad y con caudal constante, por lo que la humedad del terreno es un agente de deterioro viable. Las

⁵² Estas tablas son un extracto de la publicación denominada "Guía resumida del clima en España 1981-2010", que puede descargarse desde la página de publicaciones en línea de la web de la AEMET.

radiaciones solares son especialmente intensas en esta zona, lo que, unido a la humedad natural del terreno, provoca frecuentes efectos de condensación del agua, o rocío, durante la noche sobre la superficie de los elementos expuestos.

La humedad, ya sea procedente del medio ambiente, de lluvia o por ascensión capilaridad, supone uno de los más graves problemas para ambos conjuntos arqueológicos, y es origen de variados procesos de degradación.

La contaminación medioambiental no es elevada, a pesar de ser un centro urbano, lo que supone un riesgo leve en la actualidad. Sin embargo es preciso mencionar que en los análisis realizados por la empresa Agora S.L. en 1996 demostraron daños derivados de la acumulación de partículas sólidas contaminantes (sulfurosas), o PSC, sobre el frente escénico del Teatro (Aguilar, 1996). Por este motivo no es prudente descartar este factor como potencial agente de deterioro a largo plazo.

b. Biodeterioro:

➤ Animal: Como es habitual en todo centro urbano, se da una presencia de aves, especialmente dañinas son las palomas, cuyas deposiciones generan suciedad y alteraciones de tipo químico debido a la reacción del ácido úrico con el material pétreo. La presencia de insectos y arácnidos es especialmente notable en algunas áreas, como cornisas y pinturas murales, así como de gatos.

➤ Vegetal: La presencia de vegetación es continua, tanto en el entorno circundante a los monumentos como en las propias estructuras. En el caso de Teatro, su continuo estado de exposición a la intemperie provoca que este crecimiento sea continuo, si bien las labores de mantenimiento permiten eliminar periódicamente las plantas menores que van creciendo sobre las estructuras.

➤ Microorganismos: Líquenes, musgos y algas son los microorganismos más extendidos. En los años noventa la colonización biológica del frente escénico era notable (Figura 8.10), y su eliminación fue uno de los principales objetivos de la intervención ejecutada en 1996 (Aguilar, 1996). Aunque se aplicó un compuesto biocida (sales cuaternarias de amonio), el efecto de estos productos es limitado en el tiempo y la progresiva colonización de las estructuras del frente de escena es un riesgo presente. Además, la suciedad y los excrementos de palomas motivan también el crecimiento de microorganismos, agravado en las zonas de umbría y

recovecos resguardados del efecto lavado de lluvia. También en la Casa del Mitreo se da una proliferación de microorganismos sobre algunos mosaicos y pinturas murales.

Fig. 8.10: Testigo de costra biológica sobre las columnas de mármol del Frente escénico, 1996. (Imagen: Agora S.L.).

c. Antrópicos

➤ Usos y turismo: En el caso del Teatro romano, la celebración anual del Festival de Teatro Clásico, es un riesgo potencial para el frente escénico. La instalación de los equipos de luz y sonido, o el impacto acústico de los conciertos que tienen lugar en el Teatro durante el mismo festival, son fuente probable de lesiones de tipo físico y mecánico.

El peso de estos equipos genera tensión estructural, los focos son fuente de calor intenso puntual generando procesos continuos y extremos de fluctuación de la temperatura y con ello de contracción y dilatación del material, con las consecuentes tensiones mecánicas. Además, gran parte de los materiales y productos de restauración se degradan rápidamente bajo estos focos de luz, como las resinas sintéticas.

Por otra parte, en el caso del Teatro, los turistas frecuentemente se sientan, o se apoyan, sobre los mármoles del zócalo, si bien es cierto que el personal de vigilancia del recinto suele evitarlo. En la Casa del Mitreo la mayoría de estructuras están protegidas del tránsito de visitantes por la pasarela, y por lo tanto este factor apenas genera daños.

➤ Intervenciones de restauración: Las intervenciones de restauración han sido muchas y muy variadas, inicialmente con metodologías propias de la reconstrucción arquitectónica, muy agresivas para el caso particular del material arqueológico. Además, se han ido superponiendo diversos tratamientos sobre un material ya de por sí frágil, este caso es evidente en la Casa del Mitreo, donde pinturas murales y mosaicos, así como las estructuras, han sido objeto de continuas intervenciones, incluyendo un proyecto de *desrestauración*.

En el Teatro las primeras intervenciones se centran, como hemos mencionado, en la reconstrucción arquitectónica, caracterizadas por el uso de cemento y grapas metálicas para la fijación de fragmentos pétreos.

Las propiedades de resistencia y durabilidad propias del cemento portland han motivado que haya sido durante años el conglomerante por excelencia para restauración, sobrevalorándose en detrimento de los tradicionales. El gran problema derivado del uso del cemento, como material de restauración, es la gran diferencia que existe entre sus propiedades físico-químicas y las de los morteros tradicionales presentes en la obra (Almagro Gorbea, 1992):

- Su indudable mayor resistencia hace que sea un material acentuadamente más rígido que el material sobre el que se asienta, esta diferencia de elasticidad crea una zona de grandes tensiones entre ambos materiales que desencadena la separación y rotura, así como la disgregación del mortero tradicional.
- La diferencia en el coeficiente de dilatación térmica entre cemento y piedra o ladrillo puede ser del orden del doble, siendo el fraguado del cemento un proceso exotérmico. Las diferencias de temperatura se traducen en fuertes tensiones internas que pueden generar fisuras y grietas, que además del daño mecánico, permitirán el acceso de humedad hacia el interior.
- Entre las propiedades del cemento esta también su elevada densidad y alta conductividad térmica, que favorecen la condensación de humedades en su interior. A ello hay que añadirle su escasa permeabilidad al vapor de agua.
- Además de los daños físicos, la composición química del cemento es mucho menos estable, contiene iones libres y sales solubles que migran hacia el interior del sistema poroso de la fábrica, cristalizando allá donde desemboquen. Es especialmente sensible a compuestos de azufre, por lo que en ambientes contaminados, y en presencia de sulfatos se degrada rápidamente.

Además, los anclajes, llaves o grapas de metal sufren un proceso de degradación por corrosión en contacto con la humedad por el cual aumenta de tamaño, al hincharse provoca la aparición de grietas que acaban fracturando el material pétreo y que supone lesiones de tipo mecánico; grietas, fisuras y rotura, además de manchas de óxidos y otros compuesto derivados de la corrosión.

ii. Causas de origen intrínseco

➤ Características de los materiales constructivos: la arquitectura pública de *Augusta Emerita*, es una arquitectura constituida por materiales comunes, procedentes de canteras cercanas. En el frente de escena los materiales protagonistas son el granito y el mármol.

El granito es una roca ígnea cristalina rica en sílice, lo que le confiere un carácter predominantemente ácido, mientras que el terreno, es rico en bases. Su resistencia mecánica y baja alterabilidad se debe en gran medida a su textura, compactación de sus granos, y reducida porosidad (porosidad de tipo fisural).

El tipo de granito predominante es de tono grisáceo, constituido por cuarzo y feldespatos, de grano fino a grueso (Mota López, 2015). La roca está alterada desde la explotación debido a la oxidación de la biotita y tinciones de tono ocre y rojizo en los feldespatos (VVAA, 1993) (Figura 8.11). Esta oxidación puede haberse producido también por efecto de humedad de filtración del terreno en la fase de enterramiento. Sin embargo, esta tinción no disminuye sus cualidades.

La degradación del granito suele manifestarse, de forma general, mediante el proceso de saussuritización en los cristales de plagioclasas, en los que se desarrolla un agregado mineral compuesto por albita, zoisita, carbonatos y clorita. El aporte continuo de humedad provoca la hidrólisis de los feldespatos del granito (los compuestos más frágiles del granito por donde suele iniciarse el proceso de degradación), convirtiéndolos en minerales de arcillas (caolín) y provocando la disgregación granular del material al quedar liberados los granos de cuarzo y mica. La descomposición de los feldespatos se intensifica en medios ácidos y contaminados.

En lo que respecta a la arquitectura doméstica, dadas las características de resistencia y durabilidad del granito, pero también a las condiciones más humildes y el pragmatismo de estas construcciones, se documenta su uso en las zonas tradicionalmente más expuesta del edificio, como esquinas o portadas, así como en la pavimentación (por su elevada resistencia a la abrasión) y zócalos (por su baja porosidad). Mientras los alzados suelen utilizar el ladrillo y el hormigón romano.

En cuanto a las rocas carbonáticas, se dan dos tipos, mármol y caliza. En el caso del mármol, como en el anterior, la proximidad de zonas de explotación condiciona su prominente uso. Es un material de gran calidad, muy compacto y poco poroso. Son mármoles de grano medio y fino, de tonos blancos y grises, y afectados por un proceso de dolomitización, en el cual la calcita (CO_3Ca) es reemplazada por dolomita ($(\text{CO}_3)_2\text{CaMg}$) (Mota López, 2015).

Fig. 8.11 Tinción rojiza de algunos sillares de granito en el podio del Teatro romano.

La roca caliza es un material mucho más frágil que los anteriores, cuyo principal problema está relacionado con la degradación química derivada de procesos disolución.

8.2.2 Indicadores del deterioro:

a. Conjunto del Teatro romano:

De forma general la situación en la que se encuentra el conjunto hace que los procesos de degradación sean múltiples y exigen un mantenimiento continuado. La humedad es un agente constante de deterioro difícil de evitar, pero también, y especialmente en este caso, el factor antrópico es el origen de diferentes lesiones relacionadas fundamentalmente con los materiales utilizados en la reconstrucción del frente y su envejecimiento. Pero también es importante el efecto derivado de sus diferentes usos, tanto el turismo como los eventos que tienen lugar en el Teatro, en especial el Festival Internacional de Teatro Clásico, pueden ocasionar lesiones de tipo mecánico y estructural.

El agua es un agente agresivo de degradación en el frente de escena, a continuación se describe brevemente la clasificación de las humedades que afectan a frente escénico según su origen:

- Agua de lluvia: incide directamente sobre el material generando abundantes escorrentías en numerosos puntos de la fachada y muro de mampostería. El agua se acumula en los elementos sobresalientes horizontales, por ello las marcas que generan dichas escorrentías son especialmente visibles en las cornisas de mármol blanco y zonas laterales (Figuras 8.12 y 8.13). Es de tipo estacional.

Fig. 8.12: Marcas de escorrentías ocasionadas por agua de lluvia en las cornisas del basamento (Sectores A. I. 1 y A. II. 1).

Fig. 8.13: Marcas de escorrentías, enmugrecimiento (Sector B.III.3), y eflorescencias salinas derivadas (Sector A.II.2), en las cornisas de mármol blanco, estas marcas son características de superficies tratadas con productos hidrofugantes.

El afecto del agua de lluvia se manifiesta también en la disolución y erosión de otros elementos ornamentales salientes como las cornisas del frente escénico donde se aprecia un notable erosión de los bordes. El goterón realizado en la intervención de 1996 para proteger el frontal de las cornisas frente a las escorrentías se ha perdido en muchos puntos o no cumple su función, acumulándose sales y depósito de suciedad justo bajo el goterón.

- Agua de ascensión capilar procedente del terreno: la ascensión capilar provoca la filtración de agua a través de las juntas (Figura 8.15), lo que desencadena procesos de disolución. A largo plazo podría dar lugar al efecto de exfoliación de los bordes que se

puede apreciar en los sillares de granito del perímetro exterior del graderío (Figura 8.14).

Fig. 8.14: Efecto de exfoliación en los sillares de granito de la base del paramento exterior del graderío.

Fig. 8.15: Filtraciones de agua entre las juntas del basamento (Sector A.II.3, valva occidental).

En el caso presentado en la Figura 8.15 el agua de filtración procede, concretamente, del encharcamiento del entorno circundante como se puede apreciar en la Figura 8.16. En caso de precipitaciones abundantes el sistema de drenaje del recinto del teatro, basado en la antigua canalización de época romana, se inunda impidiendo la evacuación del agua, que se canaliza a través de la valva occidental llegando a inundar completamente la *orchestra* (Figura 8.17).

Fig. 8.16: Encharcamiento del área entorno a la valva occidental (Sector A. II. 3).

Fig. 8.17: Inundación de la *orchestra*.

La presencia de agua favorece el transporte de las sales y su cristalización en superficie (Figura 8.18), así como el crecimiento de vegetación menor en zonas puntuales (Figura 8.19). La colonización de musgos y líquenes sobre el sustrato lítico avanza progresivamente, pero solo es abundante en las zonas orientadas hacia el norte (Figura 8.20). En cambio, encontramos algas de color pardo sobre la superficie de los mármoles blancos de cornisas y capiteles (Figura 8.21). La presencia de microorganismos en la superficie marmórea se debe fundamentalmente a dos causas:

por un lado el aporte de materia orgánica (excrementos de paloma), que proporcionan nitrógeno y fósforo, por otro la presencia de humedad retenida en fisuras, macroporos y recovecos.

Las plantas menores se van eliminando periódicamente del frente de escena, sin embargo, la metodología de arranque puede contribuir a la disgregación del material pétreo, al haber echado raíces entre los granos del mismo, siendo, por lo tanto, el propio sistema de arranque un posible agente de degradación.

Fig. 8.18: Eflorescencias salinas sobre diversos sillares de granito del basamento.

Fig. 8.19: Plantas menores crecen entre las grietas y huecos en los que se acumula la suciedad y la humedad (Sector A. III.3).

Fig. 8.20: Proliferación de microorganismos sobre mortero y mármol gris en la cara norte (Sector A. I.1).

Fig. 8.21: Proliferación de microorganismos sobre la superficie del mármol.

Por otra parte, la humedad favorece el proceso de oxidación de los anclajes de hierro originales utilizados para la fijación de las placas de mármol a los sillares de granito del podio. En la Figura 8.19 se pueden observar los daños que produce el hierro al oxidarse, proceso caracterizado por la corrosión laminar y formación de productos de corrosión que acaban rompiendo el material pétreo en forma de grietas y fracturas.

Los morteros de restauración son también un foco de biodeterioro por su naturaleza porosa, pero también, en algunos casos, por el uso de resinas acrílicas en la mezcla. En la Figura 8.22 podemos ver como las partes reintegradas se ven oscurecidas por la proliferación de biopátinas, mientras el mármol original no.

Fig. 8.22: Ennegrecimiento de los morteros de reintegración por la proliferación de microorganismos y deposición de partículas de suciedad (Sectores A. III.1, izquierda, y B.III.1, derecha).

Las excrecencias provenientes de las palomas que anidan en el frente siguen siendo un grave problema (Figura 8.23), a pesar de las instalación de agujas disuasorias. Estas se acumulan fundamentalmente en elementos horizontales, cornisas, zócalos y corredores columnados de primer y segundo orden. Además de favorecer el crecimiento biológico, su composición ácida y corrosiva provoca alteraciones de tipo químico, especialmente en los mármoles.

Fig. 8.23: Acumulación de excrementos de palomas sobre los elementos del frente escénico.

Otros indicadores de tipo animal los encontramos en los nidos de insectos formados con barro que se instalan en algunas molduras y cornisas del segundo orden (Figura 8.24). Es también habitual encontrar gatos en las inmediaciones del Teatro.

Fig. 8.24: Nido en una de las cornisas de mármol blanco del segundo orden.

Un estudio comparado de estado de conservación documentado en el informe realizado por la empresa Ágora S.L en 1996 tras la intervención en el frente escénico, y el estado actual, nos permite documentar la pérdida de algunos elementos, en concreto placas del revestimiento marmóreo originales que cubrían el basamento de granito (Figura 8.25).

Fig. 8.25: Fragmentos de revestimiento marmóreo faltantes	
Informe 1996 (Imagen : Agora S.L)	Estado actual
<p>Cornisa A3-15</p>
Sector A.I.3

Dentro de los agentes de deterioro de tipo antrópico hay que destacar el deterioro generado por antiguas intervenciones, sobre todo las de reconstrucción del frente escénico, donde se utilizaron materiales como cemento, grapas de hierro o resinas epoxídicas, que han generado diferentes alteraciones.

Con los años los morteros de restauración, su gran mayoría, han perdido parte de sus propiedades físico-mecánicas, encontrándose numerosas fracturas, pérdida de fragmentos y disgregación granular.

→ El mortero utilizado para proteger las superficies horizontales de las cornisas y del plinto superior se encuentra en un deficiente estado de conservación, ha perdido adherencia y, por tanto, su capacidad protectora.

En el plinto del segundo orden los morteros del enfoscado han sido renovados recientemente, como se ha indicado anteriormente. El revestimiento anterior había generado un notable problema de sales, cuyas consecuencias siguen hoy presentes, a pesar de haber eliminado la fuente contaminante (Figura 8.26). Dichas sales se han extendido hacia los cuerpos inferiores por acción de la lluvia y las escorrentías, acumulándose en las superficies horizontales de las cornisas y generando problemas de eflorescencias salinas en los elementos del podio (ver Figura 8.18).

Fig. 8.26: Mortero de revestimiento del falso plinto del segundo orden. A la izquierda estado anterior a la sustitución de morteros de Junio de 2014. En la imagen derecha se aprecia el estado actual.

Otros morteros de protección o de relleno de grietas, también de la intervención del 96, que se encuentran igualmente en un deficiente estado. Algunos morteros de junta se han perdido, se encuentran disgregados y han perdido el agarre con la superficie pétreo, permitiendo la entrada de agua y partículas de suciedad. Sin embargo los morteros de reintegración o sustitución de elementos (principalmente presentes en las columnas) son los que mejor estado de conservación presentan, con algunas grietas puntuales y el ennegrecimiento de algunos morteros ya vistos. No obstante, la gran rigidez de estos morteros de cemento ha ocasionado daños de tipo mecánico en los bordes de contacto con el mármol del fuste, grietas y fracturas con desprendimiento de material (Figura 8.27).

Fig. 8.27: Daños ocasionados por los morteros de reintegración de cemento en los fustes del Sector B.III.2 (Imagen: García González, 2015).

→ El uso de grapas o anclajes de hierro ha derivado en numerosas fracturas, e incluso desprendimiento de fragmentos, en las cornisas, molduras y capiteles (Figura 8.28).

Fig. 8.28: Fracturas en cornisas del orden superior por efecto de la oxidación de las grapas de hierro utilizadas como sistema de fijación al plinto (Sector A.III.2).

→ Las resinas epoxídicas utilizadas para la adhesión de fragmentos marmóreos del entablamento y columnata durante las labores de reconstrucción del frente han

perdido sus propiedades por el efecto de envejecimiento, causado principalmente por la acción de las radiaciones solares. Esto provoca la caída de fragmentos marmóreos (Figura 8.29), con el consiguiente riesgo grave de daños, no solo al monumento en sí mismo, también a los turistas y personal de mantenimiento que transita el área del escenario.

Fig. 8.29: Fragmentos de mármol desprendidos de diversos elementos en el frente de escena. Sectores B.I.1 (arriba) y B.III.2 (abajo).

Además de las lesiones causadas por las intervenciones de restauración, existen otros riesgos potenciales de origen antrópico, derivados del uso del recinto como monumento turístico y estructura para actuaciones teatrales y espectáculos diversos.

El uso de polímeros sintéticos, como hemos visto en el punto 2.4, genera cambios de color, amarilleamiento visible en algunos mármoles blancos. Además, en las cornisas se aprecian marcas de escurrimientos que son características del uso de productos hidrofugantes (ver Figuras 8.5b y 8.13) (Vergès-Belmin, 2008).

En lo referente a los factores de alteración intrínsecos, el mármol es una roca de origen metamórfico compuesto mayoritariamente por carbonato cálcico cristalizado. Como el granito, es una piedra resistente y poco porosa (porosidad laminar similar al granito), es decir, poco alterable. Sin embargo su composición hace que sea más sensible al ataque ácido, como

el de la lluvia ácida y los consecuentes mecanismos de disolución kárstica. El primer indicador de los efectos de la disolución kárstica es la pérdida de brillo de las superficies pulidas, volviéndose progresivamente mates. Esta alteración ha sido documentada y analizada en los mármoles del teatro romano (García de Miguel, 2009) (Figura 8.30) y es especialmente visible en los fustes de la columnata.

Fig. 8.30: Imagen SEM de una muestra de mármol del Teatro, tomada en 1996, donde se aprecia el efecto de disolución kárstica (Imagen: García de Miguel, 2009).

Los diferentes agentes de deterioro vistos (especialmente agua y excrecencias de palomas) afectan de manera desigual a los tres tipos de mármol documentados en el frente escénico, por lo que se deduce que son factores intrínsecos a cada tipo los que condicionan los diversos procesos. A continuación se detallan los indicadores macroscópicos de deterioro para cada uno de ellos:

1. Mármol blanco: Los indicadores de alteración más comunes en esta variedad son la disgregación granular sacaroidea (Figura 8.31), localizado principalmente en las zonas salientes de las cornisas, bordes y esquinas, siendo éstas las zonas más expuestas.

Fig. 8.31: Cornisas de mármol blanco en el podio del frente escénico, degradación por disgregación sacaroidea.

2. Mármol gris: La degradación más característica de las placas de revestimiento se da en forma de deslaminación y exfoliación de las capas más superficiales (Figura 8.32), causada tanto por el mencionado efecto de disolución kárstica, como por la elevada esquistosidad de la piedra, cuyo fundamento está en el proceso de metamorfismo de enterramiento que dio origen a la formación rocosa y su orientación en obra

Fig. 8.32: Deslaminación y exfoliación superficial en las placas de revestimiento marmóreo del podio en el frente escénico (Sector A.II.3).

Las columnas del orden superior se ven especialmente afectadas dada la mayor exposición y desprotección de esta zona. En algunos casos las inclusiones de compuestos de hierro se han oxidado dejando marcas de color rojizo y un aspecto costroso del área de la veta (Figura 8.33).

Fig. 8.33: Degradación en torno a las marcas de veteado en las columnas de mármol gris del orden superior del frente escénico (Sector A.I.1), causado posiblemente por la oxidación de los compuestos de hierro.

3. Caliza rosa: Esta piedra se ve afectada mayoritariamente por exfoliación de tipo laminar (Figura 8.34), probablemente causada por la suma de varios factores, entre los cuales cabe destacar la anisotropía del material (relacionada a su vez con el

proceso de formación de la roca), su orientación en obra y la humedad de ascensión capilar.

Fig. 8.34: Exfoliación laminar de la caliza rosa, situada únicamente en los zócalos del podio (Sector B.I.3).

Se han identificado, al menos, tres procesos de degradación relacionados con el granito:

- se ve afectado por un avanzado proceso de arenización o disgregación granular, si bien de forma desigual según la zona (Figura 8.35), en relación con el mayor o menor aporte de humedad;
- se da también una descamación laminar superficial, localizado principalmente en algunos sillares de granito de la *versurae* oriental (Figura 8.36), este tipo de alteración se puede deber, como en el caso anterior, a la combinación de factores relacionados con la anisotropía del material, la orientación del sillar en obra y la humedad de ascensión capilar.
- la erosión o exfoliación de los bordes de los sillares, detectado en los sillares inferiores del perímetro exterior (ver Figura 8.17), también relacionado con la humedad de ascensión capilar.

Fig. 8.35: Arenización del granito por efecto de la humedad.

Fig. 8.36: Deplacación laminar superficial en los sillares de granito de la *versurae* oriental.

En la estancia del *tablinum* (Casa Basílica) se observan numerosos indicadores de deterioro. En el caso del mosaico se han dado graves problemas de humedades procedentes del terreno, agravados por la impermeabilidad del cemento de restauración que impedía la transpiración, generando la desviación del agua hacia los muros laterales y degradando gravemente el zócalo y las pinturas murales (Figura 8.37). Como consecuencia, parte de la policromía se ha desprendido siendo irrecuperable. En otras zonas el frente de desecación está cubierto de eflorescencias salinas, cubriendo las pinturas con velo blanquecino que impide la correcta visualización de los motivos decorativos, al mismo tiempo que produce daños mecánicos a la capa pictórica derivados del continuo proceso de disolución-cristalización de las sales. En algunos puntos la costra de eflorescencias salinas es tan gruesa y agresiva que está provocando la exfoliación completa de la capa pictórica, y volviendo la superficie del mortero de preparación pulverulenta y deleznable (Figura 8.38).

Fig. 8.37: Daños en la habitación del *tablinum* causados por el desvío de humedad hacia los muros laterales. En azul se han marcado las zonas del zócalo donde se aprecia el deterioro, exfoliación y pérdida de policromía. En amarillo se pueden apreciar las marcas de humedad procedente del terreno

Fig. 8.38: Degradación de la pintura mural por las cristalización de sales en superficie y bajo la capa pictórica. La superficie queda pulverulenta en algunas zonas (naranja), en otras la capa pictórica se desprende totalmente (verde)

Además de estos daños, son visibles grafitis incisos en la capa pictórica fruto del vandalismo (Figura 8.39), lo cual motivó el cerramiento de este espacio. La entrada de agua de lluvia por el vano de la estancia ha provocado el lavado de los pigmentos de la pintura mural en la parte

inferior (Figura 8.40), y otros daños causados por la humedad acumulada en el zócalo, donde se puede apreciar la descamación y separación de la capa pictórica por la pérdida de adhesión al mismo al soporte original.

Por otra parte el cerramiento de esta habitación ha creado una zona de refugio para animales, especialmente gatos, que además de verse habitualmente, dejan un fuerte olor a orín, del que se puede deducir futuras alteraciones de tipo químico sobre los zócalos decorados con pintura mural.

Fig. 8.39: Daños en la pintura mural a causa del vandalismo

Fig. 8.40: Lavado de pigmentos por la entrada de agua a través del vano

b. Casa del Mitreo:

La situación de este sitio arqueológico es muy diferente a la del caso anterior. Los restos de la villa romana se encuentran, desde los años ochenta, cubiertos por una estructura protectora (Mesa Hurtado y Martínez Vergel, 1989). Su construcción permitió, además de proteger el conjunto, la musealización y creación de un recorrido guiado para la visita mediante un sistema de pasarelas, que evita el contacto de los visitantes con las estructuras originales (ver Figura 8.9).

En la actualidad existen ciertos problemas relacionados con la cubierta. El agua de lluvia entra por los lucernarios abiertos, cayendo directamente sobre las estructuras hidráulicas de los patios originales. Además, hay multitud de puntos con goteras (Figura 8.41), y una parte importante de la *domus* está aún expuesta a las radiaciones solares, entre ellas una parte del Mosaico Cosmogónico (Figura 8.42), o algunas pinturas murales en las estancias del extremo oeste (Sectores E y D, habitaciones 14, 15 y 16). Por otra parte el área de la cisterna y cocinas (Figura 8.43) quedaron fuera del proyecto de cobertura del recinto, como también ocurrió con

las termas, que aún conservan parte de los mosaicos *in situ* (Figura 8.44), por lo que su vulnerabilidad es mucho mayor dentro del conjunto.

Fig. 8.41: Goteras sobre mosaico y pintura mural, en las estancias junto al *viridarium* (Sector D, Hab. 14, muro b)

Fig. 8.42: Las radiaciones solares, muy intensas en verano, indican directamente en la parte inferior del Mosaico Cosmogónico (Sector A, Hab. 1)

Fig. 8.43: La cisterna se encuentra a la intemperie, en este caso se observa una acumulación de agua de lluvia (Sector E, Hab. 17)

Fig. 8.44: Recinto de las termas, fuera del área de cobertura de la casa (Sector G, Hab. 22)

Se realizaron labores de drenaje del área del yacimiento para eliminar los problemas ocasionados por la humedad procedente del sustrato geológico. Así como la impermeabilización de muros y pavimento. Los problemas de humedades en el recinto provienen principalmente del agua de lluvia, tanto en las áreas desprotegidas como en el interior de la cubierta por goteras o a través de los lucernarios, pero también de humedad de condensación e infiltración, y en menor medida, de ascensión capilar.

El perímetro que rodea el recinto cubierto se encuentra delimitado por tierras en talud en los extremos norte y este, en muchos casos por encima del nivel de alzado de los muros. Esto supone un grave riesgo en caso de lluvia intensa, pudiendo ocasionar la entrada de agua y barro (directamente sobre pintura mural y mosaicos), además de un empuje lateral considerable sobre el paramento exterior y la coronación de los muros.

Los elementos estructurales conservados en este conjunto raramente exceden el metro de altura, con algunas excepciones, como la habitación de las pinturas, donde alcanzan casi dos

metros. Encontramos elementos de granito en los tambores de las columnas en atrio y peristilo. En este último, y particularmente en las columnas, las intervenciones de los años sesenta y setenta para el refuerzo estructural y reintegración de lagunas con mortero de cemento han generado daños de tipo mecánico en forma de grietas, fracturas y rotura (Figura 8.45), así como la disgregación granular del granito, motivado por una inadecuada elección y aplicación defectuosa del mortero (la escasa elasticidad del este tipo de morteros en contraste con la gran dureza de la piedra).

Otras columnas, marmóreas, que debieron formar parte del área de ingreso a la casa, se encuentran apiladas en un lateral del atrio, fracturadas, llenas de polvo y con numerosas arañas habitando en huecos y grietas (Figura 8.46).

Fig. 8.45: Daños provocados por la aplicación de morteros de cemento sobre las columnas graníticas del peristilo (Sector B, Hab. 6).

Fig. 8.46: Columnas de mármol gris junto al atrio de ingreso y detalle de su estado (Sector A, Hab. 2).

Algunos de los muros en la estancia del Mosaico Cosmogónico han perdido la mayor parte de elementos sustentantes, reduciéndose a la capa de preparación de arcilla (Figura 8.47). La arcilla es un material particularmente sensible a la humedad que provoca movimientos de contracción y dilatación, siendo poco apto como único elemento sustentante. El ladrillo en

este muro es deleznable y va perdiendo materia progresivamente. El riesgo de daños mayores, incluyendo la caída del alzado, es elevado.

Fig. 8.47: Muro en el acceso a la estancia del Mosaico Cosmogónico, donde el soporte murario se ha perdido (vista del reverso) (Sector A, Hab. 1, muro b).

Los problemas de goteras afectan directamente al muro medianero de las habitaciones subterráneas, cayendo sobre su coronación, lo cual, pese a los intentos de prevención (Figura 8.48), provoca abundantes escorrentías de agua y barro que afecta al mortero de revestimiento del muro, y va erosionando la propia coronación.

Derivado del problema de las goteras se da el crecimiento de microorganismos en los puntos de mosaicos (Figura 8.49) donde salpica, afectando especialmente al mortero del soporte, disgregándolo, pero también a las teselas de piedra caliza.

Fig. 8.48 Daños ocasionado por las goteras en los muros de las habitaciones subterráneas (Sector F, Hab.21).

Fig. 8.49: Crecimiento de microorganismos en los puntos de gotera sobre los mosaicos (Sector D, Hab. 14).

Algunos muros presentan evidentes problemas de sales detectando eflorescencias salinas en momento puntuales (Figura 8.50), cuyo origen podría ser los morteros de restauración utilizados, tanto para el revestimiento, como para el recrecido. La fuente de agua, además de humedad procedente del terreno, podría deberse a acumulaciones puntuales de agua de lluvia alrededor de los muros, pero también a agua de condensación estacional por efecto de la cubierta.

Fig. 8.50: Eflorescencias salinas en muros y pintura mural.

9. ENVEJECIMIENTO ARTIFICIAL ACCELERADO

I. RESULTADOS

Los ensayos termohídricos y de exposición a radiación UV apenas han modificado el estado de conservación de las probetas de mármol rosa y gris, al ser ensayos poco agresivos, no apreciándose cambios en el aspecto superficial de las mismas (Figura 9.1).

Fig. 9.1: Estado de las probetas de mármol rosa (MTM18) y gris (MTM4) tras someterse a 24 ciclos termohídricos y 24 ciclos de exposición a radiación UV.

Los ciclo de hielo-deshielo y, sobre todo, los de cristalización de sales, han sido notablemente más agresivos provocando daños evidentes en la superficie externa (alterada) y bordes de las probetas de mármol gris, causado por efectos de disolución y disgregación granular (Figura 9.2-a). Además, se aprecian grietas en sentido perpendicular a la dirección de la veta. El deterioro apreciado en el mármol rosa es menos evidente al del mármol gris, siendo apreciable solo en la superficie externa y en los bordes y esquinas (Figura 9.2-b).

Fig. 9.2: Estado de las probetas de mármol gris (MTM4-2) y mármol rosa (MTM18-1) una vez finalizados todos los ensayo de envejecimiento. En la probeta de mármol gris (a) el daño por disgregación granular es evidente en esquinas (a.i) y superficie alterada (a.ii), apreciándose en esta última algunas grietas. La probeta de mármol rosa (b) no muestra aparentemente dichos daños, siendo apreciables solo en la superficie alterada o puntualmente y en menor medida.

El uso de algunas técnicas de caracterización petrofísica antes y después de los ensayos nos permite evaluar más a fondo los cambios en las propiedades de las piedras.

El peso de las probetas disminuye solo ligeramente, un 0,3% en el caso del mármol gris, y un 0,03% en el caso del mármol rosa, una variación inapreciable (Tabla 9.1).

Material	Probeta	PRE-T ($\bar{X}$)	POST-Envejecimiento ($\bar{X}$)	Variación (%)
Mármol gris	MTM4	382,9 g ($\pm 8,3$)	381,5 g (± 7)	-0,3%
Mármol rosa	MTM18	348,1 g ($\pm 10,1$)	348,0 g ($\pm 7,3$)	-0,03%

Tabla 9.1: Valores promedio del peso de las probetas de mármol gris y rosa antes y después de los ensayos de envejecimiento.

Los valores obtenidos en la medida de la rugosidad superficial son heterogéneos, disminuyendo un 21% en el caso del mármol gris, aumentando, por el contrario, un 19% en el caso del mármol rosa (Tabla 9.2).

Material	Probeta	PRE-T ($\bar{X}$)	POST-Envejecimiento ($\bar{X}$)	Variación (%)
Mármol gris	MTM4	15,4 μm ($\pm 3,6$)	12,1 μm ($\pm 1,4$)	-21,6%
Mármol rosa	MTM18	10,8 μm ($\pm 2,7$)	12,8 μm ($\pm 1,4$)	19,3%

Tabla 9.2: Valores promedio del valor Rz de las medidas realizadas sobre las probetas de mármol gris y rosa, antes y después de los ensayos de envejecimiento.

En ambos casos la dureza superficial mantiene valores similares a los obtenidos antes de los ensayos de envejecimiento (Tabla 9.3).

Material	Probeta	PRE-T ($\bar{X}$)	POST-Envejecimiento ($\bar{X}$)	Variación (%)
Mármol gris	MTM4	529 HLD (± 39)	528 HLD (± 35)	0%
Mármol rosa	MTM18	618 HLD (± 20)	622 HLD (± 41)	1%

Tabla 9.3: Valores promedio de las medidas de dureza superficial realizadas sobre las probetas de mármol gris y rosa antes y después de los ensayos de envejecimiento.

La medida de la velocidad de propagación de ultrasonidos (VPU), con método directo, muestra un descenso del 21% en el caso del mármol gris, con un valor promedio PRE-T de 3505 m/s y de 2769 m/s en las mediciones realizadas con posterioridad a los ensayos de envejecimiento acelerado. Lo mismo ocurre con las probetas de mármol blanco que reducen la VPU un 17% de media, de 6724 m/s iniciales a 5593 m/s con posterioridad a los ensayos (Tabla 9.4).

Material	Probeta	PRE-T ($\bar{X}$)	POST-Envejecimiento ($\bar{X}$)	Variación (%)
Mármol gris	MTM4	3505 m/s (± 296)	2769 m/s (± 215)	-21%
Mármol rosa	MTM18	6724 m/s (± 685)	5593 (± 320)	-17%

Tabla 9.4: Resultados de las mediciones de VPU en las probetas de mármol gris (MTM4) y rosa (MTM18). En la tabla se muestran los valores promedio obtenidos con anterioridad (PRE-T) y posterioridad (POST-Envejecimiento) a la realización de los diferentes ensayos de envejecimiento artificial acelerado, y su variación, representada por el porcentaje de disminución relativo a la comparativa de dichos valores.

II. DISCUSIÓN

Tanto el examen de visu, como el análisis de resultados dejan patente la diferente calidad y durabilidad de los materiales analizados. El mármol gris muestra menor resistencia que el rosa a los ensayos de envejecimiento, a pesar de ser preminente como elemento estructural en el frente de escena, mientras el rosa meramente ornamental para el revestimiento del zócalo, si bien, por otra parte, más expuesto al ascenso de sales por capilaridad, precisamente por su localización en contacto directo con el terreno.

Todos los ensayos realizados con posterioridad a los ciclos de envejecimiento muestran un mayor índice de deterioro en el mármol gris (MTM4). Los valores PRE-T de VPU y dureza superficial, son inferiores con respecto a los de mármol rosa (MTM18), demostrando que éste último es un material más resistente a la degradación.

A la hora de interpretar los resultados, es preciso mencionar que el proceso de desalación fue muy corto, tan solo hicieron falta dos inmersiones para alcanzar un valor constante de conductividad, de lo que se deduce que las sales apenas penetraron en el sistema poroso, permaneciendo solo superficialmente.

La pérdida de peso causada por el desprendimiento de granos disgregados es escasa en MTM4 e inapreciable en MTM18.

El aumento de la rugosidad superficial en el mármol rosa puede deberse a la escasa penetración de las sales, dada su escasa porosidad, y su consecuente deposición en la superficie, formando una costra superficial de textura más homogénea que la original. Sin

embargo, en el mármol gris la superficie se ha disgregado notablemente, quedando pulverulenta, lo que explica el descenso del valor Rz en más de un 21%.

La dureza superficial se mantiene prácticamente invariable, al mantenerse el núcleo inalterado y solo afectar a la capa más superficial, el cuerpo de impacto alcanza a medir la dureza del núcleo sano.

El descenso en la velocidad de las ondas P muestra un ligero descenso en la compacidad (Figura 9.3), atribuible a la acción mecánica de los cristales de Na_2SO_4 en el interior del sistema poroso, se traduce en disgregación granular, decreciendo la cohesión granular superficial y aumentando la porosidad y fisuración. La aparición de grietas y fisuras del mármol gris se relaciona con la dirección de la anisotropía, que deriva en una mayor fragilidad debido a sus propiedades microestructurales, de textura y composición mineral (Fort *et al.*, 2011).

Fig. 9.3: Comparativa de los valores promedio de la velocidad de propagación de las ondas Vp correspondiente a las probetas de mármol gris –MTM4- y rosa –MTM18-, pre-t y post-envejecimiento. En ambos casos se aprecia un ligero descenso de los valores post-env. en cada barra se indica el margen de desviación estándar.

Los ciclos termohídricos y de exposición a las radiaciones UV apenas han causado deterioro apreciable, por lo que se puede deducir que ninguno de estos agentes, por sí solo, causa grave daño con efecto a corto plazo. Sin embargo, los ciclos de hielo-deshielo, y sobre todo, lo de cristalización de sales, son lo más agresivos. Es posible relacionar los resultados con algunos de los indicadores de degradación del mármol descritos en el punto 8.1, como la disgregación granular vista en algunos elementos de mármol blanco, siendo más evidente en esquinas y bordes de elementos salientes, posiblemente por ser éstas zonas las del frente de desecación, donde preferentemente cristalizan las sales transportadas por capilaridad desde el terreno a través del sistema poroso.

Según estudios desarrollados por Molina *et al.* (2013), en los que se monitoriza la degradación de diferentes tipologías de material pétreo frente a ensayos de envejecimiento artificial acelerado análogos a los aquí realizados, se pueden apreciar diferentes fases en la evolución del deterioro analizando la variación de las propiedades del material, de acuerdo a los valores de VPU y variación del peso, entre otros métodos. Ciñéndonos a la comparativa con el travertino, que muestra valores iniciales similares a los de nuestras probetas en la fase PRE-T, se observa que la velocidad de propagación de las ondas Vp varía, aumentando y decreciendo a medida que las sales penetran, cristalizan y rompen el material de forma heterogénea y cíclica, haciendo oscilar los valores de Vp a medida que siguen ocupando espacios abierto y recrystalizado, resultando finalmente en un ligero descenso de Vp con respecto al valor inicial.

Finalmente, estos resultados nos permiten afirmar que el objetivo perseguido con el desarrollo de estos ensayos, que no es la evaluación de la durabilidad de los materiales si no, simplemente, provocar una degradación tal que permita la aplicación de tratamientos, queda claramente cumplido en el caso del mármol gris, y solo parcialmente en el caso del mármol rosa. El deterioro superficial analizado permite la aplicación de los diferentes tratamientos de restauración seleccionados, con garantías de obtener resultados comparables representativos.

III. CONCLUSIONES

- La calidad del material sometido a e.e.a.a es muy elevada, demostrando una importante resistencia mecánica.
- Los objetivos que han motivado la realización de dichos ensayos han sido parcialmente alcanzados, sin llegar a conseguir el deterioro deseado, pero si el suficiente como para provocar un cambio en el estado de conservación de las probetas.
- El deterioro se manifiesta en la aparición de fisuras y disgregación granular superficial.

10. CARACTERIZACIÓN QUÍMICA Y MINERALÓGICA

I. RESULTADOS

10.1 COMPOSICIÓN QUÍMICO/MINERALÓGICA

LABORATORIO

⇒ Difracción de Rayos X (DRX)

La DRX nos da información, mediante el análisis de los difractogramas, sobre las fases minerales principales de los materiales estudiados. Los difractogramas correspondientes a las tres muestras de mármol blanco y gris (MTM27-6, MTM29-5 MTM30-6 y MTM4-10) son muy similares. Se identifican principalmente fases minerales de calcita y trazas de dolomita, cuarzo y moscovita (mica), si bien ésta última solo aparece nítidamente en MTM29-5. En el mármol rosa, se identifican fases minerales de cuarzo y plagioclasas en forma de albita, en concordancia con los resultados de Mota López (Mota López, 2015), además de las de calcita (Figura 10.1).

Fig. 10.1: Difractogramas de las muestras de mármol blanco (MTM29-5), gris (MTM4-10) Y rosa (MTM18-10) procedentes del Teatro romano (Cal: calcita; Ms: moscovita; Q: cuarzo; Ab: albita; Dol: dolomita).

El difractograma del granito muestra como fases principales cuarzo, feldespatos potásicos, en forma de ortosa y microclina, y plagioclasas, en forma de albita y anortita. Se observa también la presencia de biotita y clorita, y minerales de granate como el piropo (Figura 10.2).

Fig. 10.2: Difractograma de la muestra de granito (MTG16-5) procedente del Teatro romano (Bt: biotita; Chl: clorita; Fsp: feldespato potásico; Pl: plagioclasas; Prp: piropo; Q: cuarzo)

10.2 DETECCIÓN DE TRATAMIENTOS

Se han utilizado diversas técnicas para la detección tanto de antiguos tratamientos (AT) como tratamientos de reciente aplicación o nuevos tratamientos (NT), con el fin de analizar, en primer lugar, la presencia de compuestos o elementos representativos de los productos de restauración seleccionados para después sacar conclusiones en torno a su durabilidad y la de los efectos derivados de su aplicación. Para ello, se ha comenzado por analizar las probetas tratadas en laboratorio, dentro del bloque NT, ya que nos permite caracterizar con mayor precisión cada tratamiento y compararlo con probetas no tratadas procedentes de la misma muestra. Ello nos permitirá, a su vez, determinar la capacidad de cada técnica para la detección de los productos aplicados de forma controlada para luego proceder al análisis *in situ*, donde las condiciones son menos controlables y la precisión de los equipos portátiles más limitada.

LABORATORIO

Las técnicas utilizadas en laboratorio para la detección de tratamientos han sido FRX, LIBS y SEM-EDX, en orden de menor a mayor capacidad de análisis en profundidad, y destructibilidad del material analizado. En todos los casos de material pétreo natural el elemento marcador para la detección de los tratamientos analizados es el elemento Si, presente tanto en los productos consolidantes basados en silicato de etilo, como en los hidrofugantes compuestos por siloxanos.

⇒ Fluorescencia de Rayos X

En el análisis de las probetas de mármol blanco se confirma la presencia de Ca como elemento mayoritario, identificando el Si como elemento marcador de la existencia de tratamiento y trazas de S, Fe, Mn, P y K. La señal del Si aumenta en las probetas tratadas, en comparación con aquellas no tratadas (Figura 10.3), en un rango promedio de intensidad que varía entre 760 (ST) y 6371 (SH) (Tabla 10.1). Pero también aumenta en las caras externas, alteradas, en comparación con las sanas, por la presencia de depósitos de tierras en la superficie que ha estado en contacto con el medio aéreo y subterráneo.

Fig. 10.3: Espectros de las diferentes probetas de MTM27, tres de ellas tratadas con S (espectro rojo), H (espectro azul) y SH (espectro morado), respectivamente, y una cuarta sin tratar, ST (espectro verde). La señal de Si, con una energía de 1,74 keV, es el marcador que distingue las probetas tratadas de aquellas no tratadas, aumentando en el caso de las probetas tratadas.

ST								
	Si	K	Ca	Mn	Fe	P	S	Sr
TOTAL ($\bar{X}$)	760	1302	466188	758	5385	2871	3319	3828
	±885	±570	±52383	±401	±3729	±431	±8769	±733
CARA INT. ($\bar{X}$)	399	1086	492833	647	2743	3117	2710	3833
	±827	±494	±28159	±335	±587	±263	±4743	±848
CARA EXT. ($\bar{X}$)	1213	1572	432883	896	8688	2564	4080	3823
	±761	±561	±57432	±446	±3319	±407	±12328	±596

S								
	Si	K	Ca	Mn	Fe	P	S	Sr
TOTAL ($\bar{X}$)	1180	1279	446451	710	6518	2657	1969	3591
	±1192	±715	±45587	±643	±8092	±226	±7060	±563
CARA INT. ($\bar{X}$)	646	935	467940	700	2679	2717	476	3554
	±695	±340	±28510	±686	±552	±184	±604	±550
CARA EXT. ($\bar{X}$)	2249	1968	403473	731	14196	2537	4953	3667
	±1291	±784	±43702	±585	±10615	±263	±12090	±613

H								
	Si	K	Ca	Mn	Fe	P	S	Sr
TOTAL ($\bar{X}$)	1494	1545	451772	567	5071	2583	4229	3734
	±1111	±905	±57756	±398	±5235	±414	±14966	±819
CARA INT. ($\bar{X}$)	1130	1352	466639	642	2664	2690	6098	3666
	±680	±792	±49994	±463	±742	±366	±18204	±775
CARA EXT. ($\bar{X}$)	2223	1930	422038	418	9886	2370	489	3870
	±1460	±1039	±63547	±151	±6985	±442	±466	±934

	SH							
	Si	K	Ca	Mn	Fe	P	S	Sr
TOTAL ($\bar{X}$)	6363	1191	423321	6112	5524	2440	929	3803
	±3906	±598	±58946	±27880	±5613	±569	±1030	±638
CARA INT. ($\bar{X}$)	6064	902	423517	8301	2879	2495	1748	3675
	±3997	±351	±98392	±33248	±1780	±748	±2809	±978
CARA EXT. ($\bar{X}$)	6371	1732	382253	861	10862	2098	467	3717
	±4165	±639	±65932	±748	±6869	±417	±321	±641

Tabla 10.1: Valores promedio del contenido elemental mayoritario (intensidad) en la superficie de las probetas de mármol blanco (MTM27, MTM29 Y MTM30): Sin tratar (ST); Tratadas con Estel[®]1000 (S); Tratadas con Tegosivin[®] (H); Tratamiento doble Estel[®]1000 + Tegosivin[®] (SH).

En el caso del granito se dan dos factores que dificultan el proceso de detección de los tratamientos, por un lado, la heterogeneidad mineralógica del granito es mayor que la diferencia entre probetas con y sin tratamiento, por otro, el contenido en Si en su composición natural, sin posibilidad de discriminar el origen del Si. Las medidas se han realizado puntualmente, direccionando la emisión hacia los tres tipos de componentes minerales principales macroscópicos identificados anteriormente (Figura 10.4): feldespato (Ca), biotita (Fe) y cuarzo (Si).

Fig. 10.4: El equipo de FRX permite la realización de medidas de forma puntual y direccionada situando la cruceta sobre el objetivo, en este caso hemos distinguidos entre los tres tipos de granos según el elemento predominante: feldespato (Ca), biotita (Fe) y cuarzo (Si).

Los resultados se presentan, por lo tanto, en tres bloques, con el objetivo de tratar de discriminar y monitorizar el contenido en Si, como elemento marcador del tratamiento. Cada bloque muestra el valor promedio de las medidas tomadas en las probetas con y sin tratamiento. Todas las medidas son de caras internas, al no haber caras externas en las probetas de granito (Tabla 10.2).

ST						
	Si	K	Ca	Mn	Fe	Sr
Ca ($\bar{X}$)	14673	29119	4777	1687	5669	4787
	±1605	±16099	±6765	±3377	±7601	±2168
Fe ($\bar{X}$)	7746	28219	12292	11204	742352	722
	±2867	±10146	±13972	±3039	±198655	±652
Si ($\bar{X}$)	30930	419	513	541	13950	1264
	±4825	±534	±565	±1443	±27943	±1893
TOTAL($\bar{X}$)	17783					
	±10350					

S						
	Si	K	Ca	Mn	Fe	Sr
Ca ($\bar{X}$)	17024	27428	4940	335	5499	4459
	±1219	±17372	±6194	±260	±5964	±1894
Fe ($\bar{X}$)	11041	27327	9959	10154	738491	793
	±1914	±5068	±5434	±2385	±196096	±519
Si ($\bar{X}$)	30785	269	2941	1086	4656	2753
	±6385	±312	±5708	±3653	±5520	±2458
TOTAL($\bar{X}$)	17794					
	±10270					

H						
	Si	K	Ca	Mn	Fe	Sr
Ca ($\bar{X}$)	16091	40239	2744	781	2864	4230
	±735	±8784	±1030	±857	±2188	±1933
Fe ($\bar{X}$)	8920	28147	9696	12342	718719	560
	±2133	±7067	±8127	±4506	±188444	±309
Si ($\bar{X}$)	29355	1849	5679	4687	28991	1537
	±8209	±5586	±10772	±5939	±87347	±1868
TOTAL($\bar{X}$)	18122					
	±9811					

SH						
	Si	K	Ca	Mn	Fe	Sr
Ca ($\bar{X}$)	16388	33977	4240	781	4302	4003
	±1258	±13579	±3944	±1259	±3959	±1881
Fe ($\bar{X}$)	11670	27130	6637	9369	660791	599
	±3387	±6448	±3413	±2396	±148836	±393
Si ($\bar{X}$)	32128	349	1952	456	4041	2251
	±4968	±201	±4093	±578	±4934	±2781
TOTAL($\bar{X}$)	20062					
	±9490					

Tabla 10.2: Valores promedio del contenido elemental (intensidad de la señal de cada elemento) de las mediciones en la superficie de cada uno de los tres tipos de grano identificados en las probetas de granito (MTG16) y representados según su elemento principal (Ca, Fe, Q): Sin tratar (ST); Tratadas con Estel[®]1000 (S); Tratadas con Tegosivin[®] (H); Tratamiento doble Estel[®]1000 + Tegosivin[®] (SH).

Los valores promedio totales son heterogéneos, con dispersiones de los valores muy altas, pero muestran una tendencia a aumentar el contenido en Si en las probetas tratadas. Si nos fijamos en los granos de feldespato y biotita, este aumento es algo más claro que en el cuarzo.

⇒ Espectroscopia de plasma inducido por láser (LIBS)

Los resultados obtenidos mediante LIBS confirman los datos anteriormente presentados, pero además, permiten analizar en profundidad las muestras, haciendo posible la medición del contenido en Si desde la capa más superficial hacia el interior de las muestras. Basándonos en los anteriores resultados, las medidas se han acotado a los parámetros más idóneos para la detección de tratamientos, centrándose exclusivamente en cuantificar el contenido de Si en las probetas de mármol blanco, una vez confirmado éste como elemento identificativo de las superficies tratadas, y comprobado que sólo sobre mármol blanco, y en concreto sobre las caras sanas (seleccionándose las caras B, puntos 1, 4 y 5 para este ensayo), se obtienen resultados representativos (al reducir el contenido de depósitos superficiales con contenido en Si) y se reduce la desviación estándar de los valores medios.

En las probetas de mármol blanco sin tratamiento la señal del Si es poco intensa, pero se da, de forma heterogénea y puntual, variando de unas medidas a otras. Como en los casos anteriores la señal de Si aumenta notablemente en las probetas tratadas, con mayor intensidad en las probetas tratadas con Tegosivin[®], comportando un aumento medio de 369% al comparar los valores promedio totales con aquellos de las probetas sin tratamiento. El descenso del contenido en Si es progresivo y uniforme a medida que avanzamos en profundidad en todos los casos de probetas tratadas, detectando un descenso medio en el último pulso (seq_15) de 76% ($\pm 0,03$) con respecto al valor promedio de la primera medida (seq_1) (Tabla 10.3) (Figura 10.5).

Fig. 10.5: Espectro LIBS donde se muestra el descenso del contenido en Si, al disminuir la intensidad de la señal.

	ST			S		
	Si ($\bar{X}$)	Desv.St	$\Delta(\%)$	Si ($\bar{X}$)	Desv.St	$\Delta(\%)$
seq_0	9171	±5744		27199	±13198	
seq_1	8438	±8403		20897	±6742	
seq_2	5777	±2854	-32%	15332	±1664	-27%
seq_3	5572	±3887	-34%	12990	±1209	-38%
seq_4	2300	±1378	-73%	11749	±3841	-44%
seq_5	3049	±895	-64%	11403	±1627	-45%
seq_6	3417	±2966	-59%	9473	±2420	-55%
seq_7	1857	±2707	-78%	10625	±1482	-49%
seq_8	2599	±2610	-69%	6862	±2658	-67%
seq_9	1340	±1541	-84%	8820	±5801	-58%
seq_10	1702	±1518	-80%	8204	±3682	-61%
seq_15	1192	±1088	-86%	4929	±1861	-76%
$\bar{X}$ TOTAL	3386	±2283	-66%	11026	±4364	-52%

	H			SH		
	Si ($\bar{X}$)	Desv.St	$\Delta(\%)$	Si ($\bar{X}$)	Desv.St	$\Delta(\%)$
seq_0	38480	±13757		30300	±29424	
seq_1	44557	±5218		32188	±32042	
seq_2	32176	±6609	-28%	21982	±18649	-32%
seq_3	28763	±3681	-35%	17834	±14074	-45%
seq_4	22730	±4556	-49%	14974	±13154	-53%
seq_5	21454	±3366	-52%	14556	±11199	-55%
seq_6	19122	±3369	-57%	11680	±8929	-64%
seq_7	18511	±3832	-58%	10261	±8155	-68%
seq_8	14233	±4142	-68%	9119	±6471	-72%
seq_9	12781	±1825	-71%	8663	±7773	-73%
seq_10	12903	±1119	-71%	9163	±8742	-72%
seq_15	12174	±6258	-73%	7221	±8214	-78%
$\bar{X}$ TOTAL	21764	±10017	-56%	14331	±7418	-61%

Tabla 10.3: Valores promedio del contenido en Si, en secuencia estratigráfica, de las probetas de mármol blanco (MTM27, MTM29 Y MTM30). La intensidad de la señal decrece a medida que avanza el pulso laser, mientras aumenta en las probetas con tratamiento, en orden creciente S, SH y H, respectivamente. La variación en la intensidad de la señal ($\Delta\%$) muestra un descenso progresivo del contenido en Si en cada pulso en comparación con la primera secuencia (seq_1), alcanzando un nivel relativamente constante a partir de seq_15.

⇒ Microscopia Electrónica de Barrido (SEM-EDX)

El SEM posibilita la visualización de la morfología de la muestra, y particularmente de las características texturales de las distintas capas superficiales, así como un análisis composicional de los elementos (EDX). Se han preparado las muestras de mármol blanco con dos cortes, por un lado en perfil (pulido), para analizar la diferencia entre superficie tratada y

el núcleo, por otro en planta, para el estudio de la superficie alterada, la capa externa tratada (Figura 10.6).

Fig. 10.6: Muestras de mármol blanco preparadas para análisis de SEM-EDX, antes de su metalización, y dibujo esquemático sobre la disposición de las muestras para el estudio del perfil y planta o superficie externa (el relleno de trama indica la superficie tratada)

Los análisis se han realizado 28 meses después de la aplicación de los tratamientos. Los productos de restauración aplicados forman una capa filmógena y brillante claramente discernible en todas las muestras con tratamiento, confirmado, además, por el notable incremento de Si en comparación con la muestra no tratada.

Muestras sin tratamiento (ST):

En las muestras sin tratamiento apenas se detecta Si, solo puntualmente y con una señal muy leve (Figuras 10.7 y 10.8).

Fig.10.7: Análisis en planta (a) y perfil (b) de las muestras sin tratamientos. En ningún caso se detecta Si (el espectro del perfil muestra las señales de los elementos detectados: Ca –azul-, C –rojo- y O –verde-). El oro (Au) no se considera, al formar parte del metalizado de preparación de la muestra.

Fig. 10.8: Mapeo de una parte de la superficie en planta de la muestra en la que se observa la relación Ca (amarillo)/Si (magenta)

Muestras tratadas con Estel[®] 1000

El tratamiento consolidante se distingue por una textura filmógena que recubre la superficie externa de la muestra, acumulándose en los huecos alrededor de los cristales de calcita, donde, además, se aprecia el craquelado. El mapeo analítico de la superficie (Figura 10.9) evidencia un considerable aumento del contenido en Si, que se distribuye uniformemente, así como una disminución del Ca.

Fig. 10.9: Imagen SEM de la muestra en planta tratada con Estel[®] 1000 y mapeo analítico donde se representa la relación de contenido Ca (amarillo)/Si (magenta)

El análisis del perfil demuestra que el tratamiento no ha penetrado en el interior del material pétreo, permaneciendo únicamente en superficie (Figura 10.10). El contenido en Si es mayor en los primeros 0,2 mm, decreciendo a partir de este punto, con picos puntuales de Si intercrystalino.

Fig. 10.10: Análisis en línea del perfil de la muestra tratada con Estel[®] 1000, contenido en Ca (azul) y Si (rojo) desde la superficie hasta el núcleo. El espectro permite comprobar la escasa penetrabilidad del producto en el interior del material marmóreo, acumulándose en la capa más superficial.

Muestras tratadas con Tegosivin[®] (H)

El producto hidrofugante deja una superficie de apariencia plástica diferente de la muestra ST. El mapeo superficial muestra un aumento notable del contenido en Si (Figura 10.11), con respecto a la muestra ST, más evidente en el análisis en línea del perfil (Figura 10.12). Este

último muestra un aumento del contenido de Si exclusivamente en la capa superficial, de unos 0,2 mm de espesor.

Fig. 10.11: Imagen SEM de la muestra en planta -superficie- tratada Tegosivin® y mapeo analítico donde se representa la relación de contenido Ca (amarillo)/Si (magenta).

Fig. 10.12: Análisis en línea del perfil de la muestra tratada con Tegosivin®, contenido en Ca (azul) y Si (rojo) desde la superficie hasta el núcleo. El producto forma una capa de protección superficial, sin llegar a penetrar en el interior del material marmóreo.

Muestras tratadas con Estel®1000 + Tegosivin® (SH)

Como en el caso de las muestras S, el tratamiento recubre la superficie creando una capa filmógena que se acumula en valles y huecos, donde aparecen grietas de craquelado (Figura 10.13).

Fig. 10.13: Imagen SEM de la muestra en planta -superficie- con doble tratamiento Estel®1000 + Tegosivin® y mapeo analítico donde se representa la relación de contenido Ca (amarillo)/Si (magenta).

El análisis en línea del perfil indica una acumulación clara del tratamiento en superficie, como se puede observar en el espectro relativo al Si de la Figura 10.14, confirmando la escasa penetrabilidad del tratamiento en el interior del sistema poroso del material.

Fig. 10.14: Análisis en línea del perfil de la muestra con doble tratamiento Estel® 1000 +Tegosivin®, contenido en Ca (azul) y Si (morado) desde la superficie hasta el núcleo. El tratamiento se mantiene en la capa superficial, sin llegar a penetrar en el material marmóreo.

Muestras tratadas con UCAT-10P® (N)

Por último, las muestras tratadas con el nanoproducto UCAT-10P® con doble función consolidante e hidrofugante muestran una mejor adaptación del producto a la superficie o un menor grado de recubrimiento. El tratamiento es claramente detectable, tanto visualmente como mediante el aumento de la señal del elemento Si en superficie que muestra el análisis EDX (Figura 10.15).

Fig. 10.15: Imagen SEM de la muestra en planta -superficie- con doble tratamiento UCAT-10P® y mapeo analítico donde se representa la relación de contenido Ca (amarillo)/Si (magenta)

El análisis en línea indica una capacidad de penetración del producto más allá de la capa superficial, que supone los 0,3 mm iniciales, profundizando hasta los 0,55 mm (Figura 10.16).

Fig. 10.16: Análisis en línea del perfil de la muestra tratada con UCAT-10P®, los espectros muestran el contenido en Ca (azul) y Si (rojo) desde la superficie hasta el núcleo.

IN SITU

La detección de tratamientos *in situ* ha sido posible, en gran parte, gracias a la concesión del proyecto CHARISMA-MOLAB, que aportó diversas técnicas portátiles de análisis⁵³. En este punto el uso de técnicas portátiles es prioritario, sin embargo el estudio se ha complementado con análisis de mayor precisión de pequeñas muestras (tipo escama) mediante SEM-EDX, para la detección de tratamientos aplicados en la intervención ejecutada por la empresa Ágora en 1996.

Se han analizado simultáneamente los diferentes materiales tratados en el frente de escena y Casa Basílica, dentro del recinto del Teatro, y Casa del Mitreo. Una vez comprobada la eficacia de dichas técnicas para la detección de los diferentes tratamientos aplicados *ad hoc* -NT-, se han analizado las zonas de aplicación de tratamientos antiguos aplicados en 1996 -AT-. En la Casa del Mitreo, además de las áreas NT, las medidas se han centrado en analizar diversas zonas AT con tratamientos aplicados en diferentes fechas, desde 2002 hasta 2012, con el fin de evaluar la durabilidad de los mismos.

Teatro-NT

⇒ **Fluorescencia de Rayos X:**

La detección de los nuevos tratamientos aplicados *ad hoc* se realizó un mes después de su aplicación. Los resultados, como los presentados anteriormente, muestran que el contenido en Si aumenta en las diferentes áreas tratadas, significativamente en las áreas SH, pero también en H y S progresivamente, y en menor medida en N. En la Figura 10.17 se muestran los espectros de diferentes puntos tomados en el área T3 (placa de mármol gris) comparando entre áreas sin tratamiento (ST) y áreas con los diversos tratamientos aplicados (S, H, SH y N). Los elementos mayoritarios coinciden con los resultados obtenidos en laboratorio, pero aparecen también elementos nuevos. El elemento mayoritario es el Ca, encontrando también P, S, Cl, K, Ti, Fe, trazas de Mn, Zn y puntualmente de Al. Además, hay una señal evidente y constante de Argon, elemento que descartamos al tratarse de un gas

⁵³ Además de FRX y MIR se hicieron pruebas con otras técnicas, como DRX y Espectroscopia RAMAN portátiles, pero tanto por las limitaciones propias del trabajo de campo que no permitían acceder con algunos equipos a todas las áreas, como por el límite de resolución de dichas técnicas en relación al objetivo perseguido, se decidió contar únicamente con los resultados obtenidos mediante FRX y MIR por ser más precisos y representativos, además de permitir la comparación con los análisis realizados en laboratorio.

inerte presente en el aire, el cual se da con una concentración másica de 12900ppm bajo condiciones normales de presión y temperatura (Bravo Cabrejos y Mejía Santillán, 2013).

A continuación se presentan los resultados relativos a la intensidad de la señal de cada elemento (análisis semicuantitativo), en valores promedio por material y tratamientos, de las medidas realizadas en el frente de escena del Teatro romano (Tabla 10.4). Como en el caso anterior la heterogeneidad mineralógica del granito impide la obtención de resultados representativos, por lo que se han descartado estas medidas.

$\bar{X}$ MÁRMOL GRIS (T3, T10)											
	Si	P	S	Cl	K	Ca	Ti	Mn	Fe	Zn	Δ (%)
ST	154	323	125	289	250	27431	90	79	332	-	
	± 17	± 3	± 34	± 9	± 35	± 699	± 22	-	± 50	-	
S	319	292	99	280	302	24960	120	58	445	-	107%
	± 109	± 47	± 22	± 0	± 26	± 1891	± 40	-	± 40	-	
H	273	358	126	293	239	26207	80	74	250	85	77%
	± 18	± 51	± 62	± 10	± 5	± 1947	± 21	-	± 12	-	
SH	683	269	152	306	288	21379	360	88	561	150	343%
	± 105	± 13	± 63	± 1	± 86	± 2862	± 379	-	± 251	-	
N	210	323	95	346	256	27684	92	-	285	96	36%
	± 42	± 3	± 3	± 33	± 6	± 705	± 34	-	± 30	-	

$\bar{X}$ MÁRMOL BLANCO (T4, T8)											
	Si	P	S	Cl	K	Ca	Ti	Mn	Fe	Zn	Δ (%)
ST	205	396	109	535	413	32435	100	77	449	-	
	± 76	± 27	± 16	± 82	± 189	± 1747	± 41	-	± 206	-	
S	308	386	118	337	270	31212	95	119	473	-	51%
	± 111	± 40	± 21	± 102	± 61	± 2752	± 36	± 59	± 242	-	
H	344	342	101	255	259	23929	93	91	586	147	68%
	± 2	± 42	± 15	± 41	± 60	± 1321	± 17	± 15	± 102	-	
SH	463	288	85	344	272	24613	85	132	558	135	126%
	± 108	± 57	± 6	± 51	± 67	± 5310	± 1	± 84	± 81	-	
N	270	348	94	356	240	27743	115	63	436	99	32%
	± 27	± 15	± 2	± 50	± 10	± 287	± 12	-	± 182	-	

$\bar{X}$ MÁRMOL ROSA (T5, T6, T9)											
	Si	P	S	Cl	K	Ca	Ti	Mn	Fe	Zn	Δ (%)
ST	330	317	89	300	307	18857	108	99	980	-	
	± 133	± 71	± 17	± 9	± 65	± 5036	± 20	-	± 242	-	
S	369	258	80	319	331	20408	108	84	1013	-	12%
	± 2	± 25	± 1	± 1	± 14	± 705	± 11	± 1	± 81	-	
H	577	263	84	314	316	18150	124	142	1089	256	75%
	± 133	± 51	± 3	± 37	± 40	± 8484	± 27	± 72	± 522	-	
SH	860	174	65	291	304	33256	125	97	1217	280	160%
	± 175	± 55	± 8	± 15	± 31	± 22327	± 24	± 4	± 446	-	
N	397	282	88	322	436	18669	146	137	1135	358	20%
	± 8	± 48	± 19	± 2	± 143	± 4010	± 32	-	± 269	-	

Tabla 10.4: La tabla muestra los valores promedio del contenido relativo de los elementos detectados en los diferentes tipos de mármol del frente de escena del Teatro romano de Mérida, comparando las áreas recientemente tratadas (NT), con su desviación estándar y la variación en los niveles de Si con respecto al área sin tratamiento (Δ (%)).

⇒ Espectroscopia de Infrarrojos (MIR):

Esta técnica nos permite afinar el nivel de detección al registrar señales asociadas a los diferentes compuestos, con el elemento Si común a todos ellos. Los principales picos, característicos de la superficie del material marmóreo, se encuentran en las bandas de 715 cm^{-1} , 1500 cm^{-1} , 1800 cm^{-1} , 2500 cm^{-1} y 4275 cm^{-1} , todas ellas asociados a la calcita (CO_3Ca). La región entre 2875 y 3000 cm^{-1} se atribuye a los grupos C-H, mientras la región $1020\text{-}1270\text{ cm}^{-1}$ se asocia a grupos C-N y C-O (Gallello *et al.*, 2015; Varas-Muriel *et al.*, 2015).

La identificación de los productos de restauración se asocia a la banda cercana a 1080 cm^{-1} para los productos basados en silicato de etilo (indica la presencia de ácido silícico Si-O-Si), presente tanto en el Estel[®]1000 (S) como en UCAT-10P[®] (N), y a la banda de 1270 cm^{-1} para los polisiloxanos, Tegosivin[®] (H).

En el caso del nanoproducto UCAT-10P[®] (N), además de la banda en 1080 cm^{-1} , se le asocia en todos los casos un hombro en 1110 cm^{-1} , lo que permite distinguirlo del Estel[®]1000.

Al producto Tegosivin[®], además del pico en 1270 cm^{-1} , se le asocia una señal en 4376 cm^{-1} , relacionada con los enlaces C-H (grupo metil de la cadena), si bien su presencia no es constante en todos los espectros de las zonas H y SH.

Mármol gris T3 y T10

Los espectros muestran las bandas mayoritarias anteriormente identificadas (Figuras 10.18 y 10.19). Aquellas realizadas en las zonas no tratadas (ST) presentan, además, señales débiles atribuibles al cuarzo (884 cm^{-1}). En otros puntos se detectan señales, aunque débiles, de silicatos procedentes de depósitos terrosos en la banda de 1035 cm^{-1} .

En las zonas tratadas con silicato de etilo -Estel[®]1000- (S) se detectan señales evidentes de silicato en la banda cercana a 1080 cm^{-1} .

En las zonas tratadas con Tegosivin[®] (H) se identifica una señal compatible con el siloxano en la banda de 1270 cm^{-1} , y enlaces C-H, relacionados con el grupo metil de la cadena. Conjuntamente, se identifica en todos los casos un pico en la banda de 2950 cm^{-1} , enlace C-H asociado al PDMS (polidimetilsiloxano), singular de este producto (Fermo *et al.*, 2014).

Las zonas con doble tratamiento SH presentan señales claras asociadas al siloxano, sin embargo no se detecta la señal identificativa del Estel[®]1000 (1080 cm^{-1}) bajo la capa de hidrofugante.

En las zonas tratadas con UCAT-10P[®] (N) con base de silicato de etilo, se reconoce una señal para un compuesto silícico en la banda cercana a 1080 cm⁻¹ con un hombro asociado a la de 1110 cm⁻¹.

Fig. 10.18: Espectros MIR de las zonas ST (rosa), S (amarillo), H (rojo), SH (azul) y N (verde) en el área T3 de mármol gris. En la imagen derecha se amplía la región en la que se identifican las bandas características de los diferentes productos de restauración, diferenciándose de los compuestos silícicos originales de las zonas sin tratamiento (tierras).

Fig. 10.19: Espectros MIR de las zonas ST (rosa), S (amarillo), H (rojo), SH (azul) y N (verde) en el área T10 de mármol gris. En la imagen derecha se amplía la región en la que se identifican las bandas características de los diferentes productos de restauración, diferenciándose de los compuestos silícicos originales de las zonas sin tratamiento (tierras).

Mármol blanco T8

Las mediciones realizadas sobre el área T8 de mármol blanco presentan una señal débil de silicatos terrosos en la banda de 1035 cm⁻¹ y cuarzo en las zonas ST, y una intensa señal en las bandas de 1270 cm⁻¹ y 2950 cm⁻¹ en las zonas SH.

Aprovechando que los tratamientos Estel[®]1000 y UCAT-10P[®] se han aplicado en un extremo de la cornisa, expuesto lateralmente, se han realizado medidas de pruebas sobre perfil vertical lateral (lo más cercano posible al borde de unión con la superficie tratada), en la que no se aplicó tratamiento, con el fin de comprobar si podemos evaluar la posibilidad de evaluar la penetrabilidad del producto (Figura 10.20).

Fig. 10.20: La imagen izquierda muestra el área T8 con los puntos de las mediciones representadas en el espectro de la imagen derecha, en el cual se aprecia la diferencia entre las medidas tomadas en la superficie vertical lateral de la cornisa (M_04 -amarillo- y M_05 -verde-) y el resto de medidas, tomadas en la superficie horizontal.

En ninguna de ellas se encuentran señales de las bandas asociadas a los tratamietos Estel[®]1000 o UCAT-10P[®].

Las zonas ST presentan, además, señales asociadas al oxalato cálcico. Los enlaces C-H, asociados al siloxano, muestran señales intensas en la zona SH, en la banda cercana a 4376 cm^{-1} . La zona H no pudo ser medida por la morfología curva, que impedía el correcto posicionamiento del equipo.

Mármol rosa T9

Se trata de un material más heterogeneo composicionalmente, menos puro que los anteriores. Encontramos señales claras asociadas al siloxano, sin embargo las bandas asociadas a los productos de base silicato de etilo no son tan evidentes. En el caso de la zona N (UCAT-10P[®]) se detecta el pico 1080 cm^{-1} , pero no hay señal del hombro asociado a este producto. En cambio, en la zona S (Estel[®]1000), no hay señales claras en la banda de 1080 cm^{-1} (Figura 10.21).

Fig. 10.21: Espectro MIR de las zonas ST (rosa), S (amarillo), H (rojo), SH (azul) y N (verde) en el área T9 de mármol rosa. En la imagen derecha se amplía la región en la que se identifican las bandas asociadas al siloxano en H y SH, así como la banda asociada al silicato de etilo en N.

Granito T1

Los espectros demuestran la gran heterogeneidad de este material. Se identifican bandas asociadas a cuarzo y silicatos en las zonas ST. En las zonas H se pueden distinguir los enlaces C-H asociados al siloxano (banda cercana a 4376 cm^{-1}) para reconocer el tratamiento, así como las bandas de 1270 cm^{-1} y 2950 cm^{-1} características del producto. No hay signos de tratamiento en la zona N, y ninguna señal atribuible al Estel[®] 1000 en la zona S (Figura 10.22).

Fig. 10.22: Espectro combinado de las zonas ST (rosa), S (amarillo), H (rojo), SH (azul) y N (verde) en el área T1 de granito. Se identifican las bandas asociadas al siloxano en H y SH, junto con la de los enlaces C-H característicos de este producto. No hay señales asociadas a los tratamientos UCAT-10P[®] ni Estel[®] 1000.

Teatro-AT

⇒ Fluorescencia de Rayos X (FRX):

Los elementos mayoritarios identificados coinciden con los vistos anteriormente: Ca, Si, P, Cl, K y Fe, así como trazas de Ti, Mn y Zn. La FRX no permite, en este caso, la distinción de las diferentes zonas mediante el seguimiento del marcador Si, ya que en todos los casos se detecta con una intensidad muy similar en todos los puntos, sin haber distinción clara, con un valor medio de contenido en Si de $268 (\pm 39)$ (Figura 10.23).

Fig. 10.23: Espectros FRX de las zonas H (rojo) y SH (azul) en el área A3zoc32 de mármol blanco, tratada en la intervención de 1996. La intensidad de la señal de la Si apenas varía entre las zonas tratadas con silicato de etilo y aquellas con siloxano. El resto de elementos coincide con los detectados en el bloque NT.

⇒ Espectroscopia de Infrarrojos (MIR):

Se han analizado las áreas B3zoc6 (Figura 10.24b) y B1zoc55, ambas cornisas de mármol blanco intervenidas en 1996 (Figura 10.24a). En ningún caso se detectan las señales características tanto del silicato de etilo como del siloxano, a excepción de una débil señal en la banda de 1080 cm^{-1} (Estel[®]1000) en el punto M_04 de B3zoc6 y bandas asociadas a enlaces grupos $-\text{CH}_2$ y $-\text{CH}_3$ en la región comprendida entre 2875 y 3000 cm^{-1} (Figura 10.24c). Los espectros muestran gran homogeneidad composicional en estas zonas.

La única diferencia entre las zonas H y SH es la aparición, en esta última, de señales más intensas en la banda cercana a 700 cm^{-1} , asociadas a enlaces C-H (Figura 10.25).

Fig. 10.24: a. Documentación descriptiva del área B3zoc6: en verde se indican las zonas a las que se aplicó silicato de etilo en la intervención de 1996, el tratamiento hidrofugante se aplicó posteriormente a toda la superficie (Fuente: Ágora S.L.); b. Puntos de medición con MIR en el área B3zoc6;

Fig. 10.24c: Espectros MIR resultantes de cada uno de los puntos: zonas H (rojo y azul) y SH (verde y amarillo) del área B3zoc6.

Fig. 10.25: Espectro MIR combinado de las zonas H (rojo y azul) y SH (verde) del área B1zoc55 intervenida en 1996. La única diferencia entre las dos zonas es un pico en la banda cercana a 700 cm^{-1} .

⇒ Microscopia Electrónica de Barrido (SEM-EDX):

Se han analizado diferentes muestras de mármol blanco (a3zoc43) y gris (a2col15), de zonas intervenidas en 1996 (Figura 10.26).

El análisis de las imágenes SEM de la superficie de las muestras ofrece, en algunos casos, un aspecto similar al visto en las probetas SH del bloque NT, con una capa superficial de aspecto cubriente, que podría indicar la permanencia del tratamiento hidrofugante (Figuras 10.27 y 10.28). El análisis EDX confirma la presencia de Si, en una proporción media ligeramente mayor a la de las muestras SH del bloque NT (Tabla 10.5). Sin embargo, dicha capa filmógena no se aprecia en todas las muestras de manera uniforme, tampoco lo es la intensidad del elemento Si, obteniendo resultados heterogéneos. En algunas de las muestras se detectan también otros elementos como Na, Mg, K, C, Al o Cl.

Fig. 10.26: Recogida de muestras en las áreas intervenidas en 1996, a3zo43 y a2col15. En ambas zonas se documenta tratamiento con silicato de etilo marcadas en color verde (Fuente: Ágora S.L.).

	Bloque NT ($\bar{X}$)	Bloque AT ($\bar{X}$)
Si (%)	2,6 ($\pm 1,4$)	3,3 ($\pm 3,2$)

Tabla 10.5: Contenido en Si con respecto al total de elementos (porcentaje en peso) representado por el promedio de los valores del bloque NT y de bloque AT, con su desviación estándar.

Por otro lado, el análisis con electrones retrodispersados nos permite diferenciar entre materia orgánica e inorgánica, comprobando la existencia de colonización biológica sobre la superficie del mármol del frente de escena. El análisis puntual indica un aumento considerable de carbono y nitrógeno en estos puntos (Figura 10.29).

Fig. 10.27: Imagen de la superficie de a2col15-1 y análisis puntual que confirma la presencia de Si.

Fig. 10.28: Imagen de la superficie de a3zoc43 y análisis puntual mostrando la presencia de Si.

Fig. 10.29: a. Imagen de la superficie de a2col15-2 donde se indican los puntos analizados sobre cristal de calcita (A2COL15-2+A) y sobre un punto de naturaleza orgánica (A2COL15-2+B), correspondientes a cada uno de los espectros. En la tabla inferior se indica la proporción en peso (%) de cada elemento. b. La imagen en modo electrones retrodispersados muestra la diferencia entre orgánico (oscuro) e inorgánico (claro) (las zonas con elementos de menor número atómico aparecen más oscuras que las zonas con elementos de mayor número atómico).

A diferencia de la técnica MIR, que nos permite distinguir diferentes picos para cada compuesto, el análisis EDX solo proporciona información sobre el contenido en elementos. Sin embargo, podemos discernir si se trata de Si depositado en la superficie, o forma parte de la composición natural de la roca. Para ello realizamos un análisis comparativo entre la superficie y el núcleo de las muestras en perfil. Los resultados muestran que el contenido en Si es siempre superior en superficie, encontrando solo trazas en el núcleo (Figura 10.30)

Fig. 10.30: Imagen y análisis en perfil de la muestra a2col15-1. Se detecta la presencia de Si sólo superficialmente.

Casa Basílica-NT

⇒ Espectroscopia de Infrarrojos (MIR):

El área T11, como hemos visto en el punto 8, se encuentran especialmente afectada por la cristalización de eflorescencias salinas, por lo que los espectros MIR presentan heterogeneidad de compuestos. En las zonas sin tratamiento (ST) los compuestos principales son carbonato cálcico, yeso y oxalatos de calcio. En la zona tratada con Estel[®]1000 (S) se aprecia una señal en la banda de 1080 cm^{-1} , asociada al silicato de etilo. También se detectan señales de caolinita ($\text{Al}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$), en las bandas cercanas a 3697 y 3620 cm^{-1} , con un hombro asociado en 3654 cm^{-1} . La zona tratada con Paraloid[®]B72 (PB72) emite una intensa señal entre las bandas $1740/1750\text{ cm}^{-1}$ asociada al grupo carbonilo de la resina acrílica (Figura 10.31).

Fig. 10.31: Espectro MIR combinado de las zonas ST (rojo), S (azul) y PB72 (verde) del área T11 (pintura mural), localizada en la habitación del *Tablinum* de Casa Basílica. Se detecta una débil señal asociada al Estel[®] 1000 en 1080 cm⁻¹, así como un pico intenso en la banda cercana a 1750 cm⁻¹ asociado al Paraloid[®] B72.

Casa Basílica-AT

La falta de documentación relativa a las intervenciones en este sector dificulta el análisis comparativo entre zonas con y sin tratamiento, o con diferentes tratamientos. El estudio se ha extendido, no solo a los posibles productos consolidantes o fijativos de la policromía, también a la identificación de pigmentos, distinguiendo originales de repintes. Los puntos analizados con DRX y FRX presentan compuestos cristalinos y elementos propios de pigmentos modernos como son el Ti, Se, Zn, Cd (uso posterior al siglo XIX). Pero también se detectan pigmentos originales, principalmente azul egipcio (cuprorivaita, -filosilicato de calcio y cobre, $\text{CaCuSi}_4\text{O}_{10}$) y rojo-ocre derivado de óxidos de hierro, pero también existen señales de rojo cinabrio o bermellón (compuesto por azufre y mercurio). En relación a los tratamientos, la técnica MIR permite detectar en algunos puntos señales asociadas a resinas acrílicas.

⇒ Fluorescencia de Rayos X (FRX):

En las medidas realizadas en los muros A y C encontramos trazas de elementos característicos de pigmentos modernos (Cr, Se, Ti o Cd), procedentes de actuaciones de repinte con fecha indeterminada. Elementos comunes a todas las zonas medidas son el Ca, Fe, Si, S, Ti, Mn y Zn. Los azules se caracterizan por una intensidad mayor en las señales de Al y Cr, mientras los rojos muestran mayor heterogeneidad elemental, encontrando Pb, Se, Sr y, en el caso exclusivo del mural C, también Cd y Hg (Tabla 10.6; Figuras 10.32, 10.33 y 10.34).

Mural	Color	Al	Si	S	K	Ca	Ti	Cr	Mn	Fe	Zn	Pb	Se	Sr	Cd	Hg
a	Azul	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	-	-	-	-	-
	Rojo	-	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	-	✓	-	-
b	Rojo	-	✓	✓	✓	✓	✓	-	✓	✓	-	✓	-	✓	-	-
c	Azul	✓	✓	✓	-	✓	✓	✓	✓	✓	✓	-	-	-	-	-
	Rojo	✓	✓	✓	✓	✓	✓	-	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓

Tabla 10.6: Elementos detectados en cada una de las áreas analizadas con FRX en el *Tablinum* de Casa Basílica.

Fig. 10.32: Imagen del área de medición del mural A donde indicando los punto analizados con FRX (X) y DRX (XD). El espectro muestra los picos emitidos por cada uno de los elementos detectados (detalle de ampliación entre 4,5 y 15,5 keV).

Fig. 10.33: Imagen del área de medición del mural B donde indicando los puntos analizados con FRX (X) y MIR (M). El espectro muestra los picos emitidos por cada uno de los elementos detectados.

Fig. 10.34: Imagen del área de medición del mural C indicando los puntos analizados con FRX (X) y MIR (M). El espectro muestra los picos emitidos por cada uno de los elementos detectados.

⇒ Difracción de Rayos X (DRX)

Algunos de los elementos detectados con FRX poseen propiedades cromáticas diversas según cómo se combinen con otros elementos. Así, el hierro, puede presentarse en tonos rojos (hematites - Fe_2O_3 -) o azules (el denominado azul de Prusia - $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN}_6)]_3$ -), algo que también sucede con el titanio en forma de rutilo -óxido de titanio, TiO_2 -, que puede formar parte de pigmentos rojizos/pardos o azules/violetas, según la concentración de Fe en la fórmula. La DRX nos aporta la información necesaria para precisar de qué compuesto cristalino se trata.

El análisis de las áreas azules presenta compuestos cristalinos asociados al azul egipcio. El difractograma resultante presenta los picos de mayor intensidad característicos de la cuprorivaita⁵⁴, pero en poca cantidad, posiblemente cubierto por pigmentos modernos.

El difractograma de las áreas rojas presenta los principales picos del rojo bermellón, cinabrio -sulfuro de mercurio, HgS -.

Además de los compuestos relativos a pigmentos encontramos calcita, cuarzo y yeso (Figura 10.35).

⁵⁴ <http://webmineral.com/>

Fig. 10.35: Difractoragrama de las medidas realizadas sobre el mural A del *Tablinum* de Casa Basílica. El pigmento azul (espectro azul) presenta los principales picos del azul egipcio, cuprorivaíta, en 27.08; 23.52; 29.76 (2 θ), pero también muestra picos asociados al rutilo: 27.46; 54.34; 36.06 (2 θ). El pigmento rojo (espectro rojo) presenta picos asociados al cinabrio: 26.59; 31.22; 45.79 (2 θ), así como posibles señales de melanterita –sulfatos de hierro, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ –: 18.09; 23.52; 27.59 (2 θ).

⇒ Espectroscopia de Infrarrojos (MIR):

Hay señales evidentes de calcita (carbonato calcio), yeso (sulfato de calcio hidratado), oxalato de calcio y silicatos. En la zona azul las bandas de baja frecuencia son similares al estándar de azul egipcio, pero otras bandas adicionales características de este pigmento aparecen cubiertas por las bandas de silicatos de la matriz. Por otra parte, los espectros de la zona roja presentan señales débiles asociadas al cinabrio, así como señales asociadas al caolín (Figura 10.36).

En todos los casos se detectan señales características del grupo carbonilo en la banda cercana a 1750 cm^{-1} , asociados a resinas acrílicas.

Fig. 10.36: Espectros MIR de las medidas realizadas sobre el mural B (solo pigmento rojo) y C (pigmento rojo y azul) del *Tablinum* de Casa Basílica. El pigmento azul en el mural C presenta bandas de baja frecuencia asociadas al azul egipcio. En ambos murales se detectan señales intensas en la banda cercana a 1750 cm^{-1} , asociada a resinas acrílicas.

Casa del Mitreo-NT

⇒ Espectroscopia de Infrarrojos (MIR):

Se ha trabajado únicamente con MIR ya que, en la mayoría de los casos, se pretende detectar la presencia de tratamientos orgánicos, pudiendo trabajar también con inorgánicos.

Pintura mural T12

No hay apenas diferencia entre la zona sin tratar (ST) y la zona tratada con Estel[®]1000 (S). Es posible detectar una señal en 1080 cm^{-1} que, sin embargo, también aparece en la zona teóricamente sin tratamiento. No es posible discriminar entre las señales del tratamiento y las de los silicatos detectados propios del soporte. Tampoco hay señales de resinas acrílicas (Figura 10.37), pero sí de compuestos proteicos, entre las bandas $1500\text{--}1800\text{ cm}^{-1}$.

Fig. 10.37: a. Imagen del panel de pintura mural de la habitación 3 (Sector B), donde se indican los puntos de medición de la zona sin tratamiento (ST-M_1, M_2, M_6, M_7) y tratada con Estel[®]1000 (S-M_3, M_4, M_5); b. Espectro MIR comparativo de las zonas ST (rojo) y zonas S (azul), siempre sobre áreas de color rojo.

Pintura mural T13

Existen señales evidentes de resina acrílica asociada a la banda cercana a 1750 cm^{-1} , además de carbonato y oxalato cálcico, silicatos, yeso y una débil señal de cuarzo (Figura 10.38).

Fig. 10.38: a. Imagen del panel de pintura mural de la habitación 3 (Sector B), donde se indican los puntos de medición de la zona sin tratamiento (ST-M_1, M_2, M_6, M_7) y tratada con Paraloidl® B72 (PB72-M_3, M_4, M_5); b. Espectro MIR comparativo de las zonas ST (rojo) y zonas PB72 (azul), siempre sobre áreas de color rojo.

Pintura mural T14

La comparativa en esta zona, junto al *viridarium* (Figura 10.39), se hace diferenciando rojos, azules y blancos utilizados en la policromía decorativa del panel. En todos los casos se detectan señales evidentes en la banda cercana a 1750 cm^{-1} , evidenciando la presencia de resinas acrílicas tanto en las zonas teóricamente no tratadas (dada la falta de documentación) y las tratadas. Solo en el espectro ST del color blanco la intensidad de la señal es poco apreciable, en el resto la intensidad de dicha señal es bastante homogénea (Figuras 10.40 a, b y c), sin que exista distinción entre zonas consideradas no tratadas y las zonas en las que se ha aplicado tratamiento recientemente. En algunos puntos se detectan señales débiles de compuestos vinílicos.

Además de la detección de tratamientos, los compuestos mayoritarios detectados se asocian a la calcita, oxalatos de calcio, yeso y basanita (sulfato cálcico hemihidratado). Las zonas blancas presentan también señales de carbonato cálcico en forma de dolomita.

Fig. 10.39: Panel de pintura mural localizado en el Sector D, habitación 19, muro a (exterior), en el que se marca el área tratada con PB72 y los puntos de medición con MIR.

Fig. 10.40: Espectros MIR de la zonas de color azul (a), blanco (b) y rojo (c). Cada uno de ellos combina un espectro representativo de la zona ST (rojo) y uno de la zona PB72 (azul).

⇒ Microscopia Electrónica de Barrido (SEM-EDX):

Las imágenes SEM de las muestras analizadas (MCM23, 24 y 25) permiten la distinción de una capa superficial con apariencia, textura y compacidad diferentes a la capa inmediatamente inferior y más profunda. El análisis EDX no es clarificador en todos los casos, ya que los elementos que nos permiten discernir el tratamiento, principalmente silicio, en el caso del silicato de etilo, y carbono, en el de las resinas acrílicas, se encuentran, en mayor o

menor medida, en la composición natural de las muestras, bien en la capa de policromía (pigmentos), bien en las capas de mortero de preparación.

Muestra tratada con Estel[®] 1000

El perfil estratigráfico de la muestra de MCM23 presenta una capa superficial de aproximadamente 3 μm con características diferentes a las capas inferiores. El análisis elemental en línea evidencia un claro aumento de Si y C en superficie (Figura 10.41).

Fig. 10.41: Imagen SEM del perfil de MCM23 y espectros del análisis en perfil relativos a C (rojo) y Si (azul). El contenido de ambos elementos es claramente superior en las capas superficiales, en las primeras 6 μm .

Muestra tratada con Acril[®] 33

Como en el caso anterior, en la muestra MCM24 es posible distinguir una capa superficial de aspecto menos rugoso y mas compacto y brillante de aproximadamente 2 μm de grosor. El plano de separación entre la capa más superficial y las interiores carece de unión en algunos puntos, formándose una película con escasa adherencia al soporte.

El análisis EDX comparativo entre la capa superficial y la inmediatamente inferior evidencia una mayor complejidad elemental de la primera, detectando C, O, Na, Mg, Al, Si, Cl, K, Ca y Fe, mientras que en la capa inferior solo se detecta C, O, Mg, Si, P y Ca (Figura 10.42). Por otra parte, la intensidad en la señal de C es muy superior en superficie, debido a la presencia del tratamiento de Acril[®] 33, de origen orgánico.

Fig. 10.42: La imagen superior muestra el área analizada mediante SEM, indicando los puntos de análisis EDX, a. en superficie y b. capa inferior. Debajo, los espectros de cada uno de estos puntos junto con los valores de proporción en peso de los elementos detectados en cada punto.

Muestra tratada con Paraloid® B72

La capa superficial de MCM25 tiene un espesor de aproximadamente 2 µm y presenta una textura y apariencia diversas a las capas inferiores (MCM25-1). En algunos puntos, por encima de esta película superficial, encontramos una aglomeración de depósitos de distribución y textura heterogénea (MCM25-2) con apariencia de eflorescencias salinas. El análisis de la película superficial en ambos puntos muestra una complejidad elemental algo superior en MCM25-1 (Figura 10.43). La proporción de C en ambos casos es similar, sin embargo en una proporción mucho menor a la de MCM24.

Fig. 10.43: En la parte superior, imágenes SEM de las áreas MCM25-1 y MCM25-2, en las que se indican los puntos de análisis EDX a y b. En la parte inferior, espectros relativos a ambos puntos y valores de proporción en peso de los elementos detectados en cada punto.

Casa del Mitreo-AT

⇒ Espectroscopia de Infrarrojos (MIR):

Se ha realizado un seguimiento mediante MIR del estado de varias intervenciones con diferentes fechas de ejecución. El objetivo es analizar la durabilidad de los tratamientos, resinas acrílicas principalmente, a lo largo de los años. El lapso de tiempo es de aproximadamente 12 años, con intervenciones documentadas en 2002, 2005, 2013 (T14) y 2014 (T12 y T13). Complementariamente se ha podido detectar la presencia de otros productos de restauración, diferentes a los documentados, como resinas vinílicas o colas orgánicas.

D13a y D13b (2002 y 2013):

Se trata de dos paneles de pintura mural localizados en el Sector D, habitación 13, muros a (D13a) y b (D13b). El área D13a-1 fue parcialmente tratada con Paraloid®B72 al 3% en acetona, según el registro primario generado durante el desarrollo de los trabajos de consolidación, dentro del curso de conservación de pintura mural organizado por el MNAR de Mérida en el verano de 2002. La consolidación de la policromía se hizo de forma puntual, sobre los motivos rojizos que componen la silueta de la decoración con técnica de marmolizado. Esta zona fue acumulando depósitos de suciedad en la superficie, lo que motivó en 2013 una nueva intervención para la limpieza parcial de parte del panel (Figura 10.44).

El área D13a-2 luce un aspecto diferencial de la policromía, dentro del mismo motivo geométrico. La zona perimetral presenta un aspecto blanquecino, mientras la zona más interna parece oscurecida y más brillante (en algunos informes interpretado, de visu, como cera). El objetivo, en este caso, es comprobar si ésta diferencia puede estar motivada por alguna de las intervenciones de restauración. En la documentación comprobamos que se realizaron pruebas con diferentes tratamientos de limpieza que, en algún caso, provocaban el pasmado de la policromía⁵⁵ o el aclaramiento del color⁵⁶. La única diferencia que muestran los espectros es la presencia de yeso en las zonas más oscuras (M_12 y M_13), por lo que quizá se trate de una transferencia de cal desde los morteros de revestimiento del muro.

⁵⁵ Limpieza con Papeta AB57 y compresas de agua caliente.

⁵⁶ Apósitos de pulpa de celulosa con agua fría.

Fig. 10.44: Documentación relativa a las intervenciones de consolidación del panel de pintura mural D13a (Fuente: M^a Jesús Castellanos, MNAR de Mérida). El área D13a-1 muestra los puntos de medición MIR, enmarcando la zona intervenida en 2013 para la limpieza parcial de la superficie. En la imagen superior, el área D13a-2 muestra los puntos de medición MIR y el aspecto diferencial de la policromía.

Según la documentación, podríamos dividir el área D13a-1 en tres grupos:

- Área considerada no tratada (ST): M_01, M_02 y M_03
- Área tratada en 2002 con PB72 e intervenida para limpieza superficial en 2013 (PB72+): M_04, M_05 y M_06
- Área tratada (2002) y sin posterior proceso de limpieza (PB72): M_07, M_08, M_09 y M_10

Existen ciertos compuestos comunes a todos los puntos analizados, carbonatos y oxalatos de calcio y cuarzo. La presencia de cuarzo y otros silicatos es más evidente en las zonas sucias, con depósitos de polvo y tierras en superficie (ST y PB72). En cambio, son débiles o inexistentes en la zona en la que se ha ejecutado la limpieza (PB72+), pudiéndose asociar, por tanto, a los depósitos superficiales.

Las señales de oxalatos son más intensas en las zonas PB72+, de limpieza reciente.

La detección de señales asociadas a las resinas acrílicas (1750 cm^{-1}) es clara en todas las zonas medidas de ocre y rojos, tratadas y, teóricamente, no tratadas (ST, PB72+ y PB72), no se detecta en cambio en el color blanco. En algunos puntos se han detectado señales asociadas a

compuestos proteicos (posiblemente colas orgánicas utilizadas en el proceso de arranque de la pintura mural), en la banda cercana a 1580 cm^{-1} (Figuras 10.45, 10.46 y 10.47).

Fig. 10.45: Espectro MIR combinado de los diferentes puntos de medición sobre colores blancos del área D13a-1. No hay señal de resinas acrílicas en la banda de 1750 cm^{-1} en ninguna de las zonas medidas. En las zonas ST y PB72+ se detecta señal de compuestos orgánicos de origen proteico en la banda cercana a 1580 cm^{-1} , que no encontramos en PB72.

Fig. 10.46: Espectro MIR combinado de los diferentes puntos de medición sobre colores ocre del área D13a-1. Hay señales débiles en 1750 cm^{-1} asociadas al grupo carbonilo de las resinas acrílicas. Esta señal es menos evidente en la zona PB72, tratada pero sin intervención de limpieza. Ambas zonas documentadas como tratadas (PB72 y PB72+) presentan señales de compuestos orgánicos de origen proteico (1580 cm^{-1}).

Fig. 10.47: El espectro MIR combinado de los motivos rojos del área D13a-1 presenta una señal evidente en la banda de 1750 cm^{-1} , especialmente intensa en el espectro ST. La señal de compuestos proteicos es débil, y solo presente en las zonas consideradas tratadas (PB72+ y PB72).

D18a (2005)

El área D18a forma parte del *viridarium*, en el Sector D, habitación 18, muro a exterior. Se trata del murete que delimita exteriormente el canal de circunvalación de esta zona central ajardinada. Sabemos que esta zona fue tratada con Paraloid®B72 en 2005 por información directa de la responsable de restauración del Consorcio de Mérida, la misma que aplicó el tratamiento.

Los compuestos comunes a todos los puntos analizados son, como en el caso anterior, los carbonatos y oxalatos de calcio y silicatos.

Se detecta una intensa señal asociada a las resinas acrílicas en los puntos M_03 y M_04, sin embargo la señal apenas se detecta en M_01 (Figura 10.48).

Fig. 10.48: A la izquierda, la imagen del área D18a donde se indican los puntos de medición. A la derecha, el espectro MIR combinado de los puntos medidos (en la parte derecha superior se amplía el área del espectro donde se sitúa el pico asociado al tratamiento con resinas acrílicas).

Las áreas de análisis correspondientes a fechas más recientes, 2013 y 2014, se corresponden con las zonas T14 y T12, respectivamente, estudiadas anteriormente en el bloque NT.

10.3 ANÁLISIS DE COMPATIBILIDAD DE MORTEROS DE RESTAURACIÓN

LABORATORIO

Dentro del examen de las antiguas intervenciones realizadas sobre el frente escénico del Teatro romano se analizan a continuación dos grupos de materiales:

- a) Análisis de las materias primas utilizadas en la actualidad⁵⁷ para la preparación de los morteros de restauración utilizados por el Consorcio de Mérida en el frente de escena;
- b) Análisis de algunos de los morteros de restauración utilizados en intervenciones anteriores (1996), en concreto, el mortero de revoco del plinto del segundo orden (ver Fig. 8.26).

⇒ **Cromatografía iónica (HPLC)**

Se ha utilizado la técnica HPLC para el análisis de las materias primas utilizadas por el Consorcio de Mérida en los trabajos de restauración (reposición de piezas, relleno de lagunas, revestimiento, etc.). Se han tomado muestras de todos los componentes utilizados: agua (de grifo y pozo), arena, cal morena y cemento blanco. Los resultados confirman la incompatibilidad de varios de sus componentes (Tabla 10.7):

- El agua utilizada para la formación de la pasta, tanto el agua de grifo como la recogida en el pozo del Peristilo, presenta niveles elevados de cloruros. La procedente del pozo muestra, además, altos niveles de nitratos (Figuras 10.49 y 10.50);
- El cemento blanco (Portland), a su vez, presenta elevados niveles de sulfatos (Figura 10.51)
- Ni la arena ni la cal morena contienen niveles significativos de posibles compuestos salinos contaminantes (Figuras 10.52 y 10.53)

⁵⁷ Fecha de realización del estudio: 2014

Fig. 10.49: Cromatograma HPLC del agua de pozo.

Fig. 10.50: Cromatograma HPLC del agua de grifo.

Fig. 10.51: Cromatograma HPLC del cemento blanco.

Fig. 10.52: Cromatograma HPLC de la arena.

Fig. 10.53: Cromatograma HPLC de la cal morena.

CROMATOGRAFÍA HPLC							
MUESTRA	Concentración total de iones (mg/L)						
	Fluoruros	Cloruros	Nitritos	Nitratos	Fosfatos	Sulfatos	Oxalatos
Agua del grifo	0,45	45,41		4,72		41,61	0,84
Agua del pozo	0,04	65,46		107,40	2,87	78,31	
Arena	0,65	5,53	1,01	2,54		3,06	0,87
Cal morena	0,56	4,71	1,16	8,72		9,81	3,42
Cemento blanco	6,68	25,24				131,92	
TOTAL	8,38	146,35	2,16	123,37	2,87	264,72	5,13

Tabla 10.7: Concentración total de iones en las materias primas utilizadas por el Consorcio de Mérida para las intervenciones de restauración del Teatro romano.

⇒ **Difracción de Rayos X (DRX)**

El objetivo principal de este estudio es determinar la compatibilidad de algunos de los morteros de restauración documentados en el frente de escena, y en particular analizar el probable origen contaminante de los morteros de restauración del plinto del segundo orden descrito en el punto 8. Se han tomado diferentes muestras tanto de mortero como de eflorescencias salinas, procedentes del propio mortero del plinto (Figura 10.54), de las zonas de escorrentía bajo los goterones de las cornisas (Figura 10.55) y de los elementos del podio (Figura 10.56), todos ellos en la trayectoria de las escorrentías que descienden desde el plinto.

Los resultados muestran que existe una relación directa entre los compuestos salinos detectados en las muestras del podio y los del mortero de restauración del plinto, confirmando que ésta es fuente contaminante de sales de la anterior.

Fig. 10.54: Eflorescencias salinas visibles en el mortero de revoco del plinto del segundo orden.

Fig. 10.55: Toma de muestras de eflorescencias salinas bajo el goterón en una de las cornisas.

Fig. 10.56: Eflorescencias salinas en elementos de granito salientes del podio.

Los difractogramas resultantes de cada grupo de muestras evidencian la existencia de compuestos salinos comunes presentes tanto en los morteros de restauración como en las muestras de eflorescencias (Figuras 10.57 y 10.58). Entre ellos cabe destacar la presencia de sulfatos (epsomita, polihalita o yeso) y carbonatos (calcita, magnesita, trona, natrón), entre otros (Tabla 10.8).

Fig. 10.57: Difractograma de la muestra MortFE_B.3.2(10)

Fig. 10.58: Difractograma de la muestra MSales5 (A.3.3)

Muestra	Cloruros	Fosfatos	Sulfatos	Carbonatos	Silicatos	Óxidos/hidróxidos
MSales1(A2COR25)			Yeso	Calcita	Cuarzo	
			Thenardita		Larnita	
			Arcanita		Hatrurita	
MSales2(A2COR31)		Anapaíta?		Calcita	Cuarzo	
MSales3(A2COR31)	Cloruro potásico Cloruro magnésico		Epsomita	Calcita	Cuarzo	Brownmillerita
						Hatrurita
			Polihalita			
			Latiumita			
MSales4(A.3.3)	Antarctita		Yeso	Calcita	Cuarzo	Brownmillerita
			Arcanita	Magnesita?	Hatrurite	Óxido de Magnesio Manganeso
			Sulfato sódico	Natron?		Portlandita
				Trona		
				Termonatrita		
MSales5(A.3.3)	Antarctita		Yeso	Calcita	Cuarzo	
	Clorapatita		Polihalita	Trona		
			Yeelimita?			

Tabla 10.8: Principales compuestos salinos detectados mediante DRX en las muestras de eflorescencias recogidas en el frente escénico del Teatro.

II. DISCUSIÓN

CARACTERIZACIÓN QUÍMICO-MINERALÓGICA

En la caracterización de las rocas carbonáticas, cabe destacar la pureza y homogeneidad composicional de los mármoles blanco y gris, a diferencia de la impureza del que denominamos como mármol rosa, que se puede clasificar petrográficamente como caliza, confirmando los resultados obtenidos en la Tesis de Mota López (2015). Esta heterogeneidad se traduce en mayores concentraciones de compuestos diferentes al carbonato cálcico. Entre ellos sobresale la mayor concentración silicato, indicando, entre otros, la presencia de cuarzo, como así se comprueba en los análisis de DRX. Esto, sin embargo, podría aportar ciertas ventajas a la hora de trabajar con tratamientos de consolidación basados en el silicato de etilo, ya que favorece la reacción química consolidante mediante la formación de sílice amorfa. La efectividad de este consolidante es siempre menor en rocas carbonáticas ya que los enlaces que se forman son físico-mecánicos, sin reacción con el sustrato. Sin embargo, en las rocas silíceas, se favorece una reacción de tipo químico con los compuestos silíceos del sustrato dando lugar a enlaces mucho más fuertes (Ferreira Pinto *et al.*, 2008; Scherer y Wheeler, 2009; Sassoni *et al.*, 2011; Graziani *et al.*, 2015). Sin embargo, como apuntan Sassoni *et al.* (2015), son necesarios más estudios para determinar la compatibilidad real entre las fracciones silicatadas (cristalinas), dispersas entre los cristales de calcita, y la sílice (amorfa) formada principalmente en el interior de los poros por la reacción consolidante.

Los granitos son de tipo porfídico y están compuestos por tres minerales principales: cuarzo, feldespato potásico y calcosódico (plagioclasas), y biotita. Al ser una roca silícea se presupone una mejor acción de los productos consolidantes basados en silicato de etilo.

Gracias a los estudios de Mota López (Mota López 2015, pág. 134), en los que realiza el análisis geoquímico de las rocas graníticas procedentes de las canteras históricas del conjunto emeritense, podemos analizar la alteración del material mediante la comparativa de resultados entre la roca sana de cantera y las muestras alteradas, recogidas para este trabajo en el Teatro romano.

Los granitos estudiados presentan una pérdida general del contenido en SiO₂ con respecto a los procedentes de cantera. Éstos últimos contienen un promedio de 73,91% ($\pm 2,2$) en SiO₂, frente al 66,95% de la muestra alterada. Esta pérdida se debe principalmente a los procesos de sulfatación de los silicatos (Fort *et al.*, 1992, 136).

El contenido en Fe_2O_3 es notablemente mayor en la roca alterada (un 3,23% con respecto al promedio de $1,46\% \pm 0,6$ de la roca sana), indicativos de procesos de lixiviación y oxidación parcial del Fe (Pérez del Villar y de la Cruz Cantero 1989:60). La oxidación de la biotita es una alteración acaecida en cantera y provoca tinciones de tono ocre y rojizo en los feldespatos (Junta de Extremadura 1993). Esta tinción, sin embargo, no disminuye sus cualidades.

El difractograma nos muestra la presencia de plagioclasas en forma albita, indicativos del proceso de saussuritización, y de clorita, como mineral de neoformación a partir de la alteración de la biotita.

La meteorización de granito se manifiesta, entre otras cosas, mediante el proceso de arenización, a la que contribuyen agentes externos como la humedad o las sales. Esta arenización es visible en algunos sillares del podio.

Las pinturas murales de la Casa del Mitreo han sido caracterizadas con mayor detalle en estudios anteriores (Edreira, 2003). Todos los puntos analizados presentan morteros de cal como soporte de preparación de la policromía. El análisis elemental de FRX, coincidiendo con los estudios elaborados por M.C. Edreira, presenta Ca, Fe, Si, Al y Mg asociados a los tonos ocre y rojos. El S se puede relacionar con el rojo cinabrio, sin embargo el SEM-EDX no detectan mercurio (Hg) en las muestras, también característico de este pigmento. En cambio, los equipos portátiles de DRX y MIR permiten la detección *in situ* de señales débiles y puntuales de cinabrio para los tonos rojos tanto en Casa Basílica como en la Casa del Mitreo.

Los blancos están formados principalmente por calcita (CaCO_3) y dolomita ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$). Los verdes contienen Al, K y Fe. Los azules analizados *in situ* están formados, en la mayoría de los casos, por cuprorivaíta, azul egipcio, mientras las medidas de FRX no detectan Cu y si Co (cobalto), elemento asociado a este color.

El plomo (Pb) puede formar pigmentos de color amarillo, azul, rojo o blanco, este último color también asociado al zinc (Zn).

DETECCIÓN DE TRATAMIENTOS

Las diferentes técnicas a las que se ha recurrido para la detección de tratamientos han mostrado ser eficaces y complementarias. Los resultados obtenidos son más evidentes en los ensayos de laboratorio, en comparación con los realizados *in situ*. Sin embargo, la técnica más precisa, MIR, se ha utilizado únicamente *in situ*, posibilitando un mayor detalle en el estudio de detección y análisis tanto de nuevos como de antiguos tratamientos.

a) Detección de tratamientos aplicados sobre piedra natural

Los ensayos de **FRX** sobre las muestras de piedra natural permiten confirmar, mediante análisis semicuantitativo, que el contenido en Si aumenta en todos los casos del bloque NT, mientras que *in situ* no ha resultado efectiva en lo referente la detección de antiguos tratamientos documentados (bloque AT).

En las muestras de mármol blanco tratadas *ad hoc* el incremento de Si más destacado se da en las muestras con doble tratamiento (SH), con un aumento medio progresivo que coincide en todas las series. (Figura 10.59).

En el caso del granito es difícil discriminar el contenido en Si procedente de los tratamientos, de aquel original de la composición natural de la piedra. Si descartamos las medidas obtenidas en los cristales de cuarzo observamos que se da un incremento de entre 19% y 31% del contenido en Si en los materiales tratados. Sin embargo, se trata de un incremento escaso y muy desigual (Figura 10.59).

Fig. 10.59: Gráfico representativo del incremento medio en Si, en comparación con las probetas sin tratar, de mármol blanco (gris) y granito (negro). Resultados obtenidos mediante FRX.

Este mismo análisis comparativo centrado en la fracción férrica, aquella con menor contenido natural en Si, muestra un ligero incremento del contenido en Si en las probetas S y SH, de 43%

y 51% respectivamente en comparación con las probetas ST, mientras el incremento en el caso de H es solo del 15%.

El análisis comparativo entre caras alteradas (externas) y caras no alteradas (corte fresco) ofrece resultados más nítidos, si bien este análisis sólo es posible en el mármol, puesto que en el granito no hay superficies externas alteradas (Figura 10.60).

Fig. 10.60: Gráfico representativo del incremento medio en Si en las caras internas (naranja) y externas (verde) de las probetas tratadas de mármol blanco. Resultados obtenidos mediante FRX.

Los resultados observados en las capas internas nos permiten analizar el comportamiento de los diferentes productos de restauración, mientras que los de las capas externas nos muestran el comportamiento en superficies alteradas, más parecido al del contexto original.

De todo ello se deduce que la mayor parte de los productos, en mayor o menor medida, no penetra en el sistema poroso del material pétreo, acumulándose en la superficie. El máximo exponente se da en las caras internas de las probetas SH de mármol, donde el porcentaje de Si aumenta un 1421% con respecto a la superficie de las caras internas de las muestras ST. El tratamiento con Estel[®]1000 penetra parcialmente en los poros obstruyendo los más superficiales, lo que impide la penetración del posterior tratamiento con Tegosivin[®]. Este último forma una película de aspecto plástico sobre la superficie que, si bien no tiene gran capacidad de penetración por sí solo, parece que en el caso de SH queda totalmente en superficie, mientras en H parte del producto ha penetrado en el sistema poroso, aunque las variaciones son muy pequeñas en cualquier caso.

El mármol es un material con escasa porosidad, como evidencian los resultados de ensayos de saturación al vacío o NMR, presentados más adelante. Aun así, la menor capacidad de retención de los tratamientos en las capas externas demuestra la degradación por disgregación de las mismas, lo que repercute en una mayor porosidad. Por el contrario, la

granulometría del granito, que genera que el espacio intergranular sea mayor que en un granito de grano fino, favorece la penetración del tratamiento hacia el interior.

Los análisis realizados *in situ* detectan una variedad mayor de elementos químicos que los detectados en laboratorio, indicando la presencia compuestos más complejos en la superficie del material pétreo que compone el frente de escena. Los niveles de fósforo pueden relacionarse con los depósitos de origen orgánico procedentes de las excrecencias de las palomas que anidan en el monumento (Gómez-Heras *et al.*, 2004). La detección de cloro, sodio, potasio, magnesio y azufre puede indicar la presencia de sales especialmente dañinas sobre la superficie pétrea (Maurício *et al.*, 2005). El azufre, además, es un gas inorgánico presente en ambientes contaminados. La cantidad de azufre detectada es pequeña, como también lo es la contaminación atmosférica en Mérida. La existencia de morteros de cemento podría contribuir a la formación de estas sales.

La capacidad de penetración de los tratamientos del bloque NT se ha analizado mediante la técnica **LIBS**. El análisis estratigráfico realizado en laboratorio sobre las probetas de mármol blanco tratadas demuestra que el contenido en Si decrece progresivamente a medida que se profundiza hacia el núcleo. Aunque existe Si natural en las probetas sin tratamiento, este es muy escaso, su descenso a medida que se profundiza menos notable y se encuentra disperso de forma muy heterogénea, a juzgar por los valores de desviación estándar de la Tabla 10.3 relativa a ST.

El descenso más significativo se da en aquellas con tratamiento hidrofugante, con un salto cualitativo entre la primera y la segunda secuencia. Las probetas tratadas con Estel®1000 muestran un comportamiento más heterogéneo y un descenso menos notable. La distribución del producto y su capacidad de penetración es irregular en éstas últimas. Sin embargo, en términos generales, y manejando valores promedio, la tendencia en la disminución progresiva del contenido el Si es constante hasta alcanzar la superficie original, caracterizada por valores constantes y cercanos a los de la superficie sin tratamiento (Figura 10.61). Hemos comprobado ya la escasa penetración del tratamiento hacia el interior del sistema poroso, por lo que el espesor de la capa analizada mediante LIBS se correspondería, casi exclusivamente, con el espesor de la capa superficial del producto.

Fig. 10.61: El gráfico muestra los resultados del análisis estratigráfico y la reducción del contenido en Si desde la superficie hasta el núcleo sano, para el promedio de las muestras tratadas de mármol blanco MTM27, MTM29 y MTM30.

Como podemos observar tanto en la tabla de resultados (Tabla 10.3) como en el gráfico de la Figura 10.61 los valores finales de la secuencia estratigráfica en S y SH rondan el valor medio del contenido en Si de la capa más superficial de las probetas ST. En ambos casos, a partir de la seq_9 se alcanza un valor más o menos constante que coincide con el valor medio de la superficie de las probetas no tratadas, pudiendo deducir que se ha alcanzado la capa por debajo de la cual el tratamiento no ha penetrado.

En el caso de las probetas con doble tratamiento SH los valores de las capas más profundas se mantienen por encima de los de las probetas sin tratamiento. Una de las explicaciones puede ser que no se ha alcanzado la superficie de la muestra sin tratamiento, otra, es que el plasma generado por la ablación del pulso laser desprenda también partículas de las paredes laterales de la micro-perforación a medida que profundiza, aumentando ligeramente el valor del contenido en Si (Figura 10.62). En cualquier caso, la diferencia de valores no es excesiva, y teniendo en cuenta la elevada desviación estándar de los valores promedios de la tabla ST, podemos también concluir que todos los valores finales de la secuencia estratigráfica se acercan al valor medio de las probetas sin tratamiento.

Fig. 10.62: Esquema representativo de la micro-perforación, a escala micrométrica, que realiza el láser en la superficie de mármol blanco a medida que se repiten los pulsos avanzando hacia el interior.

El uso del rugosímetro óptico permite medir la profundidad alcanzada por el tratamiento midiendo la micro-perforación dejada por el pulso laser, siempre a una escala de medición micrométrica. Para ello es necesario localizar con precisión el punto sobre el que se incide, para luego realizar una topografía localizada del área (Figura 10.63). El diámetro y profundidad del hueco provocado por el láser puede variar en un rango de decenas de micrómetros (50-200 μm) y dependerá de diversos factores, entre ellos la energía del pulso, el tipo de sustrato y la respuesta térmica y mecánica de la superficie a la ablación (Maravelaki *et al.* 2001; Giakoumaki *et al.*, 2007; Robert *et al.*, 2008).

Las medidas realizadas oscilan en un rango de poca profundidad, entre 42 μm en el caso de S, y 115 μm en el de SH.

Fig. 10.63: MTM27(S): 42 μm de profundidad/ MTM27(SH): 115 μm profundidad.

La determinación de la capacidad de penetración del tratamiento se puede realizar mediante otros métodos, entre ellos el SEM, con la desventaja de requerir la toma de muestra y tratarse de técnicas destructivas (Sassoni *et al.*, 2015).

La mayor aportación del **SEM+EDX** en la detección y análisis de los tratamientos es la visualización de la superficie de la muestras, pero también el mapeo analítico de superficie y del perfil en línea. El mapeo permite ver como se distribuye el producto en superficie, mientras el perfil analítico en línea proporciona información sobre la capacidad de penetración del producto.

Las muestras de mármol ST presentan una cantidad mínima de Si distribuido de forma irregular y puntual sobre la superficie externa. El perfil, en cambio, no detecta Si en la secuencia estratigráfica desde la superficie hasta el núcleo. La imagen muestra una superficie rugosa, con granulometría homogénea, pero también presenta micro-lapiaces⁵⁸ (Figura 10.64(1)) que demuestran el proceso de degradación por micro-disolución kárstica que sufre el mármol blanco.

Fig. 10.64(1): Micro-lapiaces en perfil (a) y en planta (b), derivados del proceso de micro-disolución kárstica, observado mediante SEM en la muestra ST de mármol blanco.

Otro de los factores de deterioro detectado mediante SEM es el crecimiento de microorganismos sobre la superficie del material marmóreo presente en el frente de escena, relativo a las muestras del bloque AT (Figura 10.29). La combinación de tratamiento biocida y tratamiento hidrofugante, utilizado en la intervención de 1996, fue realmente efectiva durante más de una década. La proliferación microbiológica que actualmente afecta al substrato pétreo demuestra la pérdida de efectividad de ambos productos (Figura 8.21).

⁵⁸ Forma de erosión consistente en acanaladuras, separadas por estrías cortantes, producidas en las superficies de rocas calcáreas por la acción disolvente de aguas meteóricas.

En cuanto a la distribución de los diferentes tratamientos sobre la superficie de las muestras cabe destacar dos ideas: 1) El tratamiento Estel®1000 presenta una distribución más homogénea que el observado en el resto de muestras (H, SH y N). El mapeo de Si en éstas últimas muestra una acumulación preferencial del producto en algunos puntos, mientras el mapeo de Si en la superficie de la muestra S es muy uniforme. Si atendemos solo a las imágenes SEM, el tratamiento experimental UCAT-10P® presenta una buena adaptación del producto a la superficie, formando una película más fina, que permite apreciar la textura cristalina, a diferencia del resto de tratamientos que parecen más cubrientes. 2) Las muestras tratadas con Estel®1000 (S y SH) presentan craquelado o fisuras de retracción en la película superficial en las zonas de valle, en las que se acumula el producto consolidante (Figura 10.64(2)). La formación de fisuras se produce por la contracción del producto durante la fase de secado, por evaporación del disolvente, y gelificación (Zárraga *et al.*, 2010; Rodrigues da Costa y Delgado Rodrigues, 2011; Franzoni *et al.*, 2014; Illescas, 2015; El-Gohary, 2015). Esto supone un inconveniente de cara a determinar la efectividad del tratamiento, más aún en el caso de SH, en el que la fisura de la película protectora permite la entrada de agua y resta eficacia hidrofugante.

En lo que respecta a las muestras del bloque AT, el aspecto superficial de las muestras evidencia la existencia de una película superficial de aspecto viscoso y cubriente, diferente al aspecto granular y cristalino, más rugoso, de las muestras sin tratar. Este aspecto plástico es más evidente en la muestra a2col15 al haberse tomado de una zona resguardada de agentes climáticos como la lluvia o la radiación solar, conservándose el tratamiento en mejor estado que en otras zonas. Sin embargo, el análisis EDX no permite distinguir con seguridad que se trate de los tratamientos documentados, al no poder comparar con zonas no tratadas del mismo elemento. Tampoco es posible discriminar si el Si que se detecta, ciertamente mayor en

Fig. 10.64(2): Serie comparativa de la superficie de las diferentes muestras tratadas de mármol blanco

superficie que en las capas internas, procede del tratamiento de restauración o tiene origen natural (depósitos terrosos).

La determinación de la profundidad de penetración de los tratamientos, según el análisis EDX en línea del perfil, coincide con lo presentado anteriormente. Aunque con menor precisión, se puede observar que el tratamiento apenas penetra unas decenas de micrómetros. La mayor intensidad en la señal de Si se da en los primeros 0,2 mm coincidiendo la parte más superficial del perfil, en la que se ha depositado el tratamiento. (Figura 10.65). Sin embargo, si observamos de cerca el perfil, apenas hay señal de Si por debajo del borde con la vertical, lo que indica que el tratamiento ha penetrado escasamente en el interior del sistema poroso.

Estos resultados distan de otros similares presentados en diversas publicaciones científicas y recomendaciones, en los que el tratamiento penetra varios milímetros, si bien, hay que tener en cuenta que se aplican sobre materiales generalmente más degradados y porosos, evaluado, en la mayoría de los casos, mediante ensayos agresivos de envejecimiento artificial acelerado (Amoroso *et al.*, 1983; Lazzarini *et al.*, 1986; Esbert y Diaz-Pache, 1993; Maravelaki *et al.*, 2006; Sassoni *et al.*, 2015; Varas-Muriel *et al.*, 2015; Franzoni *et al.*, 2015).

Fig. 10.65: Imagen SEM aumentada del análisis EDX en línea, detalle de la parte más superficial del perfil de las muestras tratadas de mármol blanco. La línea morada marca el límite entre la superficie horizontal, tratada, y el corte vertical del perfil.

Sin duda la técnica **MIR** es la que aporta datos más precisos en lo relativo a la detección de tratamientos, además de permitir el análisis de los casos de estudio *in situ*, donde las limitaciones son mayores.

La eficacia del consolidante organosilícico depende en gran medida de la formación del gel en el proceso de curado y polimerización, que implica reacciones de hidrólisis primero y

condensación después, para la formación final de enlaces covalentes Si-O-Si. Existen diferentes variables que influyen en este proceso: la presencia de agua es una de las más determinantes, pero también cómo se produce la evaporación del disolvente o la composición química del sustrato, entre otros (Rodrigues da Costa y Delgado Rodrigues, 2011). La banda de 1080 cm^{-1} se asocia al producto gelificado (Si-O-Si), mientras que las señales en las bandas entre $2800\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$, se asocian a los grupos $-\text{CH}_2$ y $-\text{CH}_3$, deben ir atenuándose a medida que avanza el proceso de polimerización (que tiene lugar tras 3 semanas, según fabricante). La presencia de éstas últimas indica la permanencia de etanol residual (de Ferri *et al.*, 2011; Barberena-Fernández, 2015).

Además, en algunos casos se detecta una señal débil en la banda cercana a 1170 cm^{-1} , señal que puede ser atribuida al grupo Si-O-C del silicato de etilo no hidrolizado (Lenza y Vascocelos, 2001; Sassoni *et al.*, 2015). Este es el caso de las medidas realizadas en las áreas S de T9 (mármol rosa) y T1 (granito), siendo en este último más intensa la señal (Figura 10.66). De ello podemos deducir que el proceso de polimerización no se da de igual manera en todos los materiales tratados. Precisamente mármol rosa y granito son los materiales que más Si comprenden en su composición natural, también los más degradados y con mayor porosidad, lo que podría ralentizar el proceso de hidrólisis, a juzgar por estos resultados.

Fig. 10.66: Detalle de los espectros MIR de las zonas S y N, con tratamiento de base silicato de etilo, del bloque NT. La banda cercana a 1170 cm^{-1} en las áreas T1 de granito (espectro rojo) y T9 de mármol rosa (espectro amarillo), señalado en ambos casos con la cruceta, indica la presencia de silicato de etilo no hidrolizado.

De igual forma en el caso del Tegosivin® la señal en la banda de 2840 cm^{-1} , asociada a los grupos alquilo ($-\text{CH}_3$) de los polisiloxanos, va decreciendo a medida que el proceso de condensación avanza (Fermo *et al.*, 2014). En ningún caso de las áreas H y SH, aparece una clara señal en esta banda, a excepción de una señal débil en T3(H) (Figura 10.67).

Fig. 10.67: Detalle de los espectros MIR de las zonas SH y H, con tratamiento de polisiloxano, del bloque NT. La banda cercana a 2840 cm^{-1} aparece únicamente, y con intensidad débil, en T3(H), indicando que el proceso de curado ha finalizado en prácticamente todos los casos.

En definitiva, si nos fijamos en los espectros MIR del bloque NT encontramos un patrón constante y homogéneo entre las bandas 1000 cm^{-1} y 1150 cm^{-1} que permite la detección de cada tratamiento:

- Señal en la banda en 1080 cm^{-1} para las zonas tratadas con Estel[®]1000
- Señal en la banda en 1270 cm^{-1} para las zonas tratadas con Tegosivin[®]: en el caso de las zonas con doble tratamiento, el pico asociado al silicato de etilo no es detectable, quedando cubierto por la señal del siloxano. Los espectros H y SH son prácticamente iguales, por lo que no es posible diferenciarlos.
- Señal en la banda en 1080 cm^{-1} con hombro en 1110 cm^{-1} para las zonas tratadas con UCAT-10P[®].

En las mediciones realizadas sobre el área T8 podemos comprobar, una vez más, que la penetrabilidad del producto es escasa, no encontrando señal alguna de los productos aplicados sobre la superficie horizontal. Pero además, podemos extraer otras conclusiones sobre el diferente estado de conservación de ambas superficies, la horizontal, notablemente más alterada, por su mayor exposición a diferentes agentes de biodeterioro y deposición de partículas, mientras que la vertical se encuentra menos alterada y cuenta con el efecto limpieza por el lavado de agua de lluvia. La señal del Ca es mucho más intensa en las medidas laterales (M_04 y M_05), lo que demuestra la degradación del carbonato cálcico en la superficie horizontal y la deposición de partículas de otra naturaleza, tanto orgánicas como inorgánicas (tierras, polvo atmosférico, etc.). La presencia de la banda 1159 cm^{-1} , presente exclusivamente en las superficies alteradas, puede relacionarse con el crecimiento biológico de microorganismos, en concreto con la presencia de beta-carotenos, asociados a líquenes y cianobacterias (St. Claire y Seaward, 2004). Estas señales también aparecen en T1 (granito) y T9 (mármol rosa) que, como ya hemos comentado anteriormente, son materiales

notablemente más alterados, más porosos y con superficies más rugosas, comparado con las variedades de mármol blanco y gris.

Cuando se trata de detectar los antiguos tratamientos de la intervención de 1996 sobre el frente de escena del Teatro los resultados no son tan evidentes y en ningún caso presentan el patrón anteriormente señalado entre las bandas 1000-1150 cm^{-1} . A diferencia del bloque NT, en el bloque AT no podemos comparar entre zonas sin ningún tipo de tratamiento y zonas con tratamiento. Por otro lado, además de los tratamientos consolidantes e hidrofugantes documentados, se han aplicado otros anteriormente, como biocidas y limpiezas químicas, cuya interacción con los anteriores desconocemos, pudiendo influir en el posterior análisis químico.

Las únicas señales asociadas a los productos de restauración son débiles y se dan solo puntualmente. Por ello, se puede afirmar que quedan escasas evidencias de la durabilidad de los tratamientos aplicados sobre el mármol del frente escénico, sin poder precisar cuál ha sido el límite de su efectividad. Esto no quiere decir que no existan restos materiales de dichos tratamientos, como demuestra el análisis SEM, pero sí que no hay evidencias de su efectividad.

b) Detección de tratamientos aplicados sobre pintura mural

Los espectros MIR realizados sobre la pintura mural son, en general, más complejos composicionalmente, y con un contenido mayor en compuestos silícicos originales, por lo que su interpretación es más complicada. Sin embargo, cuando analizamos el bloque NT, es posible distinguir las señales distintivas de los productos aplicados. El silicato de etilo presenta un pico en 1080 cm^{-1} , aunque menos evidente que sobre la roca carbonática. No se observan señales, como las mencionadas anteriormente, asociadas al producto no hidrolizado (1170 cm^{-1}), lo que indica un mejor comportamiento del tratamiento sobre este soporte.

La detección del tratamiento con silicato de etilo es posible en el caso de Casa Basílica, mientras en la Casa del Mitreo no ha sido posible distinguir entre silicatos del tratamiento y los del soporte. Una posible hipótesis tendría relación con la metodología de preparación de la policromía sobre la última capa de preparación. De visu existen diferencias claras entre ambas capas pictóricas: en T11 los pigmentos se encuentran más integrados en el mortero de preparación, mientras en T12 la capa pictórica forma un estrato superior claramente distinguible de la capa de preparación, con un aspecto más compacto y uniforme. Esto influye también en su diferente estado de conservación: mientras en T11 la policromía se encuentra en un estado deleznable, muy pulverulento (disgregación que también afecta al mortero de preparación), en T12 la capa pictórica se desprende del mortero de preparación en forma de *peeling*, como una lámina de piel superficial que pierde adhesión sobre el soporte.

Composicionalmente, el análisis muestra una diferencia clave: la presencia de caolinita en el área T11(S). Los romanos utilizaban el caolín como aglutinante para mejorar la adhesión e integración de los pigmentos en el mortero de preparación, aplicado bien al fresco sobre el mortero, o mezclado con los pigmentos cuando se trabajaba en seco (Edwards y Chalmers, 2005; Ward, 2008). En T11 se observa que tras el tratamiento con silicato de etilo afloró en superficie una capa blanquecina y pulverulenta que podría estar relacionada con la preparación a base de caolín y su reacción con el producto consolidante que provocase la cristalización en superficie.

Mucho más sencilla es la detección de resinas acrílicas. En todos los casos aparece una señal clara y sobresaliente en la banda asociada de 1750 cm^{-1} , además de diversas señales asociadas a los enlaces -CH.

Según algunos estudios realizados por Darwish (Darwish, 2013) la composición de los pigmentos puede influir en la durabilidad de los tratamientos con resinas acrílicas. Los pigmentos basados en óxidos de zinc, así como plomo, contienen agentes catalizadores de la oxidación de los compuestos orgánicos de las resinas. Los análisis de FRX confirman la existencia de compuestos de cinc y plomo en todos los casos analizados. La detección de resinas que han sufrido el proceso de oxidación⁵⁹ es posible gracias a la presencia de grupos hidroxilo en la banda cercana a 3400 cm^{-1} cuando se trata de pigmentos con Zn, mientras en presencia de Pb se aprecian múltiples modificaciones en la horquilla entre 1000 y 1200 cm^{-1} , y una mayor intensidad y ensanchamiento de la banda cercana a 1722 cm^{-1} . Tanto en Casa Basílica como en la Casa del Mitreo encontramos diversas zonas con presencia de resinas alteradas por este proceso de oxidación. Además de verificar la presencia de resinas acrílicas, aplicadas en el pasado y alteradas por procesos de oxidación, también se ha detectado en algunas zonas la presencia de resinas vinílicas (aunque con señales débiles y puntuales) y colas orgánicas de tipo proteico. En la Tabla 10.9 se detalla en qué zonas de Casa Basílica y Casa del Mitreo se han detectado estos tratamientos, y el pico principal al que se asocian en el espectro IR.

⁵⁹ En el estudio realizado por Darwish las muestras de pintura mural fueron tratadas y posteriormente sometidas a envejecimiento térmico artificial para evaluar los cambios en los espectros mediante FTIR.

	Bloque	Mural	Tratamiento	Banda IR	
Casa Basílica	AT	Tablinum-b	Resina acrílica	1750 cm ⁻¹	✓
				3400 cm ⁻¹	-
				1722 cm ⁻¹	-
			Cola proteica	c. 1580 cm ⁻¹	
		Tablinum-c	Resina acrílica	c. 908 cm ⁻¹	
				1750 cm ⁻¹	✓
				3400 cm ⁻¹	-
				1722 cm ⁻¹	-
			Cola proteica	c. 1580 cm ⁻¹	
			Resina vinílica	c. 908 cm ⁻¹	
	NT	Tablinum-d (T11)	Resina acrílica	c. 1580 cm ⁻¹	✓
				1750 cm ⁻¹	✓
				1722 cm ⁻¹	✓
			Cola proteica	c. 1580 cm ⁻¹	
			Resina vinílica	c. 908 cm ⁻¹	
Casa del Mitreo	AT	D13a	Resina acrílica	1750 cm ⁻¹	✓
				3400 cm ⁻¹	-
				1722 cm ⁻¹	✓
			Cola proteica	c. 1580 cm ⁻¹	✓
		D13b	Resina acrílica	c. 908 cm ⁻¹	-
				1750 cm ⁻¹	✓
				3400 cm ⁻¹	-
				1722 cm ⁻¹	-
			Cola proteica	c. 1580 cm ⁻¹	✓
			Resina vinílica	c. 908 cm ⁻¹	✓
		B3b	Resina acrílica	1750 cm ⁻¹	-
				3400 cm ⁻¹	✓
				1722 cm ⁻¹	-
			Cola proteica	c. 1580 cm ⁻¹	✓
			Resina vinílica	c. 908 cm ⁻¹	-
		B3d	Resina acrílica	1750 cm ⁻¹	-
				3400 cm ⁻¹	-
				1722 cm ⁻¹	-
			Cola proteica	c. 1580 cm ⁻¹	✓
			Resina vinílica	c. 908 cm ⁻¹	-
		D18a_zoc	Resina acrílica	1750 cm ⁻¹	✓
				3400 cm ⁻¹	-
				1722 cm ⁻¹	-
			Cola proteica	c. 1580 cm ⁻¹	✓
			Resina vinílica	c. 908 cm ⁻¹	-
	NT	B3b(T12)	Resina acrílica	1750 cm ⁻¹	-
				3400 cm ⁻¹	✓
				1722 cm ⁻¹	-
			Cola proteica	c. 1580 cm ⁻¹	✓
		B3b(T13)	Resina acrílica	c. 908 cm ⁻¹	-
				1750 cm ⁻¹	✓
				3400 cm ⁻¹	✓
				1722 cm ⁻¹	?
			Cola proteica	c. 1580 cm ⁻¹	-
			Resina vinílica	c. 908 cm ⁻¹	-
		D19aext (T14)	Resina acrílica	1750 cm ⁻¹	✓
				3400 cm ⁻¹	-
				1722 cm ⁻¹	✓
			Cola proteica	c. 1580 cm ⁻¹	-
			Resina vinílica	c. 908 cm ⁻¹	✓

Tabla 10.9: Detección de resinas acrílica y vinílica, y cola proteica en los diferentes paneles de pintura mural analizados en Casa Basílica y Casa del Mitreo.

Aunque conocemos los efectos dañinos derivados de la alteración de cada uno de estos tratamientos por separado, pero existe un enorme vacío en el conocimiento de los efectos y posibles mecanismos de degradación que tienen lugar en superficies con tratamientos superpuestos (Doehne y Price, 2010).

Según el estudio *Problemas de conservación-restauración en la pintura mural arrancada. Alteraciones causadas por el envejecimiento del acetato de polivinilo como adhesivo de traspaso* (Campo Francés et ál., 2005), mencionado en el punto 2 de esta tesis (pag. 24) las diferencias en las propiedades físico-mecánicas de las colas orgánicas con respecto a las resinas vinílicas provoca la separación y pérdida de la película pictórica debido a los movimientos de contracción-dilatación causados por la presencia de humedad. Esta circunstancia se observa en la zona D13b (Sector D, Habitación 13, muro d), donde se han detectado tanto colas proteicas como compuestos vinílicos. Es, sin duda, uno de los paneles peor conservados del conjunto de la *domus*. La capa pictórica se ha desprendido en gran parte de la superficie, preferentemente en las zonas cercanas al borde y fracturas, aprovechadas en el proceso de arranque para dividir el panel en bloques (Figura 10.68-B). Es, además, una de las zonas más expuestas a la radiación solar, que incide en este panel en las horas centrales del día, alcanzando temperaturas por encima de los 40°C en los meses de verano. Parece evidente, a la vista de los resultados obtenidos, que este deterioro está relacionado con la interacción entre la cola orgánica utilizada en el proceso de arranque, y las resinas vinílicas.

Fig. 10.68: Panel de pintura mural localizado en el Sector D, Habitación 13, muro d de la Casa del Mitreo. La capa de policromía se ha perdido en gran parte del panel, principalmente en los extremos superior e inferior, en contacto con la humedad del terreno. La policromía que se conserva presenta una frágil adhesión al soporte.

En el extremo norte del panel, más cercano al muro a, encontramos una zona en la que la resina envejecida ha formado una costra superficial de color amarillento. Recientemente (2015) se han realizado catas de limpieza con agua desmineralizada que permiten apreciar la diferencia (Figura 10.68-A). El análisis MIR de la zona amarillenta muestra la presencia de resinas acrílicas y vinílicas, mientras la zona intervenida por la limpieza superficial solo muestra señales de la resina acrílica, lo que indica que la capa superficial amarillenta se correspondería con la resina vinílica, que ha sido eliminada.

En lo que respecta al análisis de la durabilidad, hay que tener en cuenta que las mediciones se realizan sobre diversos paneles de pintura mural, cuando lo ideal sería realizar un seguimiento periódico sobre un mismo punto desde la intervención y durante los años sucesivos.

⇒ El área tratada en 2002 (D13a-1) presenta señales evidentes de resina acrílica (pico $1740/50\text{ cm}^{-1}$), y un hombro asociado en la banda cercana a $1725/30\text{ cm}^{-1}$ asociada al producto oxidado, indicando que el tratamiento se conserva, en términos generales, en buenas condiciones. La sucesiva aplicación del tratamiento, exclusivamente sobre los motivos rojos y ocre, podría causar una tensión interna diferencial con respecto al fondo blanco, no tratado, causado por los movimientos de contracción-dilatación de la resina, aplicada en diferentes intervenciones, y por lo tanto, superponiéndose el producto reciente al envejecido. A día de hoy el estado de conservación de ambas zonas es claramente diferencial (Figura 10.69).

Fig. 10.69: Detalle de los motivos decorativos en rojo y ocre sobre fondo blanco del área D13a. Se puede apreciar la degradación diferencial de las zonas rojas, mostrando un patrón rayado horizontal en la pérdida de policromía (que no afecta al fondo blanco) que podría estar relacionado con los movimientos de contracción-dilatación de las resinas aplicadas en sucesivas intervenciones.

⇒ El área tratada en 2005 (D18a) presenta señales evidentes de resina acrílica y cola proteica, si bien no en todos los puntos analizados. No hay, en cambio, ninguna evidencia de alteración por oxidación de las resinas, como en el caso anterior. En este

caso el producto se ha distribuido de forma desigual, mostrando zonas con señales intensas en $1740/50\text{ cm}^{-1}$, y otras sin señal alguna. En esta zona no incide la radiación solar, sin embargo sí está afectada por la humedad procedente del terreno, y la cercanía de la zona ajardinada del *viridarium*.

⇒ La zona tratada en 2013 se corresponde con el área T14 del bloque NT. La señal en la banda de 1750 cm^{-1} es intensa y nítida, sin presencia de colas orgánicas, resinas vinílicas ni acrílicas alteradas por oxidación.

Todas las zonas analizadas presentan señales asociadas al tratamiento con PB72. Sin embargo, se dan algunos detalles diferenciadores. La intensidad de la señal decrece a medida que avanzamos en el tiempo. Por otro lado, en las zonas AT la señal asociada a la resina acrílica esta desplazada hacia 1740 cm^{-1} , en comparación con la de las zonas recién tratadas, NT, que se centra con más precisión en la banda de 1750 cm^{-1} , siendo ambas atribuibles al grupo carbonilo ($-CH$) de la composición acrílica (Figura 10.70).

Fig. 10.70: Espectro MIR de las áreas D13a (rojo), D18a (azul) y T14 (verde), intervenidas en 2002, 2005 y 2013, respectivamente. La intensidad de la señal asociada al PB72 decrece a medida que aumenta la antigüedad de la intervención, mientras la banda asociada al PB72 se desplaza ligeramente hacia 1740 cm^{-1} en las más antiguas (2002 y 2005).

Por último, dentro del análisis del bloque AT, cabe verificar la existencia de intervenciones de reintegración cromática mediante el uso de pinturas modernas en Casa Basílica, intervención de la que no se ha encontrado documentación alguna. Los nuevos pigmentos están compuestos por elementos como el Ti, Se o Cd, identificados mediante DRX y FRX. El uso de estos pigmentos está documentado a partir del siglo XIX, lo que permite distinguirlos de la policromía original.

III. CONCLUSIONES

La caracterización químico-mineralógica de los materiales es un paso previo fundamental a la hora de evaluar la actuación de los tratamientos aplicados y, en todo caso, su estudio es fundamental para conocer la influencia de los factores de tipo intrínseco. Indudablemente, cuanto mejor se conozca el material, más precisa será la evaluación de su comportamiento y efectos derivados del tratamiento. La composición de los materiales condiciona la eficacia de los tratamientos, determinando factores como su durabilidad o el tipo de reacción consolidante. A continuación se enumeran las principales conclusiones extraídas de este bloque en relación con la evaluación de los efectos derivados de los tratamientos de restauración:

- El tipo de roca y, en concreto, el contenido en silicio influye en la reacción consolidante de los tratamientos organosilícicos. Los mármoles blanco y gris, como hemos visto, muestran una elevada pureza y homogeneidad, mientras el denominado mármol rosa, realmente caliza rosa, contiene más impurezas, entre ellas compuestos silícicos (cuarzo principalmente). En el granito el Si es el componente mayoritario. En base a esto, la reacción consolidante será diversa en cada material. En el granito tiene lugar una reacción química que se traduce en mayor eficacia y durabilidad del tratamiento. Por el contrario, en los mármoles el efecto es únicamente endurecedor. La reacción, en el caso de las rocas carbonáticas, es de tipo físico-mecánico, sin formar enlaces con los compuestos del sustrato. Dicha reacción tiene lugar alrededor de los cristales de calcita confiriéndole, teóricamente, cohesión granular, compactación y mayor resistencia. Este efecto, sin embargo, es menos eficaz, tiene menor capacidad de penetración y es menos duradero que en el caso de las rocas silicatadas en general y del granito en particular.
- Se ha podido verificar la existencia de diversos procesos de alteración activos, tanto en el mármol como en el granito. El mármol se ve afectado principalmente por mecanismos de disolución, causados por factores intrínsecos y extrínsecos, el efecto del agua principalmente. Los indicadores de degradación son evidentes a nivel microscópico, pero también macroscópico, y se encuentra, en algunos casos (como algunas de las placas de mármol gris de revestimientos del podio), en avanzado estado de deterioro.

El granito sufre procesos de meteorización propios de este material (fundamentalmente disgregación granular), contribuyendo en gran medida el aporte

de humedad de lluvia, capilaridad e infiltración, aunque existe gran desigualdad en el estado de conservación de los diversos sillares del podio.

En lo que respecta al proceso de detección de tratamientos, las conclusiones se pueden concentrar en varios grupos:

→ La detección de los tratamientos superficiales analizados es posible en la mayor parte de los casos, pero con ciertas limitaciones. Estas limitaciones son evidentes a la hora de analizar los antiguos tratamientos aplicados *in situ* en el Teatro. La detección de antiguos tratamientos es compleja, aun teniendo documentación detallada sobre la localización de las intervenciones, y no se han obtenido resultados satisfactorios, sino más bien nuevas incógnitas en torno a cuál es la transformación química del producto. Pese a ello, se puede concluir, a la luz de las pruebas presentadas, que no existen evidencias que demuestren la permanencia de efectividad de los tratamientos aplicados en 1996.

La técnica MIR es la más precisa y eficaz, además de ser rápida, portátil y no destructiva, permitiendo, no solo la distinción de la señal característica de cada uno de los tratamientos utilizados en este trabajo, también el análisis del proceso de polimerización y las alteraciones del producto con el paso del tiempo, y por lo tanto, permite valorar su estado y durabilidad. En este sentido, los tratamientos aplicados sobre pintura mural presentan mejor estado de conservación y durabilidad que los aplicados sobre piedra natural, teniendo en cuenta que la brecha cronológica es menor y las condiciones de conservación mejores tanto en Casa Basílica como en Casa del Mitreo, al encontrarse ambas zonas cubiertas.

Se ha podido comprobar que la superposición de colas proteicas y resinas vinílicas aplicadas sobre paneles expuestos a la radiación solar juega un papel degradante importante, a tener en cuenta para la futura preservación del conjunto de las pinturas murales. Otro factor de degradación verificado es la influencia de la composición de los pigmentos en el proceso de oxidación de las resinas.

→ La efectividad de los tratamientos está íntimamente relacionada con su capacidad de penetración. Tanto el SEM como la combinación de LIBS y rugosimetría óptica nos indican la escasa capacidad de penetración de los tratamientos consolidantes de base silicato de etilo. A la hora de valorar positiva o negativamente la acción consolidante hay que tener en cuenta, por un lado, la baja porosidad y elevada compacidad de los mármoles (como se verá más adelante), por otro, que solo la capa más superficial

sufre deterioro por disgregación granular, mientras el interior goza de un óptimo estado de conservación en la mayoría de los casos. Por lo tanto, el tratamiento puede ser efectivo siempre que la acción consolidante actúe sobre esta capa superficial (la evaluación de su efectividad en términos de mayor compactación, cohesión interna y dureza superficial se analiza más adelante). Lo mismo sucede con la pintura mural, en la mayoría de los casos se trata de consolidar la capa pictórica y fijar la policromía al soporte.

- La distribución del producto sobre la superficie del material es uniforme en el caso del Estel[®]1000, sin embargo pierde efectividad por las microfisuras desarrolladas durante el proceso de polimerización y evaporación del disolvente.

El Tegosivin[®] proporciona protección hidrofugante efectiva mediante la creación de una capa plástica superficial con una distribución algo desigual, pero con gran capacidad cubriente. El craquelado de la capa de Estel[®]1000 podría restar eficacia al doble tratamiento SH: al aplicar primero el consolidante las microfisuras afectan a la capa protectora del Tegosivin[®], posibilitando la entrada de agua hacia el interior (esta premisa será analizada en el bloque de resultados relativo a los cambios en las propiedades hídricas de los materiales).

El producto UCA-T-10P[®] presenta un buen comportamiento en este sentido siendo el tratamiento que mejor se adapta a la textura superficial de la piedra.

- En relación al análisis de compatibilidad de los morteros de restauración:
- Se desaconseja el uso de algunos de los componentes utilizados actualmente para la preparación de los morteros de restauración, principalmente el agua, la de la red de abastecimiento general y, sobre todo, la del pozo, así como el uso del cemento blanco. Se recomienda en cambio el uso de la cal tradicional o cal morena como conglomerante más compatible.
 - Se ha demostrado la relación entre las eflorescencias salinas de algunos elementos del podio con las sales que tienen origen en los morteros de restauración utilizados en el enfoscado del plinto del segundo orden. Una vez eliminado dicho mortero, principal fuente contaminante, sería aconsejable proceder a la desalación de los elementos del podio.

11. CAMBIOS EN LAS PROPIEDADES PETROFÍSICAS

El estudio de los efectos de los tratamientos en las propiedades petrofísicas se hará de modo que primero se analizan las propiedades superficiales avanzando después hacia propiedades de volumen. Por último, dentro de este bloque, se presentan los resultados de los cambios en las propiedades hídricas.

a. Evaluación de los cambios en las propiedades superficiales

I. RESULTADOS

11.1 PROPIEDADES CROMÁTICAS

Las tablas con los resultados de espectrofotometría se encuentran en el Anexo XI.I.A (Tablas 11.1-11.40).

LABORATORIO

Teatro-NT

Los resultados obtenidos en los diferentes materiales y bloques de ensayos se han analizado de diversas formas para tratar de obtener los resultados más precisos posibles, yendo de lo general a lo particular. Dada la gran cantidad de medidas realizadas se trabaja sobre promedios, calculando, a su vez, la desviación estándar de los mismos.

Aunque los valores totales nos indican la tendencia general de los cambios en las propiedades cromáticas de cada material, es necesario hacer un análisis pormenorizado y selectivo, lo que permite evaluar con detalle y mayor realismo los cambios cromáticos producidos en la superficie de las muestras.

Los resultados se muestran en valores promedio total por tratamiento y material, pero también se ha querido estudiar la diferencia entre las caras externas e internas (excepto en el granito y pintura mural que no hay caras externas). Los cambios en las caras externas son más cercanos a la realidad del contexto original *in situ*, pero debido a las alteraciones que sufre la superficie expuesta, los resultados son más heterogéneos. Sin embargo, en las caras internas, no alteradas, se puede apreciar con más nitidez cual es el comportamiento del producto ya

que son superficies muy homogéneas. A su vez se muestran los valores de ΔE^* que miden el cambio global en los parámetros cromáticos, comparando PRE-T/POST-T(I) y PRE-T/POST-T(II), haciendo así un seguimiento a medio plazo del comportamiento de cada tratamiento.

La desviación de los valores de las diversas propiedades cromáticas medidas se representan a continuación mediante gráficos. En ellos el valor de referencia, situado en el punto de cruce de los ejes X e Y, corresponde al valor promedio del bloque PRE-T.

Mármol blanco:

Los resultados expuestos en las Tablas 11.1 y 11.2 del Anexo XI.I.A muestran una tendencia general, común a todos los tratamientos y probetas (MTM27, MTM29 y MTM30). La mayoría sufren una desviación notable de los parámetros originales en el primer bloque, POST-T(I), para volver a acercarse de nuevo a los valores PRE-T en el bloque POST-T(II), aunque no de forma uniforme en todos los casos. Esta desviación se caracteriza por:

- Oscurecimiento generalizado de la superficie, representado por una disminución del valor L^* , y un aumento del valor C^* , que indica mayor saturación o intensidad del color, con respecto al tono PRE-T (Figuras 11.1-11.4). El valor de L^* tiende a recuperarse con el tiempo, mientras el de C^* se mantiene por encima del valor PRE-T en el bloque final de ensayos, POST-T(II).

Fig. 11.1: Gráfico representativo de la desviación de los parámetros L^* y C^* , en las probetas de mármol blanco (MTM27, 29 y 30), derivada de la aplicación de Estel[®] 1000 (S); Fig. 11.2: Tegosivin[®] (H).

Fig. 11.3: Gráfico representativo de la desviación de los parámetros L^* y C^* , en las probetas de mármol blanco (MTM27, 29 y 30), derivada de la aplicación de Estel[®]1000+Tegosivin[®] (SH); Fig. 11.4: UCAT-10P[®] (N).

- El parámetro a^* aumenta, desviándose hacia el rojo, en todos los tratamientos a excepción de las probetas tratadas con Estel[®]1000, en las que el valor de a^* decrece hacia el verde. El parámetro b^* sufre, en la mayoría de los casos, una desviación hacia el amarillo, es decir, aumenta.

Fig. 11.5: Gráfico representativo de la desviación de los parámetros a^* y b^* , en las probetas de mármol blanco (MTM27, 29 y 30), derivada de la aplicación de Estel[®]1000 (S); Fig. 11.6: Tegosivin[®] (H).

Fig. 11.7: Gráfico representativo de la desviación de los parámetros a^* y b^* , en las probetas de mármol blanco (MTM27, 29 y 30), derivada de la aplicación de Estel[®] 1000+Tegosivin[®] (SH); Fig. 11.8: UCAT-10P[®] (N).

- El índice de blanco (WI), baja, drásticamente en la mayoría de los casos en el bloque POST-T(I), mientras el índice de amarillo sufre el efecto contrario, aumenta, aunque de forma menos notable que WI . Esto nos indica que se pierde blancura, por un lado, y se genera un amarilleamiento, por otro (Figuras 11.9-11.12).

Fig. 11.9: Gráfico representativo de la desviación de los índices de blanco WI y amarillo YI , en las probetas de mármol blanco (MTM27, 29 y 30), derivada de la aplicación de Estel[®] 1000 (S); Fig. 11.10: Tegosivin[®] (H).

Fig. 11.11: Gráfico representativo de la desviación de los índices de blanco WI y amarillo YI , en las probetas de mármol blanco (MTM27, 29 y 30), derivada de la aplicación de Estel[®]1000+Tegosivin[®] (SH); Fig. 11.12: UCAT-10P[®] (N).

Todos los tratamientos, a excepción del Estel[®]1000, muestran valores elevados de ΔE^* en POST-T(I), muy por encima del umbral de 5 (indicador de alteración cromática), pudiéndose afirmar, según la escala mostrada en el punto 7.7 (pág. 97), que la aplicación de tratamientos hidrofugantes (H, SH y N) provoca, inicialmente, un cambio radical de color. El parámetro más decisivo en el cambio es L^* , con variaciones importantes de luminosidad. La tendencia muestra que esos cambios se vayan suavizando y matizando con el tiempo, acercándose gradualmente a los valores iniciales, como demuestran los valores ΔE^* en POST-T(II). Sin embargo, las probetas tratadas con Tegosivin[®] (S y SH) siguen mostrando valores por encima del umbral que indica un cambio total de color, incluso 15 meses después de su aplicación (Figura 11.13).

Fig. 11.13: Valores promedio de ΔE^* representativos del cambio global de color tras la aplicación de los diferentes tratamientos sobre las probetas de mármol blanco (MTM27, 29 y 30).

Esta es, como decimos, una tendencia general, dada la heterogeneidad de las muestras, manifestada por una desviación estándar elevada. La distinción entre caras internas y externas nos permite precisar con mayor detalle cuales son los cambios y reducir los valores de desviación estándar.

Las diferencias cromáticas entre caras internas y externas o, lo que es lo mismo, entre superficies sanas y alteradas, se manifiestan con un oscurecimiento de las caras externas, que además tienden a incrementar sus valores a^* y b^* , es decir, son superficies más rojizas y más amarillentas (ocres). Las caras internas son notoriamente más claras y más blancas que las externas.

Los cambios observados en las caras externas por la aplicación de los diferentes tratamientos varían con respecto a los resultados del conjunto de medidas por probeta (Tabla 11.3). Aquí, los valores POST-T (I y II) no se alejan tanto del valor PRE-T, y por tanto los cambios son menores, como también lo son las desviaciones estándar, lo que implica mayor uniformidad cromática. Los resultados de las caras internas son muy uniformes y dejan vislumbrar con más claridad cuál es el comportamiento de los diferentes productos de restauración (Tabla 11.5); por otro lado son valores menos realistas que los de las caras externas, en el sentido de que son menos representativos de lo que ocurre *in situ*. Las desviaciones estándar en este grupo son muy bajas dada la uniformidad cromática de las caras sanas de las probetas.

- Los valores de L^* muestran un oscurecimiento general del material, con algunas excepciones en las caras externas. Este oscurecimiento inicial en POST-T(I) tiende a un posterior acercamiento a los valores iniciales en POST-T(II), sin llegar en ningún caso a alcanzarlo, y manteniendo, por tanto, un aspecto más oscuro. La intensidad del color (C^*) aumenta en todos los casos en las caras internas, decreciendo sin embargo en la mayor parte de las externas. Naturalmente las caras externas son más oscuras que las internas (Figuras 11.14-11-21).

Figs. 11.14 y 11.15: Gráfico representativo de la desviación de los parámetros L^* y C^* , en las caras externas e internas de las probetas de mármol blanco (MTM27, 29 y 30), derivada de la aplicación de Estel[®] 1000 (S); Figs. 11.16 y 11.17: Tegosivin[®] (H); Figs. 11.18 y 11.19: Estel[®] 1000+Tegosivin[®] (SH).

Figs. 11.20 y 11.21: Gráfico representativo de la desviación de los parámetros L^* y C^* , en las caras externas e internas de las probetas de mármol blanco (MTM27, 29 y 30), derivada de la aplicación de UCAT-10P[®] (N).

- En las caras externas la tendencia marca una desviación del parámetro a^* hacia los verdes, y del b^* hacia los azules a excepción de las probetas tratadas con Tegosivin[®] (tanto H como SH), donde el cambio inicial se da en sentido contrario. Por el contrario, en las caras internas el efecto es más notable, y se da hacia el rojo y el amarillo respectivamente, y especialmente notable en H y SH (Figuras 11.22-11.29).

Figs. 11.22 y 11.23: Gráfico representativo de la desviación de los parámetros a^* y b^* , en las caras externas e internas de las probetas de mármol blanco (MTM27, 29 y 30), derivada de la aplicación de Estel[®] 1000 (S); Figs. 11.24 y 11.25: Tegosivin[®] (H).

Figs. 11.26 y 11.27: Gráfico representativo de la desviación de los parámetros a^* y b^* , en las caras externas e internas de las probetas de mármol blanco (MTM27, 29 y 30), derivada de la aplicación de Estel[®]1000+Tegosivin[®] (SH); Figs. 11.28 y 11.29: UCAT-10P[®] (N).

- Las variaciones del índice de blanco W_I en las caras externas son poco uniformes y sus desviaciones estándar son elevadas, por lo que son resultados a interpretar con cierta relatividad. La tendencia es a disminuir la blancura inicialmente, a excepción del caso del Estel[®]1000, donde aumenta, mientras el índice Y_I disminuye. En el resto de tratamientos el índice de amarillo Y_I aumenta inicialmente, y disminuye en POST-T(II). En las caras internas hay mayor uniformidad en los resultados, con una variación clara hacia una disminución de la blancura y aumento del amarilleamiento (Figuras 11.23-11.26).

Figs. 11.30 y 11.31: Gráfico representativo de la desviación de los índices WI e YI , en las caras externas e internas de las probetas de mármol blanco (MTM27, 29 y 30), derivada de la aplicación de Estel[®] 1000 (S); Figs. 11.32 y 11.33: Tegosivin[®] (H); Figs. 11.34 y 11.35: Estel[®] 1000+Tegosivin[®] (SH).

Figs. 11.36 y 11.37: Gráfico representativo de la desviación de los índices WI e YI , en las caras externas e internas de las probetas de mármol blanco (MTM27, 29 y 30), derivada de la aplicación de UCAT-10P® (N).

Los valores de ΔE^* (Tablas 11.4 y 11.6) presentan cambios menores en las caras externas que en las internas. En estas últimas, los tratamientos comportan inicialmente (POST-T(I)) un cambio considerable de las propiedades cromáticas, y aunque disminuyen posteriormente, todos excepto el Estel® 1000, presentan valores de $\Delta E^* > 5$, indicando un cambio de color tal que puede ser considerado como una alteración del original. En las caras externas los resultados son más heterogéneos. Inicialmente solo H y N mantienen valores de $\Delta E^* > 5$, mientras en POST-T(II) son H y SH los que lo superan, quedando S y N en el nivel de lo perceptible (Figuras 11.38 y 11.39). En las caras internas L^* es, sin duda, el parámetro que mayores cambios presenta. En las externas el peso de los parámetros que condicionan el valor de ΔE^* está más equilibrado, aunque siempre es algo mayor el de L^* .

Fig. 11.38 y 11.39: Valores promedio de ΔE^* representativos del cambio global de color tras la aplicación de los diferentes tratamientos sobre las caras externas e internas de las probetas de mármol blanco (MTM27, 29 y 30).

Mármol rosa:

En el caso del mármol rosa, MTM18 (Tabla 11.7), como en el del gris, los resultados se limitan a las medidas PRE-T y POST-T(I), realizadas un año después de la aplicación de los tratamientos consolidantes e hidrofugantes.

Los principales cambios en las propiedades cromáticas del mármol rosa son:

- Descenso de los valores L^* y aumento de los de C^* , de forma ligera en las probetas tratadas sólo con Tegosivin[®] (H), más acentuado en aquellas con doble tratamiento (SH). Ello supone un oscurecimiento, muy leve en el caso del Estel[®]1000 (Figuras 11.40-11.43).

Fig. 11.40: Gráfico representativo de la desviación de los parámetros L^* y C^* , en las probetas de mármol rosa (MTM18), derivada de la aplicación de Estel[®]1000 (S); Fig. 11.41: Tegosivin[®] (H); Fig. 11.42: Estel[®]1000+Tegosivin[®] (SH); Fig. 11.43: UCAT-10P[®] (N).

- Leve aumento de los valores de a^* en H, más acentuado en SH e inapreciable en S y N. El aumento de los valores b^* -amarilleamiento-, en cambio, es más elevado y se da en todos los tratamientos, mínimamente en S y N (Figuras 11.44-11.47).

- Leve descenso del índice de blanco WI en N, significativo en H y SH (por debajo de la mitad del valor PRE-T), e imperceptible en S. Lo mismo ocurre con el índice de amarillo, en sentido contrario, aumentando. Estos resultados deben interpretarse con relatividad ya que ambos índices están calculados para medir superficies blanquecinas (Figuras 11.48-11.51).

Fig. 11.44: Gráfico representativo de la desviación de los parámetros a^* y b^* , en las probetas de mármol rosa (MTM18), derivada de la aplicación de Estel[®] 1000 (S); Fig. 11.45: Tegosivin[®] (H); Fig. 11.46: Estel[®] 1000+Tegosivin[®] (SH); Fig. 11.47: UCAT-10P[®] (N).

Fig. 11.48: Gráfico representativo de la desviación de los índices WI e YI , en las probetas de mármol rosa (MTM18), derivada de la aplicación de Estel[®] 1000 (S); Fig. 11.49: Tegosivin[®] (H).

Fig. 11.50: Gráfico representativo de la desviación de los índices WI e YI , en las probetas de mármol rosa (MTM18), derivada de la aplicación de Estel®1000+ Tegosivin® (SH); Fig. 11.51: UCAT-10P® (N).

Como vemos los cambios son uniformes, mínimos en el caso del Estel®1000, poco perceptibles en el caso de UCAT-10P®, perceptibles en la probeta tratada sólo con Tegosivin® (H) y destacables en la probeta con doble tratamiento (SH). Esto viene confirmado por los valores de ΔE^* (Tabla 11.8), que solo en el caso de SH sobrepasan el umbral de 5 (condicionado principalmente por las variaciones de L^* y b^*), mientras N y H se mantienen levemente por encima de 3, y el Estel®1000 provoca cambios mínimos de color (Figura 11.52).

Fig. 11.52: Valores promedio de ΔE^* representativos del cambio global de color tras la aplicación de los diferentes tratamientos sobre las probetas de mármol rosa (MTM18).

La comparativa entre los valores PRE-T de caras externas e internas es llamativa, si bien hay que tener en cuenta que el mármol rosa es mucho menos uniforme cromáticamente que el blanco, e incluye vetas blanquecinas (Tablas 11.9 y 11.11). Las caras internas son más oscuras (L^* menor), pero con una saturación del color notablemente menor (C^* menor), con respecto a las caras externas. Los parámetros a^* y b^* son más cercanos al verde y azul en las caras internas que en las externas, presentando estas últimas valores poco uniformes y con

elevadas desviaciones estándar, a diferencia de los valores de las caras internas. Las caras externas son menos blancas y más amarillas que las internas. Esta diferencia justifica la necesidad de un análisis comparativo PRE-T/POST-T por separado entre caras internas y externas.

- En las caras externas los valores de luminosidad decrecen en las probetas tratadas con Estel[®]1000 y UCAT-10P[®], es decir, se aclaran, en contra de la tendencia general vista hasta ahora. Se oscurece ligeramente en el caso de H y notablemente en el de SH. En las caras internas, en cambio, se oscurece levemente en todos los tratamientos, excepto en SH donde el cambio es más significativo (Figuras 11.53-11.60).

Figs. 11.53 y 11.54: Gráficos representativos de la desviación de los parámetros L^* y C^* , en las caras externas e internas de las probetas de mármol rosa (MTM18), derivada de la aplicación de Estel[®] 1000 (S); Figs. 11.55 y 11.56: Tegosivin[®] (H).

Figs. 11.57 y 11.58: Gráficos representativos de la desviación de los parámetros L^* y C^* , en las caras externas e internas de las probetas de mármol rosa (MTM18), derivada de la aplicación de Estel[®]1000+Tegosivin[®] (SH); Fig. 11.59 y 11.60: UCAT-10P[®] (N).

- La variación de los parámetros a^* y b^* sigue el mismo patrón; en las caras externas decrece en S y N desviándose hacia tonos verdosos, mientras aumenta en H y SH hacia tonos rojizos. En las caras internas, en cambio, los valores de a^* varían escasamente en S, H y N, aumentando sólo en SH. Los valores de b^* aumentan en todos los casos, particularmente en H y SH (Figuras 11.61-11.68).
- Los cambios en los índices de blanco WI y amarillo YI son excesivamente desiguales en las caras externas, lo que dificulta su interpretación. En las caras internas en cambio se puede afirmar que se da una pérdida de blancura y amarilleamiento en todas las probetas, más acusado en H y SH (Figuras 11.69-11.76).

Figs. 11.61 y 11.62: Gráficos representativos de la desviación de los parámetros a^* y b^* , en las caras externas e internas de las probetas de mármol rosa (MTM18), derivada de la aplicación de Estel[®] 1000 (S); Fig. 11.63 y 11.64: Tegosivin[®] (H); Fig. 11.65 y 11.66: Estel[®] 1000+Tegosivin[®] (SH).

Figs. 11.67 y 11.68: Gráficos representativos de la desviación de los parámetros a^* y b^* , en las caras externas e internas de las probetas de mármol rosa (MTM18), derivada de la aplicación de UCAT-10P[®] (N).

Figs. 11.69 y 11.70: Gráficos representativos de la desviación de los índices WI e YI , en las caras externas e internas de las probetas de mármol rosa (MTM18), derivada de la aplicación de Estel[®] 1000 (S); Figs. 11.71 y 11.72: Tegovin[®] (H).

Figs. 11.73 y 11.74: Gráficos representativos de la desviación de los índices WI e YI , en las caras externas e internas de las probetas de mármol rosa (MTM18), derivada de la aplicación de Estel[®]1000+Tegosivin[®] (SH). Figs. 11.75 y 11.76: UCAT-10P[®] (N).

Con respecto a ΔE^* (Anexo XI.I.A: Tablas 11.10 y 11.12) todos los tratamientos, a excepción de UCAT-10P[®], provocan un cambio significativo de color, si atendemos a los resultados de las caras externas. En cambio solo las probetas con doble tratamiento (Estel[®]1000+Tegosivin[®]) sobrepasan el umbral de 5 en las caras internas. El resto -S, H y N- sufren cambios en el rango de lo perceptible (Figuras 11.77 y 11.78).

Figs. 11.77 y 11.78: Valores promedio de ΔE^* representativos del cambio global de color tras la aplicación de los diferentes tratamientos sobre las caras externas e internas de las probetas de mármol rosa (MTM18).

Mármol gris:

Como en el caso anterior, los ensayos realizados sobre las probetas de mármol gris (MTM4) cuentan con dos bloques de medidas, PRE-T y POST-T(I), realizadas éstas últimas un año después de la aplicación de los tratamientos. Es también un material más heterogéneo cromáticamente que el mármol blanco, con amplias vetas blanquecinas y gris claro.

Los resultados (Tabla 11.13) muestran los siguientes cambios entre las propiedades cromáticas PRE-T y POST-T:

- La probeta tratada con Estel[®]1000 muestra un aclaramiento, con valores superiores de L^* en POST-T. El resto de tratamientos, por el contrario provoca un oscurecimiento del material en diferentes niveles, en orden ascendente $N \rightarrow H \rightarrow SH$. Todas las probetas muestran un croma más saturado en el bloque POST-T (Figuras 11.79-11.82).

Fig. 11.79: Gráficos representativos de la desviación de los parámetros L^* y C^* , en las probetas de mármol gris (MTM4), derivada de la aplicación de Estel[®]1000 (S); Fig. 11.80: Tegosivin[®] (H); Fig. 11.81: Estel[®]1000+Tegosivin[®] (SH); Fig. 11.82: UCAT-10P[®] (N).

- Los valores de a^* y b^* se reducen levemente en S y H, mostrando una desviación hacia el verde y azul, mientras se mantienen sin cambios apreciables en SH y N. Es preciso remarcar que los valores de desviación estándar son superiores a los valores promedio, indicando gran disparidad en este sentido y la relatividad de los resultados (Figuras 11.89-11-92).

Fig.11.83: Gráficos representativos de la desviación de los parámetros a^* y b^* , en las probetas de mármol gris (MTM4), derivada de la aplicación de Estel[®]1000 (S); **Fig. 11.84:** Tegosivin[®] (H); **Fig.11.85:** de Estel[®]1000+Tegosivin[®] (SH); **Fig.11.86:** UCAT-10P[®] (N).

- El índice de blanco W se ajusta al cambio de luminosidad, ganando blancura en la probeta tratada con Estel[®]1000, mientras el resto de tratamientos muestra el efecto contrario. El índice de amarillo sufre pocos cambios, descendiendo levemente en la mayoría de los casos y más significativamente en S (Figuras 11.93-1196).

Fig. 11.87: Gráficos representativos de la desviación de los índices WI e YI , en las probetas de mármol gris (MTM4), derivada de la aplicación de Estel[®]1000 (S); **Fig. 11.88:** Tegosivin[®] (H); **Fig. 11.89:** de Estel[®]1000+ Tegosivin[®] (SH); **Fig. 11.90:** UCAT-10P[®] (N).

De acuerdo con los resultados de ΔE^* (Tabla 11.14), y en correspondencia con la escala de niveles indicativos del cambio cromático, el producto UCAT-10P[®] no supondría alteración cromática, ni siquiera según el umbral más restrictivo de la norma UNE, considerándose un cambio sólo perceptible para expertos. El tratamiento Estel[®]1000 provocaría un cambio perceptible de color, mientras aquellos con Tegosivin[®], tanto H como SH, suponen una alteración cromática con respecto a los valores PRE-T (Figura 11.91).

Fig. 11.91: Valores promedio de ΔE^* representativos del cambio global de color tras la aplicación de los diferentes tratamientos sobre las probetas de mármol gris (MTM4).

A diferencia del mármol rosa, en el gris tanto en las caras internas como externas cabe destacar la uniformidad de valores de las diferentes probetas, con desviaciones estándar muy bajas, a excepción únicamente del índice de blanco (Tablas 11.15 y 11.17).

La superficie externa, con respecto a la interna, es más oscura, ligeramente más verdosa, marcadamente más amarillenta y con una intensidad del color mayor. El índice de blanco es acentuadamente menor, aumentando alrededor de 30 puntos de media en las caras internas. Asimismo, el índice de amarillo es mucho mayor en las superficies alteradas. Con respecto a los cambios PRE-T/POST-T:

- Los tratamientos suponen un oscurecimiento general de la superficie en las caras internas, excepto con el Estel[®]1000, donde se da un aclaramiento. En cambio, en las caras externas se aprecia un aumento de los valores de L^* , lo que supone un aclaramiento, a excepción del doble tratamiento SH, en el que decrece levemente. A diferencia de L^* , la croma disminuye en todos los casos en ambas caras, perdiendo intensidad de color con todos los tratamientos, con mayor intensidad en las caras externas (Figuras 11.92-11.106).
- Las variaciones en los parámetros a^* y b^* siguen direcciones opuestas, el primero decrece en las superficies externas en el caso de los tratamientos aplicados, mientras aumenta de igual forma en todos los casos de las caras internas, es decir, se desvía hacia el verde en las superficies alteradas y hacia el rojo en las sanas, aquí de forma más discreta. La misma disparidad sucede con b^* , se desvía hacia el azul en las caras alteradas, y hacia el amarillo en las sanas (Figuras 11.107-11.114).

Figs. 11.92 y 11.93: Gráficos representativos de la desviación de los parámetros L^* y C^* , en las caras externas e internas de las probetas de mármol gris (MTM4), derivada de la aplicación de Estel[®] 1000 (S); Figs. 11.94 y 11.95: Tegosivin[®] (H); Figs. 11.96 y 11.97: Estel[®] 1000+Tegosivin[®] (SH).

Figs. 11.98 y 11.99: Gráficos representativos de la desviación de los parámetros L^* y C^* , en las caras externas e internas de las probetas de mármol gris (MTM4), derivada de la aplicación de UCAT-10P[®] (N).

Figs. 11.100 y 11.101: Gráficos representativos de la desviación de los parámetros a^* y b^* , en las caras externas e internas de las probetas de mármol gris (MTM4), derivada de la aplicación de Estel[®] 1000 (S); Figs. 11.102 y 11.103: Tegosivin[®] (H).

Figs. 11.104 y 11.105: Gráficos representativos de la desviación de los parámetros a^* y b^* , en las caras externas e internas de las probetas de mármol gris (MTM4), derivada de la aplicación de Estel[®] 1000+Tegosivin[®] (SH); Figs. 11.106 y 11.107: UCAT-10P[®] (N).

- Las superficies alteradas ganan en blancura con los tratamientos en detrimento del índice de amarillo. En las caras internas se aprecia un amarilleamiento de la superficie, mientras el índice de blanco sufre cambios dispares según el tratamiento, aumentando la blancura en H, manteniendo niveles similares en S y disminuyendo en SH y N (Figuras 11.108-11.115).

Figs. 11.108 y 11.109: Gráficos representativos de la desviación de los índices WI e YI , en las caras externas e internas de las probetas de mármol gris (MTM4), derivada de la aplicación de Estel[®] 1000 (S); Figs. 11.110 y 11.111: Tegosivin[®] (H); Figs. 11.112 y 11.113: Estel[®] 1000+Tegosivin[®] (SH).

Figs. 11.114 y 11.115: Gráficos representativos de la desviación de los índices WI e YI , en las caras externas e internas de las probetas de mármol gris (MTM4), derivada de la aplicación de UCAT-10P® (N).

Los valores de ΔE^* (Tablas 11.16 y 11.18) son dispares, en las caras externas son S y N los que mayor cambio provocan, mientras en las caras internas son los tratamientos H y SH. En la mayor parte de los casos se sobrepasa el umbral de 5, indicativo de alteración cromática, excepto en SH/ext, N/int y S/int (Figuras 11.116 y 11.117).

Fig. 11.116 y 11.117: Valores promedio de ΔE^* representativos del cambio global de color tras la aplicación de los diferentes tratamientos sobre las caras externas e internas de las probetas de mármol gris (MTM4).

Granito

Teniendo en cuenta la gran variedad cromática del granito, con fases minerales tendentes al blanco, ocre y negro, los resultados deben interpretarse con cierta cautela (Tabla 11.19). No destaca, sin embargo, por sus elevados valores de desviación estándar, o no más que en los mármoles, que son mucho más uniformes y homogéneos. En todos los casos se

tiende a un mismo modelo de cambio, con una marcada desviación inicial de las diferentes propiedades cromáticas, en POST-T(I), para volver en POST-T(II) a recuperar valores más cercanos a PRE-T:

- Todas las probetas sufren un oscurecimiento en POST-T(I), leve en S y N, acentuado en H y SH. También la recuperación de valores PRE-T es menos notable en estos dos últimos tratamientos. El mismo comportamiento se da con la croma (Figuras 11.118-11.121).
- Los cambios en a^* y b^* son mínimos, aumentando inicialmente en POST-T(I), hacia rojo y amarillo respectivamente, para volver a reducirse en POST-T(II) (Figuras 11.122-11.125).
- Los resultados del índice de blanco y amarillo son poco fiables, dada la gran diferencia de las tres fases mineralógicas principales. Se descartan estos resultados por su escasa representatividad. En el caso de WI las desviaciones estándar presentan valores muy por encima de valor promedio.

Fig. 11.118: Gráficos representativos de la desviación de los parámetros L^* y C^* , en las caras externas e internas de las probetas de granito (MTG16), derivada de la aplicación de Estel[®] 1000 (S); Fig. 11.119: Tegosivin[®] (H). Fig. 11.120: Estel[®] 1000+Tegosivin[®] (SH); Fig. 11.121: UCAT-10P[®] (N).

Fig. 11.122: Gráficos representativos de la desviación de los parámetros a^* y b^* , en las caras externas e internas de las probetas de granito (MTG16), derivada de la aplicación de Estel[®]1000 (S); **Fig. 11.123:** Tegosivin[®] (H); **Fig. 11.124:** Estel[®]1000+ Tegosivin[®] (SH); **Fig. 11.125:** UCAT-10P[®] (N).

La evaluación del cambio global de color (Tabla 11.20) muestra valores ΔE^* en torno a 15 unidades en las probetas tratadas con Tegosivin[®] y con doble tratamiento Estel[®]1000+ Tegosivin[®], sobrepasando el umbral de 5 tanto en POST-T(I) como en POST-T(II). El tratamiento experimental UCAT-10P[®] sobrepasa también el umbral de 5 inicialmente pero desciende por debajo de 2 posteriormente, siendo mínimamente perceptible dos años después de la aplicación del producto. El Estel[®]1000 es el tratamiento que menos cambio comporta y es más estable a lo largo del tiempo, manteniendo un cambio en el nivel de lo perceptible ($2 < \Delta E^* \leq 4$) tanto en POST-T(I) como en POST-T(II) (Figura 11.126). En POST-T(I) tanto L^* como b^* determinan en mayor medida el valor de ΔE^* , mientras en POST-T(II) solo el cambio de L^* es destacable.

Fig. 11.126: Valores promedio de ΔE^* representativos del cambio global de color tras la aplicación de los diferentes tratamientos sobre las probetas de granito (MTG16).

Pintura mural:

El seguimiento de los tratamientos ha contado, en el caso de la pintura mural, con un periodo algo más extenso que el de mármol y granito, y por ello contamos con más bloques de ensayos POST-T. El bloque POST-T(I) se realiza 1 mes después de la aplicación de los tratamientos, POST-T(II) tras 15 meses, y POST-T(III) 26 meses después (Tabla 11.21).

Los índices de blanco y amarillo no se tendrán en cuenta aquí ya que se trabaja sobre superficies policromadas y estos índices están pensados para medir superficies blancas o claras, y amarillentas. La diferencia de valores PRE-T y POST-T es mucho más amplia que en el caso de la piedra natural, por ello se ha ampliado el rango de medidas en todos los gráficos.

- El fragmento tratado con Estel[®]1000 presenta un oscurecimiento inicial significativo, que va progresivamente atenuándose, sin llegar a recuperar los valores PRE-T. El resto de tratamientos presenta también menor luminosidad en POST-T(I), pero alcanza los valores PRE-T en POST-T(II). La croma se reduce drásticamente con todos los tratamientos, evidenciando una pérdida notable en la intensidad del color en los bloques POST-(I) y POST-T(II), en menor medida en POST-T(III) (Figuras 11.127-11.129).

Fig. 11.127: Gráficos representativos de la desviación de los parámetros L^* y C^* , de los fragmentos de pintura mural (MCM23, 24 y 25), derivada de la aplicación de Estel[®] 1000 (S); Fig. 11.128: Acril[®] 33 (ACR); Fig. 11.129: Paraloid[®] B72 (PB72).

- Todos los tratamientos presentan un ligero desvío hacia el rojo y amarillo en POST-T(I), pero en los bloques POST-T(II) y POST-T(III) la progresión se da al contrario, desviándose hacia el verde y azul (Figuras 11.130-11.132). Estos cambios condicionarán en gran medida los valores finales de ΔE^* .

Fig. 11.130: Gráficos representativos de la desviación de los parámetros a^* y b^* , de los fragmentos de pintura mural (MCM23, 24 y 25), derivada de la aplicación de Estel[®] 1000; Fig. 11.131: Acril[®] 33; Fig. 11.132: Paraloid[®] B72.

Con respecto a ΔE^* parece obvio que el Estel[®] 1000 es el tratamiento que más alteración cromática supone inicialmente. Aunque va progresivamente decreciendo, el valor final es elevado, suponiendo un marcado cambio total de color con respecto al original. En este caso el parámetro que más cambio sufre y condiciona en mayor medida el valor de ΔE^* es L^* . Las resinas acrílicas mantienen valores por encima del umbral de 5 en POST-T(I) y (III); sin embargo se encuentran por debajo de este nivel en POST-T(II). Inicialmente la luminosidad es el parámetro más determinante en este cambio, sin embargo, en el bloque final es la diferencia en b^* la más decisiva (Figura 11.133). En este caso, en el que el lapso de tiempo entre bloques de medición es mayor, podemos ver cómo inicialmente es L^* el parámetro que más condiciona el cambio global de color según el cálculo de ΔE^* . Sin embargo, en el último bloque, POST-T(III), es b^* el que mayor peso tiene en el cambio.

Fig. 11.133: Valores promedio de ΔE^* representativos del cambio global de color tras la aplicación de los diferentes tratamientos sobre los fragmentos de pintura mural (MCM23, 24 y 25).

🔴 IN SITU

Los resultados, como en el punto anterior, se presentan en promedios por material y tratamiento. *In situ*, a diferencia del laboratorio, contamos con dos conjuntos de ensayos, los realizados sobre nuevos tratamientos (NT)⁶⁰ y aquellos realizados sobre antiguos tratamientos (AT), tanto en el recinto del Teatro, como en la Casa del Mitreo.

Los distintos conjuntos de medidas se han ejecutado, en todas las áreas y materiales, en el mismo lapso temporal: 4 meses después de la aplicación de los tratamientos en el caso del bloque POST-T(I), tras 9 meses en el bloque POST-T(II) y, finalmente, 1 año y 4 meses en la caso de POST-T(III). La tendencia de variación, aquí también, muestra mayores cambios en los bloques POST-T(I) y POST-T(II), progresando hacia la recuperación de valores PRE-T en el bloque POST-T(III).

Todos los materiales y tratamientos presentan un despunte notable de los valores del bloque POST-T(II). En este sentido es necesario remarcar que los días que se realizaron los ensayos de este bloque fueron precedidos por días de lluvia, y por lo tanto el material había absorbido bastante humedad. Este hecho condiciona en gran medida valores como L^* o C^* .

⁶⁰ En el Anexo XII se puede observar la evolución del aspecto superficial de los materiales tratados en los diversos bloques de ensayo, tanto en laboratorio como *in situ*.

Teatro-NT

Mármol blanco

Los resultados de ensayos de espectrofotometría realizados sobre las cornisas de mármol blanco T4 y T8 se presentan en el Anexo XI.I.A: Tablas 11.23 y 11.24.

- Los valores de L^* , al contrario de los resultados vistos en laboratorio, tienden a presentar un aclarado de la superficie tratada, especialmente en las áreas S y SH. Excepto S, el resto de tratamientos sufre inicialmente un ligero oscurecimiento (POST-T(I)), para luego aclarar y aumentar por encima de los valores iniciales en POST-T(II) Y (III). La croma, en cambio, presenta una intensidad de color menor en H y N, se mantiene sin cambios excesivos en S y aumenta en SH (Figuras 11.134-11.137).

Fig. 11.134: Gráficos representativos de la desviación de los parámetros L^* y C^* medidos en las cornisas de mármol blanco T4 y T8, derivada de la aplicación de Estel[®] 1000 (S); Fig. 11.135: Tegosivin[®] (H); Fig. 11.136: Estel[®] 1000+Tegosivin[®] (SH); Fig. 11.137: UCAT-10P[®] (N).

- Ninguno de los parámetros a^* y b^* sufre grandes cambios en las áreas tratadas con Estel[®]1000, excepto en POST-T(II) que se desvía hacia el verde y azul respectivamente. Las áreas tratadas con Tegosivin[®] no cambian inicialmente, pero muestran desviaciones hacia el verde y azul en los bloques finales. En las áreas con doble tratamiento (SH) sí se detecta un cambio hacia el rojo y amarillo, que, aunque se rebaja en POST-T(II), se mantendrá finalmente con valores superiores a los de PRE-T. En las zonas tratadas con UCAT-10P[®] se da en todos los bloques un cambio hacia el verde y azul (Figuras 11.138-11.141).

Fig. 11.138: Gráficos representativos de la desviación de los parámetros a^* y b^* medidos en las cornisas de mármol blanco T4 y T8, derivada de la aplicación de Estel[®]1000 (S); Fig. 11.139: Tegosivin[®] (H); Fig. 11.140: Estel[®]1000+Tegosivin[®] (SH); Fig. 11.141: UCAT-10P[®] (N).

- El índice de blanco W_I tiende a aumentar mostrando un blanqueamiento generalizado, excepto en SH donde la tendencia es a la disminución de la blancura. El índice de amarillo Y_I solo aumenta claramente en las áreas SH. En el resto de áreas tiende a disminuir débilmente (Figuras 11.142-11.145).

Fig. 11.142: Gráficos representativos de la desviación de los índices WI e YI medidos en las cornisas de mármol blanco T4 y T8, derivada de la aplicación de Estel[®]1000 (S); **Fig. 11.143:** Tegosivin[®] (H); **Fig. 11.144:** Estel[®]1000+Tegosivin[®] (SH); **Fig. 11.145:** UCAT-10P[®] (N).

Los valores de ΔE^* oscilan notablemente en los sucesivos bloques de ensayos (Figura 11.146):

- El tratamiento consolidante Estel[®]1000 presenta un cambio perceptible en el estadio POST-T(I) pero aumenta posteriormente en torno a los 4 puntos para considerarse una alteración cromática en POST-T(III). Este resultado se ve fuertemente influenciado por la diferencia de luminosidad con respecto a PRE-T.
- Las áreas tratadas con Tegosivin[®] presentan amplias fluctuaciones en los diferentes bloques. Inicialmente el cambio es mínimo, en un nivel perceptible sólo para observadores expertos. En POST-T(II) el cambio color es drástico, debido, sobre todo, a la diferencia en L^* . Por último, en POST-T(III) el valor ΔE^* se mantiene en el nivel de lo perceptible.

- El progresivo aumento del valor de ΔE^* en las áreas con doble tratamiento evidencian un cambio de color total en estas áreas, por encima de 5, en todos los bloques de ensayo.
- El efecto inverso tiene lugar en las áreas tratadas con UCAT-10P[®], donde el valor de ΔE^* decrece progresivamente.

Fig. 11.146: Valores promedio de ΔE^* representativos del cambio global de color tras la aplicación de los diferentes tratamientos sobre las cornisas de mármol blanco T4 y T8.

Mármol rosa:

Los resultados del mármol rosa se expresan en el Anexo XI.I.A: Tabla 11.25, y se corresponden con las placas T5, T6 y T9 del zócalo de podio.

- Si atendemos al resultado final, las zonas tratadas sufren un oscurecimiento leve, excepto las zonas tratadas con UCAT-10P[®] que se mantiene cerca de los niveles PRE-T. Asimismo, la intensidad de color o croma tiende a aumentar en S y H, decrece en SH y N, en cualquier caso el cambio es pequeño (Figuras 11.147-11.150).

Fig. 11.147: Gráficos representativos de la desviación de los parámetros L^* y C^* medidos en las placas de mármol rosa T5, T6 y T9, derivada de la aplicación de Estel[®] 1000 (S); Fig. 11.148: Tegosivin[®] (H); Fig. 11.149: Estel[®] 1000+ Tegosivin[®] (SH); Fig. 11.150: UCAT-10P[®] (N).

- El parámetro a^* tiende a desviarse hacia el rojo en H y N, varía poco en S y en el área con doble tratamiento (SH), aunque fluctúa, vira mínimamente hacia el verde en el bloque final POST-T(III). El parámetro b^* disminuye en la mayor parte de los casos, no así en H donde aumenta, es decir, se desvía hacia tonos amarillos (Figuras 11.151-11.154).

Fig. 11.151: Gráficos representativos de la desviación de parámetros a^* y b^* medidos en las placas de mármol rosa T5, T6 y T9, derivada de la aplicación de Estel[®] 1000 (S); Fig. 11.152: Tegosivin[®] (H); Fig. 11.153: de Estel[®] 1000+ Tegosivin[®] (SH); Fig. 11.154: UCAT-10P[®] (N).

- Los índices de blanco WI y YI son menos fiables en el caso del mármol rosa al no tratarse de superficies claras ni blanquecinas, sin embargo, los resultados (Tabla 11.25 del Anexo XI.I.A) muestran una tendencia de cambio similar a la vista anteriormente. El índice WI tiende a disminuir, aunque los elevados valores de desviación estándar hacen que sean resultados poco representativos. Los cambios en el índice de amarillo YI son más notables y, aunque fluctúan, el promedio final (POST-T(III)) no se aleja excesivamente del valor PRE-T en ningún caso y los valores de desviación estándar son bajos (Figuras 11.155-11.158).

Fig. 11.155: Gráficos representativos de la desviación de parámetros WI y YI medidos en las placas de mármol rosa T5, T6 y T9, derivada de la aplicación de Estel[®] 1000 (S); **Fig. 11.156:** Tegosivin[®] (H); **Fig. 11.157:** de Estel[®] 1000+ Tegosivin[®] (SH); **Fig. 11.158:** UCAT-10P[®] (N).

La progresión del cambio global de color en los diferentes bloques se presenta en el Anexo XI.I.A: Tabla 11.26. En todos los casos la diferencia entre los parámetros L^* PRE-T y POST-T parece determinante en el valor de ΔE^* . Inicialmente, los tratamientos con un valor ΔE^* mayor son aquellos con Tegosivin[®], tanto H como SH, rondando ambos las 14 unidades. El área tratada con UCAT-10P[®], aunque en menor medida, también sobrepasa el umbral indicativo alteración cromática. Solo la tratada con Estel[®]1000, presenta un valor ΔE^* por debajo de 3 en POST-T(I). El bloque POST-T(II) invierte la tendencias, con valores ΔE^* por debajo de 5 en H, SH y N, y cercano a 7 en S, si bien estos resultados se ven alterados por el condicionante de la lluvia de los días previos. Finalmente, en el bloque POST-T(III) los cambios se atenúan y todos los tratamientos presentan cambios en el rango de lo perceptible ($2 < \Delta E^* \leq 4$), aunque en menor medida en los casos de UCAT-10P[®] y Estel[®]1000 (Figura 11.159).

Fig. 11.159: Valores promedio de ΔE^* representativos del cambio global de color tras la aplicación de los diferentes tratamientos sobre las placas de mármol rosa T5, T6 y T9.

Mármol gris:

Los resultados de las medidas realizadas con el espectrofotómetro sobre las placas de revestimiento del podio de mármol gris T3 y T10 se muestran en el Anexo XI.I.A: Tabla 11.27.

- A excepción del área tratada con Estel[®]1000, el resto de tratamientos implica el oscurecimiento de la superficie (reducción del valor de L^*), con especial relevancia en H y SH. Los cambios en la intensidad de color (C^*) son poco importantes, con tendencia a bajar en S, SH y N, y a aumentar en H (Figuras 11.160-11.163).
- Los parámetros a^* y b^* sufren escasas variaciones, algo más perceptibles en el caso del b^* . En las áreas H se da una ligera desviación hacia el amarillo, mientras en SH se da hacia el azul, en el resto los cambios finales no son destacables (Figuras 11.164-11.167).
- Mientras S gana en blancura, H claramente la pierde. En SH y N las variaciones son inapreciables. Las áreas H presentan un ligero amarilleamiento (Figuras 11.168-11.171).

Como en el mármol rosa, los cambios más significativos se dan en las áreas tratadas con Tegosivin[®], solo (H) y con doble tratamiento (SH), en el bloque POST-T(I), aunque reduciéndose finalmente en POST-T(III) (Tabla 11.28). En conjunto, según los valores de ΔE^* , el Estel[®]1000 es el tratamiento que menor cambio cromático supone, seguido del UCAT-10P[®] que va reduciendo progresivamente el valor de ΔE^* (Figura 11.172).

Fig. 11.160: Gráficos representativos de la desviación de parámetros L^* y C^* medidos en las placas de mármol gris T3 y T10, derivada de la aplicación de Estel[®] 1000 (S); Fig. 11.161: Tegosivin[®] (H); Fig. 11.162: de Estel[®] 1000+ Tegosivin[®] (SH); Fig. 11.163: UCAT-10P[®] (N).

Fig. 11.164: Gráficos representativos de la desviación de parámetros a^* y b^* medidos en las placas de mármol gris T3 y T10, derivada de la aplicación de Estel[®] 1000 (S); Fig. 11.165: Tegosivin[®] (H).

Fig. 11.166: Gráficos representativos de la desviación de parámetros a^* y b^* medidos en las placas de mármol gris T3 y T10, derivada de la aplicación de Estel® 1000+ Tegosivin® (SH); Fig. 11.167: UCAT-10P® (N).

Fig. 11.168: Gráficos representativos de la desviación de índices WI e YI medidos en las placas de mármol gris T3 y T10, derivada de la aplicación de Estel® 1000 (S); Fig. 11.169: Tegosivin® (H); Fig. 11.170: de Estel® 1000+ Tegosivin® (SH); Fig. 11.171: UCAT-10P® (N).

Fig. 11.172: Valores promedio de ΔE^* representativos del cambio global de color tras la aplicación de los diferentes tratamientos sobre las placas de mármol gris T3 y T10.

Granito:

La interpretación de los resultados obtenidos para el granito es especialmente compleja dada la desigualdad de los mismos, lo que impiden reconocer patrón de cambio identificable. Los resultados presentados en el Anexo XI.I.A: Tablas 11.29 y 11.30 se corresponden con los valores promedio de las medidas realizadas sobre los dos sillares de granito del podio analizados, T1 y T2. A continuación se mencionan las tendencias generales identificadas para cada una de las áreas tratadas.

- Todos los tratamientos inducen a un aumento de los valores de L^* , es decir, a un aclaramiento de la superficie. La variación de la croma, sin contar el salto del bloque POST-T(II), causado por la humectación de la piedra, conlleva pocos cambios en SH y N, mientras en S decrece y en H aumenta (Figuras 11.173-11.176).
- Los parámetros a^* y b^* no presentan variaciones significativas, siempre descartando POST-T(II). Solo H presenta cierto desvío hacia rojo y amarillo (Figuras 11.177-11.180).
- Tampoco el índice de blanco WI sufre grandes variaciones. Solo las áreas con Estel[®]1000 y UCAT-10P[®] presentan un reducción del índice de amarillo. H y SH no presentan cambios destacables (Figuras 11.181-11.184). A pesar de la gran variedad cromática del material los valores promedio no presentan desviaciones estándar importantes.

Los valores de ΔE^* (Tabla 11.30) fluctúan notablemente. En el bloque POST-T(II) los valores de ΔE^* se elevan debido, principalmente, a la mayor humectación del granito por el agua de lluvia, lo que dispara las diferencias entre los parámetros L^* principalmente, y b^* . En el bloque

final, POST-T(III), solo N y H se considera que causan alteración cromática al provocar un cambio cromático total (Figura 11.185).

Fig. 11.173: Gráficos representativos de la desviación de parámetros L^* y C^* medidos en los sillares de granito T1 y T2, derivada de la aplicación de Estel[®] 1000 (S); Fig. 11.174: Tegosivin[®] (H); Fig. 11.175: de Estel[®] 1000+ Tegosivin[®] (SH); Fig. 11.176: UCAT-10P[®] (N).

Fig. 11.177: Gráficos representativos de la desviación de parámetros a^* y b^* medidos en los sillares de granito T1 y T2, derivada de la aplicación de Estel[®] 1000 (S); Fig. 11.178: Tegosivin[®] (H).

Fig. 11.179: Gráficos representativos de la desviación de parámetros a^* y b^* medidos en los sillares de granito T1 y T2, derivada de la aplicación de Estel® 1000+ Tegosivin® (SH); Fig. 11.180: UCAT-10P® (N).

Fig. 11.181: Gráficos representativos de la desviación de índices WI e YI medidos en los sillares de granito T1 y T2, derivada de la aplicación de Estel® 1000 (S); Fig. 11.182: Tegosivin® (H); Fig. 11.183: de Estel® 1000+ Tegosivin® (SH); Fig. 11.184: UCAT-10P® (N).

Fig. 11.185: Valores promedio de ΔE^* representativos del cambio global de color tras la aplicación de los diferentes tratamientos sobre sillares de granito T1 y T2.

Teatro-AT

La evaluación de los cambios producidos por los tratamientos aplicados en la intervención de 1996 se ciñen a la comparación entre zonas con doble tratamiento con silicato de etilo y siloxanos (SH), con otras tratadas únicamente con hidrofugantes siloxanos (H), siempre sobre elementos de mármol blanco y gris del frente escénico (Tabla 11.31). El paso del tiempo tiende a homogeneizar la superficie, por lo que es difícil interpretar qué cambios se deben a los tratamientos y cuáles a la constante exposición del material al medio. Sin embargo, y a pesar de la poca diferencia entre unas zonas y otras, la tendencia de los promedios se asemeja al patrón general de cambio que con más frecuencia se da en los resultados del bloque de ensayos desarrollado en el laboratorio. A continuación se exponen los cambios mostrados en las zonas SH en comparación con las H:

- Ligero oscurecimiento de la superficie y aumento de la intensidad del color en la zona con doble tratamiento (SH) (Figura 11.186).
- Desviación de los parámetros a^* y b^* hacia el rojo y amarillo, respectivamente (Figura 11.187)
- Pérdida de blancura y amarilleamiento de la superficie (Figura 11.188).

Considerando las diferencias entre los resultados entre H y SH y sus desviaciones estándar, así como el valor $\Delta E^*=2$, se puede afirmar que no existen alteración cromática significativa entre ambas zonas (Tabla 11. 32).

Fig. 0.187: Gráfico representativo de la diferencia entre los parámetros L^* y C^* de las zonas tratadas con Tegosivin[®] (H) y de aquellas tratadas con Estel[®]1000+Tegosivin[®] (SH), relativas a la intervención de 1996 sobre mármol blanco y gris.

Fig. 0.186: Gráfico representativo de la diferencia entre los parámetros a^* y b^* de las zonas tratadas con Tegosivin[®] (H) y de aquellas tratadas con Estel[®]1000+Tegosivin[®] (SH), relativas a la intervención de 1996 sobre mármol blanco y gris.

Fig. 11.188: Gráfico representativo de la diferencia entre los índice WI e YI de las zonas tratadas con Tegosivin[®] (H) y de aquellas tratadas con Estel[®]1000+Tegosivin[®] (SH), relativas a la intervención de 1996 sobre mármol blanco y gris.

En este bloque no es posible comparar con una zona en la que se tenga la certeza de que no se haya aplicado ningún tratamiento, pero si se puede comparar con las probetas analizadas en laboratorio, en concreto con las caras externas del mármol blanco (Tabla 11.3Bis). El tratamiento H muestra valores casi idénticos entre los del bloque AT/*in situ* y los valores POST-T(II)/laboratorio. En las áreas con doble tratamiento (SH), en la misma comparativa, sólo los parámetros L^* y a^* presenta valores similares a comparar los del bloque AT con los del bloque POST-T(II) /laboratorio, mientras b^* , C^* , WI e YI muestran valores más parecidos a los de PRE-T/laboratorio, si bien los valores de desviación estándar de éstos últimos son elevados.

Si, además, comparamos los valores PRE-T/laboratorio (bloque NT), donde sí tenemos la certeza de que no se ha aplicado ningún tratamiento, con los promedios de H y SH/*in situ*

(bloque AT), podemos sacar algunas conclusiones sobre los efectos que tanto la exposición como los antiguos tratamientos tienen sobre el mármol:

- Oscurecimiento de las superficies tratadas (H y SH) del bloque AT/*in situ* con respecto a los valores PRE-T del bloque NT, la intensidad de color (C^*), en cambio, varía escasamente;
- Los parámetros a^* y b^* sufren pocos cambios, presentando una ligera desviación hacia el verde;
- El índice de blanco WI decrece en las zonas tratadas *in situ*, mientras el de amarillo YI apenas varía.

Casa Basílica-NT

La evaluación de los cambios cromáticos es más trascendental, si cabe, en el caso de las pinturas murales, puesto que su valor estético y artístico es preponderante. Las medidas se han realizado sobre un área monocroma de tono rojo pardo, y especialmente afectada por la cristalización de sales, un factor que influye en la medida de las propiedades cromáticas.

Se han aplicado dos tratamientos consolidantes, Estel[®]1000 y Paraloid[®]B72. Los principales cambios derivados de la aplicación de ambos se describen a continuación (los resultados se presentan en la Tabla 11.33 del Anexo XI.I.A):

- El bloque POST-T(I) presenta cambios en la luminosidad inapreciables en el caso de S y muy leves en el de PB72. Sin embargo, va progresivamente aumentando el valor de L^* en POST-T(II) y POST-T(III) hasta mostrar en ambos casos una superficie claramente más luminosa o clara, particularmente en el caso de PB72. Esta progresión se ve reflejada también en la croma: la intensidad del color decrece drásticamente en los bloques finales (Figuras 11.189 y 11.190).
- El área S sufre cambios leves en los parámetros a^* y b^* , a excepción del desvío en POST-T(II) hacia verde y azul respectivamente, recuperando posteriormente valores más cercanos al de referencia PRE-T. El PB72 supone una ligera pérdida de tono rojo en favor del verde, y un claro avance hacia el amarillo (Figuras 11.191 y 11.192).

Fig. 11.189: Gráficos representativos de la desviación de parámetros L^* y C^* medidos en el panel de pintura mural T11 (Casa Basílica), derivada de la aplicación de Estel[®]1000 (S); Fig. 11.190: Paraloid[®]B72 (PB72).

Fig. 11.191: Gráficos representativos de la desviación de parámetros a^* y b^* medidos en el panel de pintura mural T11 (Casa Basílica), derivada de la aplicación de Estel[®]1000 (S); Fig. 11.192: Paraloid[®]B72 (PB72).

El parámetro ΔE^* evoluciona en sentido inverso al visto para el material pétreo natural (Tabla 11.34), que tiende a atenuar los cambios con el tiempo para acercarse a valores PRE-T. Aquí el valor de ΔE^* se incrementa con el paso del tiempo (Figura 11.193). El área tratada con Paraloid[®]B72 mantiene, en cualquier caso, un valor por encima del umbral de 5, indicativo de alteración cromática. El área tratada con Estel[®]1000, sin embargo, presenta inicialmente (POST-T(I)) un cambio mínimo de color, para aumentar drásticamente en POST-T(II). Aunque posteriormente disminuye, el valor final $\Delta E^*=5,3$ indica también un cambio total de color en esta área. En ambos casos, las variaciones del L^* son el factor determinante.

Fig. 11.193: Valores promedio de ΔE^* representativos del cambio global de color tras la aplicación de los diferentes tratamientos sobre el área T11 de pintura mural.

Casa del Mitreo-NT

El color de la policromía en las áreas analizadas en la Casa del Mitreo coincide con el rojo pardo visto en Casa Basílica, con parámetros cromáticos $L^*a^*b^*$ similares, y por lo tanto permite el análisis comparativo en ambos yacimientos arqueológicos. Los resultados relativos a las áreas T12, T13 y T14 se exponen en el Anexo XI.I.A: Tabla 11.35.

- Las áreas tratadas con Estel[®]1000 presentan un aspecto ligeramente más claro tras el tratamiento. Inicialmente el cambio es mayor, mientras en POST-T(III) el cambio es mínimo (1,6 puntos por encima del valor de referencia PRE-T). En cambio, el Paraloid[®]B72 presenta un aspecto ligeramente más oscuro, excepto en el bloque POST-T(II). La intensidad del color apenas varía en S (siempre a excepción del bloque POST-T(III)), mientras en PB72 aumenta 2,3 unidades (Figuras 11.194 y 11.195).
- Los parámetros a^* y b^* se desvían hacia el verde y amarillo, respectivamente, en la zona tratada con Estel[®]1000. En la zona tratada con Paraloid[®]B72 el valor de a^* vira levemente hacia el rojo, mientras b^* aumenta, indicando una variación hacia el amarillo (Figuras 11.196 y 11.197).

La diferencia de color dada por ΔE^* (Tabla 11.36) para el área tratada con Estel[®]1000 evoluciona desde el cambio total de color o alteración cromática, que se da inicialmente (POST-T(I)), hasta el cambio significativo de color ($4 > \Delta E^* < 5$), que no llega a considerarse colores distintos, en el bloque final POST-T(III). El Paraloid[®]B72, en cambio, implica cambios menores, evolucionando desde el nivel del cambio significativo, hasta el del cambio

perceptible ($2 > \Delta E^* < 4$), a excepción del despunte del bloque POST-T(II), que en ambos casos supera el umbral de 5 (Figura 11.198).

Fig. 11.194: Gráficos representativos de la desviación de parámetros L^* y C^* medidos en los paneles de pintura mural T12, T13 y T14 (Casa del Mitreo), derivada de la aplicación de Estel® 1000 (S); Fig. 11.195: Paraloid® B72 (PB72).

Fig. 11.196: Gráficos representativos de la desviación de parámetros a^* y b^* medidos en los paneles de pintura mural T12, T13 y T14 (Casa del Mitreo), derivada de la aplicación de Estel® 1000 (S); Fig. 11.197: Paraloid® B72 (PB72).

Fig. 11.198: Valores de ΔE^* representativos del cambio global de color tras la aplicación de los diferentes tratamientos sobre las áreas T12, T13 y T14 de pintura mural.

Casa del Mitreo-AT

El análisis de antiguas intervenciones en la Casa del Mitreo es una tarea compleja ya que se han sucedido multitud de restauraciones, no siempre documentadas, y es difícil encontrar un mismo panel donde tener la certeza de contar con una zona libre de tratamientos y otra con un tratamiento documentado. Por todo ello, el estudio se ha centrado en dos puntos; por un lado unos fragmentos de pintura mural procedentes del aljibe de la domus y conservados en el Museo Nacional de Arte Romano; por otro, en el área D13b donde se ha podido detectar una zona tratada contigua a otra, de reciente limpieza, donde se ha eliminado dicho tratamiento (ver Figura 10.68).

Los fragmentos del MNAR se han analizado por separado según los 4 colores de la composición decorativa: rosa, rojo, blanco y azul (Figura 11.199), presentando los valores de los índices W^* e Y^* solo para el blanco (Tablas 11.37(1) y 11.37(2)). Se ha comparado entre dos fragmentos del mismo panel, uno tratado con Paraloid® B72 en 2012 (PB72) otro sin tratamiento (ST).

Fig. 11.199: Fragmentos de pintura mural MNAR232 y MNAR238

No se dan grandes cambios en los colores rosa, rojo y azul, si bien los pigmentos tienden a mostrar, de forma general, un aspecto más oscuro, desviándose hacia el verde y amarillo. En el blanco, en cambio, se da un oscurecimiento importante acompañado de una mayor saturación del color. El valor de a^* se desvía significativamente hacia el rojo y b^* hacia el azul y los índices

W_I e Y_I muestran que la superficie tratada es menos blanca y más amarilla (Figuras 11.200-11.203; 11.204-11.207; 11.208 y 11.209).

Fig. 11.200: Gráficos representativos de la desviación de parámetros L^* y C^* medidos en el área rosa de los fragmentos de pintura mural MNAR232 y MNAR238 (Casa del Mitreo), derivada de la aplicación de Paraloid®B72 (PB72); **Fig. 11.201:** área roja; **Fig. 11.202:** área blanca; **Fig. 11.203:** área azul.

Fig. 11.204: Gráficos representativos de la desviación de parámetros a^* y b^* medidos en el área rosa de los fragmentos de pintura mural MNAR232 y MNAR238 (Casa del Mitreo), derivada de la aplicación de Paraloid®B72 (PB72); **Fig. 11.205:** área roja.

Fig. 11.206: Gráficos representativos de la desviación de parámetros a^* y b^* medidos en el área blanca de los fragmentos de pintura mural MNAR232 y MNAR238 (Casa del Mitreo), derivada de la aplicación de Paraloid® B72 (PB72); **Fig. 11.207:** área azul.

Fig. 11.208: Gráfico representativo de la desviación de los índices WI e YI medidos en el área blanca de los fragmentos de pintura mural MNAR232 y MNAR238 (Casa del Mitreo), derivada de la aplicación de Paraloid® B72 (PB72).

Fig. 11.209: Valores promedio de ΔE^* representativos del cambio global de cada color (rosa, rojo, blanco y azul) tras la aplicación de Paraloid® B72 (PB72) sobre los fragmentos de pintura mural MNAR232 y MNAR238 (Casa del Mitreo).

Los valores de ΔE^* en la comparativa de los cuatro pigmentos nos indican grandes diferencias en el efecto que el tratamiento ha provocado en los diferentes colores que componen la muestra (Tabla 11.40). Se da un cambio radical de color en el caso del blanco ($\Delta E^*=36,8$), causado, principalmente, por la variación en la luminosidad y por el amarilleamiento. Tras el blanco, el rojo es el pigmento que mayor cambio sufre, aunque muy por debajo del valor del blanco y por debajo del umbral de 5, en el nivel del cambio significativo de color ($4 < \Delta E^* \leq 5$). El azul, con un $\Delta E^*=2,3$, se considera como un cambio perceptible, mientras el rosa apenas

sufre cambio, entrando por muy poco en el nivel de lo perceptible solo para observadores expertos con un $\Delta E^* = 0,6$ (Figura 11.209).

El área D13b, en la que se superponen tratamientos con resinas vinílicas y acrílicas, muestra a simple vista una capa superficial amarillenta que se corresponde con la resina vinílica (VIN), aplicada en una fecha indeterminada. Para el análisis se ha distinguido entre los motivos decorativos verdes y el fondo blanco. Los resultados muestran la misma tendencia (Tabla 11.39(1)): oscurecimiento de la superficie y mayor saturación del color (Figuras 11.210-11.211), así como desviación hacia el rojo y amarillo, respectivamente. El blanco, además, presenta una pérdida radical de blancura y un evidente amarilleamiento (Tabla 11.39(2)). Recordemos que, según los análisis de detección, la zona en la que se ha efectuado la limpieza sí presenta evidencias de resinas acrílicas, aunque se ha eliminado la vinílica.

Fig. 11.210: Gráficos representativos de la desviación de parámetros L^* y C^* medidos en el área verde del panel D13b de pintura mural (Casa del Mítreo), derivada de la aplicación de resina vinílica; Fig. 11.211: área blanca.

Fig. 11.212: Gráficos representativos de la desviación de parámetros a^* y b^* medidos en el área verde del panel D13b de pintura mural (Casa del Mítreo), derivada de la aplicación de resina vinílica; Fig. 11.213: área blanca.

Fig. 11.214: Gráficos representativos de la desviación de índices WI e YI medidos en el área blanca del panel D13b de pintura mural (Casa del Mitreo), derivada de la aplicación de resina vinílica.

Fig. 11.215: Valores promedio de ΔE^* representativos del cambio global de cada color (verde y blanco) tras la aplicación de resina vinílica sobre del panel D13b de mural (Casa del Mitreo).

11.2 RUGOSIDAD SUPERFICIAL

Las tablas con los resultados de rugosidad⁶¹ se encuentran en el Anexo XI.I.B (Tablas 11.41-11.58). En términos generales, la variación en la rugosidad de los materiales analizados es leve y hay que tener en cuenta que se dan a nivel micrométrico, si bien sí se detectan tendencias definidas para los distintos tratamientos.

✿ LABORATORIO

Teatro-NT

Mármol blanco:

Las probetas de mármol blanco tratadas con Estel[®]1000 no presentan apenas variaciones en la rugosidad superficial (Anexo XI.I.B: Tabla 11.41). En el resto de tratamientos se da una leve disminución, progresiva en el caso de H, de entre el 29% (N) y el 51% (H) (Figura 11.216).

Fig. 11.216: Gráfico representativo de los valores promedio del parámetro Rz de rugosidad superficial, relativo a las medidas realizadas sobre las probetas de mármol blanco (MTM27, 29 y 30). Medidas PRE-T, POST-T(I) y POST-T(II).

En las caras externas, como es natural, la rugosidad es superior a la de las caras internas, dada la disgregación granular de las superficies alteradas (Tablas 11.42 y 11.43). Tras el tratamiento

⁶¹ O micro-rugosidad ya que se analiza a nivel micrométrico

también en las caras externas disminuye la rugosidad en H, SH y N, aumentando en cambio en S (Figura 11.217). Los mapas topográficos 3D presentan una textura más rugosa en S, mientras en la superficie de H se aprecia un redondeamiento, o efecto suavizador, de los picos texturales (Figuras 11.218 y 11.219). En los casos de SH y N la evolución de en los diferentes bloques de medidas muestra una tendencia a recuperar valores PRE-T con el tiempo.

Fig. 11.217: Gráfico representativo de los valores promedio del parámetro Rz de rugosidad superficial, relativo a las medidas realizadas sobre las caras externas de las probetas de mármol blanco (MTM27, 29 y 30). Medidas PRE-T, POST-T(I) y POST-T(II).

Fig. 11.218: Mapas topográficos 3D de la Cara A (externa) de la probeta MTM27-1(S) tratada con Estel[®] 1000. Evolución del área tratada en PRE-T, POST-T(I) y POST-T(II).

Fig. 11.219: Mapas topográficos 3D de la Cara A (externa) de la probeta MTM27-2(H) tratada con Tegosivin[®]. Evolución del área tratada en PRE-T, POST-T(I) y POST-T(II).

En las caras internas la pauta se asemeja a la del promedio total (Figura 11.220), si bien con valores de R_z menores. Destaca, únicamente, la pérdida de rugosidad de las probetas tratadas con Tegosivin® (Figura 11.221).

Fig. 11.220: Gráfico representativo de los valores promedio del parámetro R_z de rugosidad superficial, relativo a las medidas realizadas sobre las caras internas de las probetas de mármol blanco (MTM27, 29 y 30). Medidas PRE-T, POST-T(I) y POST-T(II).

Fig. 11.221: Mapas topográficos 3D de la Cara B (interna) de la probeta MTM27-2(H) tratada con Tegosivin®. Evolución del área tratada en PRE-T, POST-T(I) y POST-T(II).

Mármol rosa:

El mármol rosa presenta una rugosidad inicial considerablemente menor que la del mármol blanco (Tabla 11.44), pero también menor que la rugosidad media del mismo material estudiado *in situ*.

Los tratamientos no implican grandes cambios, solo las probetas tratadas con Tegosivin® (H) muestran un ligero descenso de R_z (Figura 11.222).

En las caras externas (Tabla 11.45) el valor de R_z aumenta en las probetas tratadas con Estel®1000 y disminuye en las tratadas con Tegosivin® y UCAT-10P®, mientras que en las que

se aplicó doble tratamiento (SH) apenas hay variaciones (Figura 11.223). En la Figura 11.224 se puede observar el cambio en la textura superficial de la probeta tras el tratamiento con UCAT-10P[®], donde se aprecia que, aunque el valor de Rz es menor tras la intervención, la apariencia textural ha cambiado. El tratamiento rellena los huecos, disminuyendo la profundidad entre montañas y valles, es decir, la macro-rugosidad, y formado una nueva textura micro-rugosa de la superficie.

En las caras internas la rugosidad inicial es mínima y muy homogénea (Tabla 11.46). No presentan cambios significativos tras la aplicación de los distintos tratamientos (Figura 11.225).

Fig. 11.222: Gráfico representativo de los valores promedio del parámetro Rz de rugosidad superficial, relativo a las medidas realizadas sobre las probetas de mármol rosa (MTM18). Medidas PRE-T, POST-T(I) y POST-T(II).

Fig. 11.223: Gráfico representativo de los valores promedio del parámetro Rz de rugosidad superficial, relativo a las medidas realizadas sobre las caras externas de las probetas de mármol rosa (MTM18). Medidas PRE-T, POST-T(I) y POST-T(II).

Fig. 11.224: Mapas topográficos 3D de la Cara A (externa) de la probeta MTM18-6(N) tratada con UCAT-10P®. Evolución del área tratada en PRE-T y POST-T(I).

Fig. 11.225: Gráfico representativo de los valores promedio del parámetro Rz de rugosidad superficial, relativo a las medidas realizadas sobre las caras internas de las probetas de mármol rosa (MTM18). Medidas PRE-T, POST-T(I) y POST-T(II).

Mármol gris:

En el caso del mármol gris todas las probetas analizadas, tanto en el promedio total (Figura 11.226) como separados en caras externas e internas (Figuras 11.227 y 11.228), muestran una ligera disminución de la rugosidad tras la aplicación de los tratamientos (más notable en las caras externas), a excepción del tratamiento UCAT-10P® que supone un aumento medio del 17% (Tablas 11.47, 11.48 y 11.49).

Goza de valores de rugosidad bastante uniformes, sin que la diferencia entre caras externas e internas sea tan destacada como en otros casos.

Fig. 11.226: Gráfico representativo de los valores promedio del parámetro Rz de rugosidad superficial, relativo a las medidas realizadas sobre las probetas de mármol gris (MTM4). Medidas PRE-T, POST-T(I) y POST-T(II).

Fig. 11.227: Gráfico representativo de los valores promedio del parámetro Rz de rugosidad superficial, relativo a las medidas realizadas sobre las caras externas de las probetas de mármol rosa (MTM18). Medidas PRE-T, POST-T(I) y POST-T(II).

Fig. 11.228: Gráfico representativo de los valores promedio del parámetro Rz de rugosidad superficial, relativo a las medidas realizadas sobre las caras internas de las probetas de mármol rosa (MTM18). Medidas PRE-T, POST-T(I) y POST-T(II).

Granito:

El granito posee una textura más rugosa que el mármol, del orden de 10 puntos más aproximadamente (Tabla 11.50). A su vez, aunque las probetas de granito analizadas en laboratorio poseen una rugosidad superficial ligeramente menor a la estudiada *in situ*, al no contar con superficies alteradas, las diferencias entre los valores medios de ambos casos (laboratorio e *in situ*) no es significativa. La rugosidad media PRE-T *in situ* es $R_z=28\mu\text{m}$ ($\pm 6,4$), mientras que en laboratorio $R_z=26\mu\text{m}$ ($\pm 5,9$), por lo que los resultados son comparables.

En todos los casos los tratamientos suponen un descenso de la rugosidad superficial del granito (Figura 11.229), siendo más marcado en las probetas con Tegosivin[®], tanto H como SH (Figura 11.230). Se puede observar como la diferencia es mayor en POST-T(I) que en POST-T(II), mostrando una tendencia a reducir la brecha en los valores de R_z PRE-T y POST-T con el paso del tiempo.

Fig. 11.229: Gráfico representativo de los valores promedio del parámetro R_z de rugosidad superficial, relativo a las medidas realizadas sobre las probetas de granito (MTG16). Medidas PRE-T, POST-T(I) y POST-T(II).

Fig. 11.230: Mapas topográficos 3D de la Cara A de la probeta MTG16-6(SH) con doble tratamiento Estel[®]1000+Tegosivin[®]. Evolución del área tratada en PRE-T, POST-T(I) y POST-T(II).

Pintura mural:

La superficie pictórica de los fragmentos de pintura mural muestra cierta homogeneidad inicial en los valores de rugosidad (Tabla 11.51), con un R_z medio de $22\mu\text{m}$ ($\pm 3,4$). Una rugosidad marcadamente menor a la registrada *in situ* - $R_z=33\mu\text{m}$ (± 14)-, si bien esta última es mucho más heterogénea.

Todos los tratamientos aplicados provocan un considerable aumento progresivo de la rugosidad superficial, de en torno a 141% de media en el bloque final (POST-T(II)). El fragmento tratado con silicato de etilo es el que mayor aumento genera (Figura 11.232), seguido de las resinas acrílicas, el Acril[®]33 y, por último, el Paraloid[®]B72. En este último se da un salto considerable en el bloque final, mientras en el resto de tratamientos el aumento es progresivo (Figura 11.231).

Fig. 11.231: Gráfico representativo de los valores promedio del parámetro R_z de rugosidad superficial, relativo a las medidas realizadas sobre los fragmentos de pintura mural (MTC23, 24 y 25). Medidas PRE-T, POST-T(I) y POST-T(II).

Fig. 11.232: Mapas topográficos 3D del fragmento de pintura mural MTC23(S) tratado con Estel[®]1000. Evolución del área tratada en PRE-T, POST-T(I) y POST-T(II).

Teatro-NT

Mármol blanco:

Dada la disgregación granular superficial que afecta a la mayor parte de elementos de mármol blanco en el frente (particularmente a las cornisas), la macro-rugosidad superficial media es mayor *in situ* (Tabla 11.52). Sin embargo, si comparamos los valores de micro-rugosidad medios PRE-T de R_z *in situ* - $R_z=22\mu\text{m}$ ($\pm 7,5$)-, con los de las caras externas de las probetas analizadas en laboratorio - $R_z=21\mu\text{m}$ ($\pm 7,8$)-, los resultados son similares y comparables.

Fig. 11.233: Gráfico representativo de los valores promedio del parámetro R_z de rugosidad superficial, relativo a las medidas realizadas sobre las cornisas de mármol blanco T4 y T8. Medidas PRE-T, POST-T(I), POST-T(II) y POST-T(III).

A diferencia de los resultados obtenidos en las caras externas de MTM27, 29 y 30, *in situ* las variaciones resultantes de la aplicación de los tratamientos son más heterogéneas y fluctuantes en los diferentes bloques POST-T (Figura 11.233). En todos los casos se da un descenso inicial de la rugosidad, para luego ascender progresivamente hasta alcanzar valores cercanos a los del bloque PRE-T, excepto en el caso de SH que permanece por debajo de los niveles pre-tratamiento (Figura 11.234).

Fig. 11.234: Mapas topográficos 3D correspondientes al área con doble tratamiento Este® 1000+Tegosivin® (SH) de la cornisa de mármol blanco T8. Evolución del área tratada en PRE-T, POST-T(I), POST-T(II) y POST-T(III).

Mármol rosa:

La diferencia entre la rugosidad media de la superficie del mármol rosa analizado *in situ* - $R_z=34\mu\text{m}$ ($\pm 12,4$)- y la de las probetas analizadas en laboratorio - $R_z=11\mu\text{m}$ ($\pm 2,7$)- es bastante amplia, incluso acotando la comparación a las caras externas de las segundas - $R_z=15\mu\text{m}$ ($\pm 2,5$)-. La alteración de las placas que revisten el zócalo del podio está definida por la exfoliación laminar de la superficie del material (Figura 8.34). En cambio, ninguna de las muestras recogidas ha sufrido un proceso de degradación tan avanzado (recordemos que eso es, precisamente, lo que motiva la necesidad de ejecutar ensayos de envejecimiento artificial acelerado en laboratorio).

Como se puede observar tanto en el gráfico (Figura 11.235) como en los elevados valores de desviación estándar (Tabla 11.53) la rugosidad superficial de las áreas T5, T6 y T7 de mármol rosa es bastante desigual.

Como en el caso anterior, todos los tratamientos comportan un descenso de la rugosidad superficial, en algunos cae drásticamente tras la intervención para luego aumentar escalonadamente (H y N), mientras en otros decrece gradualmente en POST-T(I) y (II), para finalmente aumentar en POST-T(III) (S y SH) (Figura 11.236). El valor medio de R_z final es en

cualquier caso menor al inicial, excepto en SH donde se registra un valor final del parámetro Rz de rugosidad superficial, relativo a las medidas realizadas sobre las placas de mármol rosa T5, T6 y T9. Medidas PRE-T, POST-T(I), POST-T(II) y POST-T(III).

Fig. 11.235: Gráfico representativo de los valores promedio del parámetro Rz de rugosidad superficial, relativo a las medidas realizadas sobre las placas de mármol rosa T5, T6 y T9. Medidas PRE-T, POST-T(I), POST-T(II) y POST-T(III).

Fig. 11.236: Mapas topográficos 3D correspondientes al área tratada con UCAT-10P® (N) de la placa de mármol rosa T9. Evolución del área tratada en PRE-T, POST-T(I), POST-T(II) y POST-T(III).

Mármol gris:

Las placas de mármol gris que revisten el basamento gozan, en general, de un estado de conservación mejor que el del resto de materiales analizados, lo que se traduce en una menor rugosidad superficial (Tabla 11.54).

Los valores medios de rugosidad son similares en laboratorio con un promedio total de $R_z=15\mu\text{m}$ ($\pm 3,6$), no muy alejado del obtenido *in situ* - $R_z=18\mu\text{m}$ ($\pm 5,1$)-, si tenemos en cuenta la desviación estándar. El valor promedio de las caras externas - $R_z=19\mu\text{m}$ ($\pm 2,5$)- está aún más próximo al promedio de R_z *in situ*.

Si analizamos únicamente los resultados PRE-T y POST-T(III) (Figura 11.237), vemos que son los mismos que los obtenidos en laboratorio, con un descenso general de la rugosidad en todas las áreas tratadas. Sin embargo, en los bloques intermedios de medidas POST-T(I) y POST-T(II) todos los tratamientos, excepto H que decrece gradualmente, provocan un aumento inicial, particularmente marcado en SH (Figura 11.238).

Fig. 11.237: Gráfico representativo de los valores promedio del parámetro R_z , relativo a las medidas realizadas sobre las placas de mármol gris T3 y T10. Medidas PRE-T, POST-T(I), POST-T(II) y POST-T(III).

Fig. 11.238: Mapas topográficos 3D correspondientes al área con doble tratamiento Estel[®]1000+Tegosivin[®] (SH) de la placa de mármol gris T3. Evolución del área tratada en PRE-T, POST-T(I), POST-T(II) y POST-T(III).

Granito:

El granito tiene una textura muy rugosa (Tabla 11.55), dado el tamaño de los granos, la diferente composición de los mismos y el deterioro por arenización documentado en los sillares del podio. La gráfica muestra la uniformidad de las variaciones derivadas de la aplicación de los diversos tratamientos (Figura 11.239). Todos ellos siguen la pauta general vista en el resto de materiales analizados *in situ* que supone una disminución gradual de la rugosidad superficial, especialmente en las áreas tratadas con Estel®1000 (Figura 11.240) y H, donde se aprecia el particular redondeamiento o suavizado de la textura superficial que genera la aplicación de estos productos (Figura 11.241).

Fig. 11.239: Gráfico representativo de los valores promedio del parámetro R_z de rugosidad superficial, relativo a las medidas realizadas sobre los sillares de granito T1 y T2. Medidas PRE-T, POST-T(I), POST-T(II) y POST-T(III).

Fig. 11.240: Mapas topográficos 3D correspondientes al área tratada con Estel®1000 (S) en el sillar de granito T2. Evolución del área tratada en PRE-T, POST-T(I), POST-T(II) y POST-T(III).

Fig. 11.241: Mapas topográficos 3D correspondientes al área tratada con Tegosivin® (H) de la cornisa de mármol blanco T8. Medidas PRE-T, POST-T(I), POST-T(II) y POST-T(III).

Teatro-AT

Las medidas realizadas sobre las zonas intervenidas en 1996 no son comparables en lo relacionado con la rugosidad superficial (Tabla 11.256). Las zonas en las que se aplicó Estel®1000 se encuentran muy alteradas por efecto de la disgregación granular del mármol, mientras aquellas en las que solo se protegió la superficie con hidrofugante se conserva la superficie, si no con el pulido original, notablemente menos disgregada. En ambos casos los valores de desviación estándar son bastante elevados, lo que indica la desigualdad de los resultados.

Este hecho explica la mayor rugosidad de la zona SH frente a la zona H (Figuras 11.242 y 11.243), y por lo tanto no podemos dilucidar las diferencias derivadas de los distintos tratamientos, sino del distinto estado de conservación.

Fig. 11.242: Mapas topográficos 3D correspondientes a las áreas H y SH de la cornisa de mármol blanco A2cor31 tratada en 1996.

Fig. 11.243: Mapas topográficos 3D correspondientes a las áreas H y SH de la cornisa de mármol blanco b3zoc62 tratada en 1996.

Casa Basílica-NT

Debido al lamentable estado de conservación del área T11, éste ofrece niveles iniciales elevados del parámetro R_z , especialmente la zona de aplicación del Estel[®]1000 que se encuentra muy disgregada y la capa de policromía muy pulverulenta (Tabla 11.257).

Ambas zonas sufren un descenso de la rugosidad (Figura 11.244), mucho más evidente en el caso del área S (Figura 11.245), mientras en el área PB72 los cambios son poco significativos.

Fig. 11.244: Gráfico representativo de los valores promedio del parámetro Rz de rugosidad superficial, relativo a las medidas realizadas sobre la pintura mural del área T11, en el *Tablinum* de Casa Basílica. Medidas PRE-T, POST-T(I), POST-T(II) y POST-T(III).

Fig. 11.245: Mapas topográficos 3D correspondientes al área T11 tratada con Estel[®] 1000 (S) en el muro d del *Tablinum* de Casa Basílica. Evolución del área tratada en PRE-T, POST-T(I), POST-T(II) y POST-T(III).

Casa del Mitreo-NT

En la Casa del Mitreo, a diferencia de Casa Basílica, el estado de conservación de las áreas estudiadas es bueno y, aunque la aplicación de los distintos tratamientos se realiza sobre zonas con algún tipo de disgregación o pérdida de cohesión de la policromía, no se puede comparar con el área T11. Esta premisa viene confirmada por los menores valores promedio de Rz PRE-T presentados en la Tabla 11.257 del Anexo XI.I.B.

Además del diferente estado, la variación de la rugosidad superficial tras la intervención tiende a presentar el efecto contrario, manteniéndose en POST-T(I), pero aumentando claramente en los posteriores bloques de medidas (Figuras 11.246 y 11.247). A la hora de interpretar los resultados es preciso tener en cuenta que las zonas intervenidas no son regulares, encontrando en ellas algunas lagunas o faltas de la capa pictórica en las que asoma la capa del mortero de preparación, lo que aumenta el valor medio de Rz, al ser esta una zona con una textura más rugosa.

Fig. 11.246: Gráfico representativo de los valores promedio del parámetro Rz de rugosidad superficial, relativo a las medidas realizadas sobre la pintura mural de las áreas T12, T13 y T14 en la Casa Basílica. Medidas PRE-T, POST-T(I), POST-T(II) y POST-T(III).

Fig. 11.247: Mapas topográficos 3D correspondientes al área T13 tratada con Paraloid® B72 (PB72) en el muro b de la habitación 3 de la Casa del Mitreo. Evolución del área tratada en PRE-T, POST-T(I), POST-T(II) y POST-T(III).

II. DISCUSIÓN

Tanto el color como la rugosidad son parámetros que definen el aspecto y las propiedades estéticas del material pétreo. Además, las variaciones de ambos pueden funcionar como indicadores de alteraciones y procesos de deterioro de tipo químico, físico y/o mecánico (cambios de color por procesos de oxidación u otras alteraciones de tipo químico, colonización biológica u oscurecimiento por deposición de partículas contaminantes; aumento de la rugosidad por disgregación granular, erosión química o física o variaciones de la misma por formación de biopátinas, son sólo algunos ejemplos). La conservación del aspecto original, en la medida de lo posible, debe estar también entre los objetivos de todo plan de conservación, y toda intervención debe evitar la variación de las propiedades estéticas (Pascua *et al.*, 1996).

Uno de los efectos más mencionados, en general, en relación con la aplicación de tratamientos de restauración es el cambio en el aspecto original del material tratado. La transformación de esta propiedad tiene connotaciones de tipo artístico, histórico y cultural. En este sentido, la medición de los cambios cromáticos contribuye a determinar la compatibilidad del tratamiento. La mayoría de tratamientos consolidantes e hidrofugantes afectan a las propiedades superficiales del material. Cómo sea el efecto derivado de la aplicación del tratamiento dependerá, no solo del producto utilizado, también del método de aplicación (Ferreira Pinto y Delgado Rodrigues, 2012). En este proyecto todos los tratamientos fueron aplicados mediante impregnación con brocha. Según el trabajo de Ferreira Pinto y Delgado Rodrigues éste sería el método más adecuado cuando lo que se pretende evaluar es el impacto del tratamiento sobre las propiedades cromáticas superficiales. Entre los métodos evaluados por los autores, inmersión, saturación por capilaridad e impregnación con brocha⁶², éste último es el que mayor cambio cromático provoca en el caso del silicato de etilo. El método de aplicación está relacionado con la capacidad de penetración del producto, de lo que deducimos que la impregnación con brocha no es el que más favorece la penetración. La concentración del producto en las capas más superficiales explicaría los resultados del mencionado estudio.

Si nos centramos en el parámetro ΔE^* una de las primeras cuestiones a fijar es el valor a partir del cual se considera que el tratamiento ha provocado una alteración cromática. Ya hemos mencionado en el epígrafe 7.7 los criterios que imperan a la hora de considerar los diferentes

⁶² Su estudio se basa en aplicación de tres tratamientos consolidantes y protectores: silicato de etilo, Paraloid[®] B72 y resina epoxi, sobre dos tipologías de roca carbonática (Ançã y Boiça).

niveles de percepción del cambio al ojo humano, desde un punto de vista óptico. Sin embargo, falta consenso en cuanto a lo que se considera una alteración del aspecto original de un elemento del patrimonio cultural. En este sentido, es lógico pensar que no se debería considerar de igual forma una pintura a la acuarela, por ejemplo, que una piedra de un yacimiento arqueológico. En este trabajo se ha determinado que sea el umbral de $\Delta E^* > 5$ el que determine el nivel por encima del cual se puede considerar que se produce una alteración cromática negativa. Éste es el límite propuesto como aceptable en estudios similares que evalúan la compatibilidad de tratamientos de restauración sobre material pétreo (Delgado Rodrigues y Grossi, 2007; Maravelaki-Kalaitzaki *et al.*, 2008; Naidu *et al.*, 2014). Dada la heterogeneidad del material pétreo, en términos generales, y de los conjuntos arqueológicos sobre los que trabajamos, el criterio ha de ser en cierto modo laxo.

La rugosidad superficial es un parámetro generalmente más desatendido en lo que respecta a la evaluación de los tratamientos, si bien, como hemos explicado al describir las técnicas, es una propiedad determinante en la interacción de la superficie del material con el medio externo. Condiciona en gran medida el aspecto superficial y el acabado del material pétreo, determinando propiedades como el brillo y pulido, que a su vez condicionan la percepción del color. En el particular caso del mármol estas propiedades son aún más determinantes si cabe dada la importancia del pulido en el aspecto final, y en su valor estético, al tratarse de un material eminentemente ornamental, y por lo tanto la relación rugosidad/color es muy estrecha. En este sentido, cualquier variación del valor original es considerada una alteración de las propiedades superficiales de la piedra. Sin embargo, como norma general, es más perjudicial el aumento de la rugosidad, ya que esto supone mayor capacidad de reacción con el medio (por el aumento de la superficie específica) y mayor capacidad de retención de partículas sólidas (suciedad, depósitos), líquidas (agua) y gaseosas (contaminantes), lo cual puede activar todo tipo de procesos de degradación.

La importancia de la relación entre los parámetros cromáticos y de rugosidad, y más concretamente entre luminosidad y textura, ha sido analizada por varios autores (Montag y Berns, 2000; Han, Cui y Luo, 2003). Particularmente interesante para este trabajo es el estudio realizado por Benavente *et al.* sobre algunos mármoles en el que se determinan los siguientes efectos (Benavente *et al.*, 2003):

- El proceso de pulido provoca una disminución de la rugosidad, una pérdida de luminosidad (L^*) y aumento de la intensidad del color o croma (C^*). A ello hay que añadir una desviación de los parámetros a^* hacia el rojo y b^* hacia el amarillo.

- El ataque ácido⁶³, que provoca la degradación del material pétreo por disolución y disgregación de los granos, se relaciona con un aumento de la rugosidad, acompañado de un aumento moderado de la luminosidad (L^*) y una disminución de la intensidad del color (C^*). En sentido contrario al anterior, las desviaciones de a^* y b^* tienden a virar hacia el verde y azul, aunque de forma menos marcada que en el proceso de pulido.

Estos cambios son radicalmente más significativos en las variedades de color, como el Rojo Alicante, y menos en las variedades claras, entre ellas el mármol blanco Macael, según el citado estudio.

Según esto, el efecto derivado de la aplicación de los distintos tratamientos sobre los mármoles procedentes del Teatro se asemejaría al proceso de pulido, ya que en términos generales la pauta observada presenta las mismas modificaciones, a las que podemos añadir las variaciones en los índices de blanco y amarillo: $\downarrow L^* + \uparrow C^* + \downarrow R_z + \downarrow W/I + \uparrow YI$. Esta fórmula describe la tónica general de cambios observada en la mayoría de materiales analizados, tanto mármoles como granito, si bien existen ciertas excepciones a la norma. Dichas excepciones, pocas, se dan preferentemente en superficies externas en las que se ha aplicado Estel[®]1000 o UCAT-10P[®]. *In situ* se da un aumento de L^* o aclaramiento de la superficie tratada en los sillares de granito. Casos éstos mencionados, en los que alguna o todas las variables de la fórmula representativa del modelo general de cambio se invierten: $\uparrow L^* + \downarrow C^* + \uparrow R_z + \uparrow W/I + \downarrow YI$.

A la hora de evaluar las variaciones en el color de mármol blanco y granito, tanto en laboratorio como *in situ*, los cambios derivados de la aplicación de los nuevos tratamientos son habitualmente menos acentuados en el caso del Estel[®]1000, mientras son significativos en las probetas y zonas tratadas con Tegosivin[®] (H y SH), algo que se puede apreciar a simple vista (ver Anexo XII). Si nos centramos en la evaluación de los cambios de rugosidad, existen ciertas tendencias claras. El tratamiento que menor cambio supone sería el UCAT-10P[®], aunque los resultados son muy desiguales, y, sin duda, el que más cambio provoca es el Tegosivin[®], causando una disminución importante de la rugosidad. A pesar de ello, se puede considerar que es el Estel[®]1000 el más perjudicial, ya que en muchos de los casos analizados provoca un aumento considerable de la rugosidad, especialmente en las probetas de laboratorio y en las caras externas. *In situ*, sin embargo, la mayoría de los materiales sufren una reducción de la rugosidad, incluido el Estel[®]1000.

⁶³ Provocado por limpiezas de tipo químico o por la contaminación atmosférica.

Los resultados obtenidos en las probetas de mármol rosa y gris analizadas en laboratorio son muy diferentes, radicalmente opuestos incluso, al comparar caras externas e internas. Mientras las primeras sufren un aclaramiento y blanqueamiento, a veces acompañado de un aumento de la rugosidad, las internas modifican dichos parámetros en sentido contrario. Ocurre lo mismo en la mayoría de las zonas tratadas *in situ* con Estel[®]1000 y UCAT-10P[®] (mayoritariamente en los bloques POST-T(II) y (III)).

La aparición de velos blanquecinos es uno de los inconvenientes mencionados en la literatura y está relacionado con varios factores: la presencia de sales, el exceso de humedad del material tratado, una elevada porosidad del sustrato y/o la exposición al medio aéreo (Matteini *et al.*, 2011).

Las probetas de mármol rosa y gris han sido sometidas a ensayos de cristalización de sales. Parte de estas sales (sulfatos, de color blanco) han podido quedar retenidas en las superficies alteradas, al ser estas más porosas, es decir, las caras externas de las probetas. Cuando se ha aplicado el tratamiento, las sales afloran arrastradas hacia la superficie en el proceso de evaporación del disolvente (Navarro Gascón, 2012). Lo mismo sucede *in situ* de forma natural, donde la presencia de sales en los materiales del podio, mayoritariamente sulfatos, está constatada (*Vid* punto 10.2). La presencia de sales influye de manera determinante en la medición de los parámetros L^* y WI , y afecta principalmente a los tratamientos consolidantes ya que estos penetran en el sistema poroso de las capas superficiales, mientras los hidrofugantes solo crean una capa superficial sin capacidad de penetración. Además, hay que añadir otro posible factor de aclaramiento/blanqueamiento, y es la cristalización de sales procedentes del propio tratamiento consolidante, al precipitar en superficie el excedente que no ha reaccionado con el sustrato pétreo. En algunos casos la rugosidad aumenta en las caras externas de ambas tipologías marmóreas a las que se le ha aplicado Estel[®]1000 y UCAT-10P[®], lo que ayuda a confirmar la presencia de eflorescencias salinas tras la aplicación de ambos tratamientos. Sin embargo esta relación no se da de manera constante y los resultados en este sentido varían aleatoriamente sin poder establecer una relación directa e invariable que suponga $\uparrow L^* = \uparrow Rz = \uparrow WI$.

In situ, además de la presencia de sales, la presencia de humedad en el momento de la aplicación de los tratamientos ha podido también determinar el blanqueamiento de la superficie, al haberse realizado en el mes de febrero⁶⁴. En lo que respecta a la relación entre

⁶⁴ Aunque el día que se aplicaron los tratamientos no hubo precipitaciones si las hubo en días previos y posteriores.

blanqueamiento y aumento de la rugosidad, solo se da en el caso del mármol gris (T3, T10), mientras en el rosa la rugosidad disminuye.

Se da la circunstancia de que este efecto aclaramiento/blanqueamiento se da con más frecuencia en superficies con mayor rugosidad inicial (PRE-T) y más porosas, en relación con la mayor disgregación granular, lo que ayudaría a confirmar la hipótesis del afloramiento y cristalización de sales debido a la aplicación de los tratamientos consolidantes.

Para analizar los efectos de las intervenciones de 1996 es pertinente comparar las diferencias entre los valores promedios PRE-T de las caras externas de las probetas de mármol blanco estudiadas en laboratorio, que nunca han sido tratadas, con los valores obtenidos *in situ* para las zonas intervenidas hace 20 años (Tabla 11.a.1). Pero si, además, lo confrontamos con los valores obtenidos en las caras internas, podremos distinguir los cambios causados por la exposición al medio comparando entre superficies alteradas y nunca tratadas (las caras externas de las probetas), y superficies alteradas y tratadas hace ya 20 años (promedios de los bloques AT y NT/PRE-T *in situ*), con el fin de discriminar las posibles variaciones causadas por antiguas intervenciones. Es cierto que existen otros factores que pueden influir en este cambio, como el biodeterioro, y en particular las deposiciones de palomas. Para ello se comparan los resultados con estudios similares, donde se evalúen tratamientos y materiales análogos.

MÁRMOL BLANCO							
	<i>L*</i>	<i>a*</i>	<i>b*</i>	<i>C*</i>	<i>WI</i>	<i>YI</i>	<i>Rz</i>
PRE-T LAB/EXT	66,3(±8,7)	3,6(±2,5)	13,2(±5,4)	13,8 (±6)	1,1 (±16)	25,4 (±5,4)	21(±8)
PRE-T LAB/INT	83,3(±2,4)	0,9(±0,5)	4,5(±1,1)	4,6(±1,1)	43,6(±6,4)	7,8(±1,9)	13(±4)
PRE-T+AT <i>IN SITU</i>	63,2(±7,6)	2,9(±1,2)	12,7(±3,2)	13,1(±3,3)	-0,3(±8,7)	26(±5,8)	19(±9)
POST-T(II) LAB/EXT (H y SH)	64,1(±4,3)	3,2(±1,7)	11,4(±3,2)	11,9(±3,6)	3,1(±8,3)	23,0(±6,5)	15(±3)
POST-T(III) <i>IN SITU</i>	62(±2,1)	3,5(±1)	14(±2)	14,5(±2)	-4,1(±4,4)	28,7(±3,6)	20(±6)

Tabla 11.a.1: Valores promedio PRE-T y POST-T(II) de las caras externas e internas de las probetas de mármol blanco analizadas en laboratorio y las superficies externas tratadas en 1996 y 2014 medidas *in situ*.

Tomando como punto de partida el valor PRE-T de las caras internas, como valor ideal del material sano, podemos afirmar que: por un lado, la superficie expuesta al medio aéreo sufre alteraciones cromáticas que suponen un oscurecimiento, una mayor saturación del color, que además es más rojo y más amarillo, y un drástico descenso de la blancura, acompañado de un aumento del índice de amarillo; por otro, que esa superficie alterada y posteriormente tratada presenta, con el paso de los años, un aspecto aún más oscuro, menos blanco y más amarillento, con pocos cambios en *a**, *b** y *C**, con respecto a la superficie alterada sin tratar.

Si comparamos este modelo de cambio -*superficie alterada vs. superficie alterada y tratada hace 20 años (H y SH)*-, con el modelo de cambio documentado para el bloque NT -*superficie alterada vs. superficie alterada y recientemente tratada (H y SH)*-, tanto *in situ* como en laboratorio los resultados nos indican la misma pauta común basada, principalmente, en el oscurecimiento y amarilleamiento. Según esto, los cambios indicadores del deterioro del material expuesto al medio se ven acentuados por la aplicación de los tratamientos de restauración. Dicho de otra forma, las alteraciones causadas por el envejecimiento natural de los materiales expuestos al medio aéreo, son las mismas que las provocadas por la aplicación de tratamientos consolidantes e hidrofugantes.

Estos resultados coinciden con los mencionados en la bibliografía científica en relación con la evaluación de tratamientos consolidantes e hidrofugantes (organosilícicos) aplicados sobre materiales análogos (Iñigo *et al.*, 1997; Wheeler, 2005; Maravelaki-Kalaitzaki *et al.*, 2006; Favaro *et al.*, 2007; Karatasios *et al.*, 2009; Ferri *et al.* 2011; Matteini *et al.*, 2011; Pinna *et al.*, 2011; El-Gohary, 2015).

La literatura es amplia en lo relativo al estudio de los cambios en las propiedades cromáticas del material pétreo por la aplicación de tratamientos de restauración, muy escasa, en cambio, en lo relacionado con la medición de la rugosidad superficial (Prieto *et al.* 2010). Según el trabajo de Montag y Berns (Montag y Berns, 2003) la textura superficial de un material condiciona en gran medida la luminosidad de la misma (y en menor medida la percepción de otros parámetros como la croma o el tono), confirmando una relación directa entre ambos parámetros. En la Tabla 11.a.1 se aprecia una relación inversa entre L^* y R_z en lo que respecta a la comparación entre *superficie sana vs. superficie alterada* y *superficie alterada vs. superficie alterada y tratada hace 20 años (H y SH)*. Es decir, una relación directa entre la pérdida de luminosidad y el aumento de la rugosidad, aunque no es estrictamente proporcional.

La dificultad a la hora de analizar la evaluación de los cambios cromáticos en materiales graníticos ha sido ampliamente discutida (Iñigo *et al.*, 1997; Prieto *et al.* 2010). Prieto *et al.* proponen una metodología de medición específica para tratar de salvar las limitaciones relacionadas con este material, pero también inciden en la necesidad de establecer protocolos estandarizados para la medición integrada de los parámetros de textura y color de la superficie. En el caso del granito, el número de medidas realizadas y el área de medición condicionan la representatividad de los resultados. El número mínimo de mediciones que permite estabilizar el promedio de los valores cromáticos de L^* , a^* y b^* se establece en torno a 15, utilizando un área de medición de 5mm. Aunque el área de medición de nuestro equipo ha sido de 3mm el número de mediciones por probeta se ha duplicado. En cambio *in*

situ el número de medidas POST-T por zona fue de 10, mientras se realizaron 20 PRE-T. Aunque los resultados son más ajustados *in situ*, las desviaciones estándar no son muy elevadas. Todo ello nos lleva a concluir que los resultados obtenidos para el granito son, a pesar de su heterogeneidad, suficientemente representativos para valorar los efectos en las propiedades cromáticas superficiales.

En lo que respecta a la pintura mural la pauta de cambio es diferente a la vista para el material pétreo natural. La desviación de los parámetros a^* y b^* hacia tonos verdes y azules es uno de los factores más destacados y determinantes en el cambio global de color, acompañado de una fuerte pérdida en la intensidad del color en todos los tratamientos.

El tratamiento que más cambios provoca es el silicato de etilo, tanto en los parámetros cromáticos como en la rugosidad, que aumenta drásticamente en la mayor parte de los casos. La fórmula que define, de forma general, los efectos en los fragmentos de pintura mural MCM es la siguiente: $\downarrow L^* + \downarrow C^* + \uparrow R_z$. *In situ*, en cambio, los efectos tienden a manifestarse en sentido contrario en lo que a L^* y R_z se refiere, configurándose de la siguiente manera: $\uparrow L^* + \downarrow C^* + \downarrow R_z$. El aumento de L^* podría relacionarse, nuevamente, con el afloramiento de sales procedentes de los morteros de preparación que formarían velos blanquecinos uniformes sobre la capa pictórica. A juzgar por los resultados de rugosidad, que indican una disminución en los valores de R_z obtenidos *in situ*, esta veladura formaría una fina capa distribuida homogéneamente sobre la superficie pictórica, detectable a escala micrométrica (que es la escala de trabajo del equipo de medición). Si observamos los mapas topográficos vemos que la superficie original, con una elevada micro-rugosidad, ve atenuada dicha micro-rugosidad en favor de una superficie más homogénea pero macro-rugosa, encontrando ciertas grietas y huecos.

En el área T11, dentro del *Tablinum* de la Casa Basílica, es particularmente llamativa la aparición de eflorescencias blanquecinas pulverulentas, detectables a simple vista, enmarcadas exclusivamente en la zona tratada con Estel®1000 (Ver Anexo XII).

Ya hemos hablado en varias ocasiones de los efectos derivados de la fotodegradación de los compuestos orgánicos y, en particular, de las resinas acrílicas (*Vid* epígrafe 2.4.1/a). La estabilidad química del consolidante, y las transformaciones cromáticas de ella derivadas, está íntimamente relacionada con la composición de los pigmentos (Darwish, 2013), como ya discutimos en el punto 10.1.II en relación con la detección de tratamientos.

Los cambios más significativos, relacionados con el efecto de fotodegradación de las resinas acrílicas, se producen en los tonos claros, detectando cambios inaceptables derivados del amarilleamiento de los colores blancos.

En otros casos, como el del PVAc, en los que el producto no ha penetrado y ha creado una capa superficial, se puede observar a simple vista el amarilleamiento causado por el proceso de fotodegradación propio de estos materiales. La ventaja, en estos casos, es la fácil eliminación de dicha capa superficial, como demuestra la intervención de limpieza ejecutada en 2015 que, además, no deja rastro de PVAc en la capa pictórica.

III. CONCLUSIONES

A pesar de no contar con resultados uniformes para todos los materiales, tratamientos y bloques de trabajo, sí podemos extraer una pauta general de cambio en lo relativo a la variación en las propiedades superficiales de los materiales por la aplicación de los tratamientos:

a. Mármol y granito:

- Oscurecimiento y aumento de la intensidad del color;
- Desviación de los parámetros cromáticos a^* y b^* hacia el rojo y hacia el amarillo;
- Pérdida de blancura y amarilleamiento de la superficie.
- Disminución de la rugosidad

En lo relativo al valor del cambio global de color, representado por ΔE^* , los tratamientos que mayor variación provocan son los hidrofugantes que incluyen Tegosivin[®], tanto si se ha aplicado solo (H), como el doble tratamiento de Estel[®]1000+Tegosivin[®] (SH). En cualquier caso, el modelo general de progresión para el conjunto de materiales analizados, de menor a mayor ΔE^* , sería el siguiente (Figura 11.216):

Fig. 11.216: Promedio de los valores finales de ΔE^* obtenidos tanto en laboratorio como *in situ* sobre las muestras de mármol y granito.

Estos efectos son menos acentuados en laboratorio, donde los resultados son más uniformes, y aumentan *in situ*, donde son más desiguales. En este sentido es preciso tener en cuenta alguna de las limitaciones citadas para ambos equipos de medición. Las probetas analizadas en laboratorio cuentan con superficies planas de medición que permiten el posicionamiento del cabezal o unidad de medida del espectrofotómetro de forma que no entra luz del exterior. *In situ*, en cambio, tanto la forma de los elementos analizados como la mayor irregularidad general de la superficie de los materiales (en particular la del granito) no posibilitan el apoyo total del cabezal, permitiendo la entrada parcial de luz externa, alterando en cierto modo la medida.

b. Pintura mural

- Oscurecimiento inicial, que solo se mantiene en el caso del Estel®1000, y posterior aclaramiento en PB72 y ACR, acompañado de una disminución de la intensidad del color en todos los casos;
- Desviación de los parámetros cromáticos hacia el verde y azul;
- Drástica pérdida de blancura y amarilleamiento de los pigmentos blancos;
- Aumento significativo de la rugosidad.

Al contrario que en la piedra natural, en el caso de la pintura mural es el Estel®1000 el tratamiento que mayor cambio provoca, principalmente causado por el aumento de L^* . Los valores promedio de ΔE^* para todas las muestras analizadas son muy similares en el caso de ambas resinas acrílicas (Figura 11.217).

Fig. 11.217: Promedio de los valores finales de ΔE^* obtenidos tanto en laboratorio como *in situ* sobre las muestras de pintura mural.

Otras conclusiones a las que se ha podido llegar son las siguientes:

- La monitorización periódica permite concluir que pese al cambio inicial, generalmente más significativo, los parámetros cromáticos tienden a matizarse y hacia la recuperación de valores iniciales, acercándose al valor de PRE-T.
- Tanto en el mármol, como en el granito y pintura mural el parámetro L^* es el más determinante en el cambio, seguido de b^* y en menor medida a^* . Mientras que en la pintura mural son las variaciones de a^* y b^* las más determinantes para el cambio global de color.
- El contenido en sales y humedad del substrato es determinante a la hora de evaluar los efectos de los tratamientos en las propiedades superficiales de los materiales, sobre todo en relación a los tratamientos consolidantes puesto que puede ocasionar el afloramiento de sales hacia la superficie, degradando la capa pictórica, aumentando la rugosidad y/o generando velos blanquecinos.

- La representación micro-topográfica 3D permite valorar cualitativamente los efectos en la rugosidad superficial, más allá de la valoración cuantitativa. Algunos tratamientos modifican los parámetros de rugosidad, de micro- a macrorugosidad, y viceversa.

b. Evaluación de los cambios en las propiedades físico-mecánicas

El estudio de los efectos que la aplicación de los tratamientos tiene en las propiedades físico-mecánicas de los materiales se ha analizado mediante medidas de dureza superficial (Ds), cohesión interna a partir de la medición de la velocidad de propagación de ultrasonidos (VPU) y ensayos de saturación de agua al vacío, en particular los cambios en la densidad y compacidad. Además, a partir de los resultados de dureza superficial y porosidad se han calculado los valores de resistencia a compresión uniaxial (RCU) para el material pétreo natural. Los resultados de todas ellas se presentan a continuación.

I. RESULTADOS

11.3 DUREZA SUPERFICIAL

Las Tablas con los resultados promedio de dureza superficial (Ds) se encuentran en el Anexo XI.II.A (Tablas 11.58-11.75). Los resultados se presentan en diagramas de tipo Caja-Bigotes⁶⁵ que representan los tres cuartiles (Q1, Q2, Q3), el valor promedio ($\bar{X}$) y el valor mínimo y máximo de los datos a partir de un rectángulo o caja vertical. El primer cuartil, Q1, representa el valor mayor que el 25% de los valores de la distribución; el segundo cuartil, Q2, es la mediana; el tercer cuartil representa el valor que sobrepasa el 75% de los valores de la distribución (Figura 11.218).

Fig. 11.218: Esquema explicativo para la lectura del diagrama de Caja-Bigotes.

Los efectos en la dureza superficial de los distintos materiales han de interpretarse, en este caso, distinguiendo entre tratamientos consolidantes e hidrofugantes. Los primeros deberían, idealmente, cumplir una función endurecedora al consolidar superficies disgregadas, mientras lo segundos no tienen dicha función. Por el mismo motivo no se hará igual lectura de las superficies sanas en comparación con las alteradas.

⁶⁵ boxplots o box and whiskers plots

Teatro-NT**Mármol blanco:**

Como en los casos anteriores, el valor promedio total de las medidas realizadas sobre las probetas de mármol blanco (Tabla 11.59) muestra un patrón general de cambio, si bien imperan los valores de las caras internas al contar con el doble de medidas. Las probetas con tratamientos consolidantes (S, SH y N) presentan un leve incremento de la dureza de la superficie en el bloque final de medición, POST-T(II), mientras que en el primero, POST-T(I) los resultados varían poco o decrecen ligeramente (Figuras 11.219-11.222).

Fig. 11.219: Gráfico representativo de la variación de los valores HLD de dureza superficial en las probetas de mármol blanco (MTM27, 29 y 30) tratadas con Estel® 1000 (S); **Fig. 11.220:** Tegosivin® (H); **Fig. 11.221:** Estel® 1000+Tegosivin® (SH); **Fig. 11.222:** UCAT-10P® (N).

Las caras externas presentan una distribución de valores muy heterogénea (Tabla 11.60), lo que se traduce en cajas y bigotes amplios. Los tratamientos consolidantes provocan un aumento de la dureza superficial, especialmente en las probetas con doble tratamiento (SH), con un aumento del 20%, mientras en S y N el aumento es menos significativo, 5% y 11%, respectivamente. En las probetas SH, además, se homogeniza la distribución de valores, es decir, la desviación estándar es menor. En las probetas tratadas únicamente con Tegosivin® la dureza es ligeramente menor tras el tratamiento (Figuras 11.123-11.226).

Fig. 11.223: Gráfico representativo de la variación de los valores HLD de dureza superficial en las caras externas de las probetas de mármol blanco (MTM27, 29 y 30) tratadas con Estel® 1000 (S); **Fig. 11.224:** Tegosivin® (H); **Fig. 11.225:** Estel® 1000+Tegosivin® (SH); **Fig. 11.226:** UCAT-10P® (N).

En las caras internas (Tabla 11.61), en cambio, la estrechez de las cajas es representativa de la homogeneidad de los valores medidos (Figuras 11.127-11.230). Los resultados siguen la misma pauta que en las caras externas, aumentando la dureza superficial muy levemente en S y N, 1% y 6% respectivamente, y de forma más marcada en las probetas con doble tratamiento SH, con un aumento del 9%, aunque en todos los casos el aumento es escaso y menor al de las caras externas, alteradas. También podemos ver cómo la dureza media de las caras internas es mayor que la de las externas, demostrando la pérdida de propiedades mecánicas en las superficies alteradas por disgregación granular.

Fig. 11.227: Gráfico representativo de la variación de los valores HLD de dureza superficial en las caras internas de las probetas de mármol blanco (MTM27, 29 y 30) tratadas con Estel[®]1000 (S); Fig. 11.228: Tegosivin[®] (H); Fig. 11.229: Estel[®]1000+Tegosivin[®] (SH); Fig. 11.230: UCAT-10P[®] (N).

Mármol rosa:

El mármol rosa, por su buen estado de conservación, pese a los ensayos de envejecimiento artificial acelerado, conserva una dureza superficial superior a la del mármol blanco, sobrepasando los 600 HLD (Tabla 11.62). Los valores medios indican un aumento generalizado de la dureza superficial en todos los casos, en mayor medida (un 10%) en las probetas tratadas con Estel[®]1000 y UCAT-10P[®]. La homogeneidad de los valores medidos es significativa, con desviaciones estándar mínimas. Las probetas tratadas, en general, tienden a uniformizar la dureza superficial tras el tratamiento (atendiendo a los resultados del bloque POST-T(II)), reduciendo la desviación estándar en la distribución de valores (Figuras 11.231-11.234).

Fig. 11.231: Gráfico representativo de la variación de los valores HLD de dureza superficial en la probeta de mármol rosa (MTM18) tratada con Estel[®] 1000 (S); Fig. 11.232: Tegosivin[®] (H); Fig. 11.233: Estel[®] 1000+Tegosivin[®] (SH); Fig. 11.234: UCAT-10P[®] (N).

Los resultados obtenidos en las caras externas (Tabla 11.63) presentan, de igual forma, un aumento de la dureza superficial con todos los tratamientos, algo más significativo en los casos del Estel[®]1000 y UCAT-10P[®] con una variación del 11% y 13%, respectivamente (Figuras 11.235-11.238).

Fig. 11.235: Gráfico representativo de la variación de los valores HLD de dureza superficial en las caras externas de la probeta de mármol rosa (MTM18) tratada con Estel[®] 1000 (S); Fig. 11.236: Tegosivin[®] (H).

Fig. 11.237: Gráfico representativo de la variación de los valores HLD de dureza superficial en las caras externas de la probeta de mármol blanco (MTM27, 29 y 30) tratada con Estel[®]1000+Tegosivin[®] (SH); **Fig. 11.238:** UCAT-10P[®] (N).

Las caras internas presentan valores HLD ligeramente superiores a los de las externas (Tabla 11.63). Los resultados, algo más uniformes, muestran un aumento progresivo de la dureza (Figuras 11.239-11.242), algo menor que el de las caras externas. Nuevamente, el mayor aumento se da en las probetas tratadas con Estel[®]1000 y UCAT-10P[®], con un aumento del 9% en ambos casos. La diferencia es mínima con el resto de tratamientos, a los anteriores les sigue de cerca el Tegosivin[®] con un aumento del 8% y por último el doble tratamiento Estel[®]1000+Tegosivin[®] con un 6%.

Fig. 11.239: Gráfico representativo de la variación de los valores HLD de dureza superficial en las caras internas de la probeta de mármol rosa (MTM18) tratada con Estel[®]1000 (S); **Fig. 11.240:** Tegosivin[®] (H).

Fig. 11.241: Gráfico representativo de la variación de los valores HLD de dureza superficial en las caras internas de la probeta de mármol rosa (MTM18) tratada con Estel[®]1000+Tegosivin[®] (SH); Fig. 11.242: UCAT-10P[®] (N).

Mármol gris:

Los valores medios PRE-T obtenidos en el mármol gris lo sitúan en una posición por encima del blanco en lo que a Ds se refiere. Se trata de un material bastante homogéneo (Tabla 11.65).

Tras los e.e.a a los valores de Ds se reducen, recuperan valores PRE-T en las probetas tratadas con Estel[®]1000 (S y SH) en las que se consiguen incrementar los valores HLD en un 1%, de forma poco significativa, si bien es cierto que la superficie esta solo ligeramente disgregada. El resto de tratamientos, aunque no recupera los valores iniciales (pre-e.e.a), sí incrementa la Ds final con respecto a POST-T(I), es decir, el tratamiento tiene un ligero efecto endurecedor (Figuras 11.243-11.246).

Fig. 11.243: Gráfico representativo de la variación de los valores HLD de dureza superficial en la probeta de mármol gris (MTM4) tratada con Estel[®]1000 (S); Fig. 11.244: Tegovin[®] (H).

Fig. 11.245: Gráfico representativo de la variación de los valores HLD de dureza superficial en la probeta de mármol gris (MTM4) tratada con Estel[®]1000+Tegosivin[®] (SH); Fig. 11.246: UCAT-10P[®] (N).

Tanto las caras externas (Tabla 11.66) como las internas (Tabla 11.67) del mármol gris presentan valores de HLD homogéneos. El efecto de deterioro causado por los e.e.a.a es más significativo en las caras externas (Figuras 11.247-11.250), con una mayor reducción de la dureza en POST-T(I), mientras en las caras internas el efecto es mínimo (Figuras 11.251-11.254). El efecto de los tratamientos es por tanto más apreciable en las caras externas, donde se aprecia la misma tendencia que la mostrada por los promedios totales.

Fig. 11.247: Gráfico representativo de la variación de los valores HLD de dureza superficial en las caras externas de la probeta de mármol gris (MTM4) tratadas con Estel[®]1000 (S); Fig.11.248: Tegosivin[®] (H); Fig.11.249: Estel[®]1000+Tegosivin[®] (SH); Fig. 11.250: UCAT-10P[®] (N).

Fig. 11.251: Gráfico representativo de la variación de los valores HLD de dureza superficial en las caras externas de la probeta de mármol gris (MTM4) tratadas con Estel[®]1000 (S); Fig. 11.252: Tegosivin[®] (H); Fig. 11.253: Estel[®]1000+Tegosivin[®] (SH); Fig. 11.254: UCAT-10P[®] (N).

Granito:

En comparación con el mármol, el granito es claramente un material más duro, sin embargo el rango de medidas es muy desigual, en relación con su heterogeneidad mineralógica y textural. Los diagramas se extienden con valores desde los 100 HLD hasta los 900 HLD, por lo que la desviación estándar es muy elevada (Tabla 11.68).

Todos los tratamientos provocan un aumento significativo de la dureza, incluido el tratamiento hidrofugante que, en principio, no cumple función consolidante. Sin duda el doble tratamiento Estel[®]1000 + Tegosivin[®] es que mayor dureza aporta, con un aumento del 41%, mientras el tratamiento experimental, también con doble función consolidante e hidrofugante, solo incrementa en un 5% (Figuras 11.255-11.258).

Fig. 11.255: Gráfico representativo de la variación de los valores HLD de dureza superficial en las probetas de granito (MTG16) tratadas con Estel[®] 1000 (S); Fig11.256: Tegosivin[®] (H); Fig. 11.257: Estel[®] 1000+Tegosivin[®] (SH); Fig. 11.258: UCAT-10P[®] (N).

IN SITU

Teatro-NT

Mármol blanco:

La dureza del mármol blanco analizado *in situ*, correspondiente a las cornisas del podio, es menor que la media registrada en laboratorio. El valor medio PRE-T de las medidas realizadas *in situ* es de 289 HLD (± 108), mientras la media de los valores de las caras externas de las probetas de mármol blanco analizadas en laboratorio es de 358 HLD (± 94) (Tabla 11.60). Ello es indicativo de un mayor deterioro por disgregación granular de la superficie del material conservado *in situ*.

El aumento de la dureza tras la aplicación de los tratamientos consolidantes S y SH es también mayor *in situ*, con un incremento final del 20% y 33% respectivamente (Tabla 11.69). Aunque disminuye ligeramente en POST-T(II), este aumento se mantiene en todas los bloques de medida POST-T.

Curiosamente, mientras el Tegosivin® favorece el aumento de la dureza, el tratamiento experimental UCAT-10P® registra un aumento inicial del 23% que, sin embargo, va decreciendo progresivamente hasta mostrar una disminución final de -17% con respecto a los valores PRE-T (Figuras 11.259-11.262).

En términos generales, podemos apreciar cómo la mayoría de tratamientos favorece la uniformización de los valores de dureza superficial, reduciéndose la extensión de las cajas y bigotes y disminuyendo la desviación estándar de los promedios.

Fig. 11.259: Gráfico representativo de la variación de los valores HLD de dureza superficial medidos en las cornisas de mármol blanco T4 y T8 tratadas con Estel® 1000 (S); **Fig. 11.260:** Tegosivin® (H); **Fig. 11.261:** Estel® 1000+Tegosivin® (SH); **Fig. 11.262:** UCAT-10P® (N).

Mármol rosa:

La diferencia entre la dureza superficial de las caras externas de las probetas de laboratorio y aquellas superficies medidas *in situ* es muy notable en el caso del mármol rosa. Mientras las primeras presentan valores elevados y bastante homogéneos con un valor medio de 592 HLD (± 58) (Tabla 11.63), *in situ*, dado su avanzado estado de deterioro, presenta gran dispersión en la distribución de valores y un promedio de 368 HLD (± 137) (Tabla 11.70).

El Estel[®]1000 es el consolidante que mayor dureza aporta a la superficie del material tratado, mostrando una evolución mayor, y progresiva, en el caso de las zonas con doble tratamiento (SH), donde se alcanza un incremento final del 30% sobre el valor inicial PRE-T. Ni el Tegosivin[®], ni el UCAT-10P[®] consiguen incrementar la dureza, si bien este último, como en el caso anterior, presenta inicialmente un incremento progresivo de la dureza en POST-T(I) y POST-T(II), que luego decrece hasta valores por debajo de los mostrados en el bloque PRE-T (Figuras 11.263-11.266).

También aquí se aprecia que los tratamientos favorecen la uniformización de los valores medidos, o dicho de otro modo, homogenizan la dureza superficial.

Fig. 11.263: Gráfico representativo de la variación de los valores HLD de dureza superficial medidos en las cornisas de mármol rosa T5, T6 y T9 tratadas con Estel[®]1000 (S); **Fig. 11.264:** Tegosivin[®] (H); **Fig. 11.265:** Estel[®]1000+Tegosivin[®] (SH); **Fig. 11.266:** UCAT-10P[®] (N).

Mármol gris:

La comparativa *in situ*/laboratorio es moderada, con un promedio de 362 HLD (± 97) *in situ*, y de 477 HLD (± 29) en laboratorio.

Los efectos de los tratamientos sobre la Ds son menos significativos en el caso de las placas de mármol gris T3 y T10 tratadas *in situ* (Tabla 11.71), si bien la evolución de las zonas tratadas es oscilatoria y la desviación estándar significativa.

La zonas tratadas con Estel[®]1000 mantienen un incremento leve de la dureza en todos los bloques post-tratamiento. Las zonas con doble tratamiento (SH), solo sufren un aumento en el bloque de medidas POST-T(II), manteniéndose inalterable en el resto. El Tegosivin[®] provoca variaciones mínimas, mientras el UCAT-10P[®] provoca un descenso de la dureza, particularmente notable, -24%, en POST-T(III) (Figuras 11.267-11.270).

Fig. 11.267: Gráfico representativo de la variación de los valores HLD de dureza superficial medidos en las cornisas de mármol rosa T5, T6 y T9 tratadas con Estel[®]1000 (S); **Fig. 11.268:** Tegosivin[®] (H); **Fig. 11.269:** Estel[®]1000+Tegosivin[®] (SH); **Fig. 11.270:** UCAT-10P[®] (N).

Granito:

Siguiendo la pauta vista para el resto de materiales, el granito conservado *in situ* presenta valores de dureza menores a los del granito analizado en laboratorio, esta vez sin la posibilidad de medir sobre superficies externas alteradas. El valor medio de los datos PRE-T recogidos *in situ* es de 253 HLD (± 99), mientras las probetas de laboratorio presentan un valor medio de 442 HLD (± 120).

En lo referente a las diferencias PRE-T/POST-T, las zonas tratadas con Tegosivin[®] son las que mayor incremento de la dureza muestran, especialmente aquellas con doble tratamiento (SH), que mantienen una dureza superior a la inicial de forma constante, con un aumento final del 27%. Ambos tratamientos con base silicato de etilo, S y N, presentan un incremento final muy leve del 5% y 6%, aunque con una evolución poco constante en los diversos bloques POST-T.

Fig. 11.271: Gráfico representativo de la variación de los valores HLD de dureza superficial medidos en los sillares de granito T1 y T2 tratados con Estel[®] 1000 (S); **Fig. 11.272:** Tegosivin[®] (H); **Fig. 11.273:** Estel[®] 1000+ Tegosivin[®] (SH); **Fig. 11.274:** UCAT-10P[®] (N).

Teatro-AT

Al igual que en el análisis de la rugosidad superficial, las mediciones realizadas sobre las áreas intervenidas en 1996 (Tabla 11.73) no son comparables en los términos necesarios para evaluar el efecto de los tratamientos, ya que su estado de conservación no es análogo. Naturalmente, las zonas en las que se aplicó Estel[®]1000 (SH) presentan resultados de dureza superficial menores a los de las áreas en la que solo se aplicó Tegosivin[®] (H) (Figura 11.275).

Fig. 11.275: Gráfico representativo de la variación de los valores HLD de dureza superficial medidos en los elementos de mármol blanco intervenidos en 1996 y tratados con Tegosivin[®] (H) y Estel[®]1000+Tegosivin[®] (SH).

LABORATORIO

Teatro-NT

En términos generales, los tratamientos muestran una respuesta dispar en lo referente a la variación de la velocidad de propagación de ultrasonidos –variación en las ondas P o Vp– de los distintos materiales, aunque la tendencia mayoritaria es hacia el aumento leve de la velocidad. Este aumento, sin embargo, es más notable en el primer bloque de análisis, decreciendo en los bloques finales, cuando el lapso de tiempo tras la aplicación de los tratamientos es mayor.

Los valores obtenidos presentan una elevada dispersión inicial en PRE-T que, sin embargo, tiende a unificarse moderadamente tras la aplicación de los tratamientos, reduciendo la desviación estándar de los promedios.

Las Tablas 11.74 a 11.110 con los resultados de VPU se presentan en el Anexo XI.II.B Las Tablas 11.95 a 11.102 en particular muestran los resultados de anisotropía total y relativa calculados a partir de la velocidad de ultrasonidos.

Mármol blanco

Todas las probetas de mármol blanco (MTM27, 29 y 30), tanto los promedios totales (Tablas 11.74 y 11.75), como las medidas realizadas en caras externas (Tablas 11.76 y 11.77) e internas (Tablas 11.78 y 11.79), presentan un incremento inicial de Vp con la aplicación de los tratamientos, que luego desciende hasta alcanzar valores más cercanos a los del bloque PRE-T, de igual forma en modo indirecto y directo.

El promedio total en modo indirecto presenta un mayor incremento de Vp en las probetas tratadas con Tegosivin[®], con un aumento de la velocidad del 84% en POST-T(I) y del 35% en POS-T(II). En las caras externas sobresale, por encima del resto, el mayor incremento de la velocidad en las probetas con doble tratamiento SH, tanto en modo indirecto como directo (Figuras 11.276 y 11.277).

Los valores medios de Vp PRE-T son mayores en las caras externas –2904m/s (± 817) – que en las internas –2469m/s (± 619)–, y aunque la lógica indica que debería ser al contrario (al estar éstas últimas en mejor estado de conservación) la desviación estándar es elevada en ambos casos, y por lo tanto son resultados relativos que deben interpretarse con cautela.

Fig. 11.276: Gráficos representativos de la variación de la velocidad de propagación de las ondas P (m/s) medida en modo indirecto en las probetas de mármol blanco (MTM27, 29, 30), tratadas con Estel® 1000 (S), Tegosivín® (H), Estel® 1000+Tegosivín® (SH) y UCAT-10P® (N).

En las caras externas, el método directo presenta un aumento más destacado de valores Vp ($\bar{X}=49\% \pm 6\%$) que el indirecto ($\bar{X}=37\% \pm 14\%$) en todos los tratamientos. En las caras internas, en cambio, el método indirecto presenta inicialmente un aumento muy significativo mínimo del 53% y máximo del 95% ($\bar{X}=71\% \pm 18\%$), mientras que en el método directo el rango va del 26% al 33% ($\bar{X}=30\% \pm 3\%$).

Otro rasgo a destacar es que los resultados son más heterogéneos cuando se realizan en modo indirecto, aumentando la desviación estándar de los valores medios, mientras en modo directo este se reduce a niveles mínimos.

Los valores de anisotropía obtenidos para el mármol blanco (Tablas 11.95 y 11.96) son considerables, con un valor medio de dMm 61,7%, dada la aparente homogeneidad del material. En comparación con otros mármoles blancos como el de Macael o Carrara que presentan valores de anisotropía mucho menores (Cámara *et al.*, 2016). La variación de ambos índices, dM y dm, indica que en todos los casos se da una disminución de la anisotropía tras la aplicación de los distintos tratamientos (Tabla 11.4.1). Las probetas SH son las que mayor reducción de la anisotropía presentan, con un promedio total de -15,9 puntos, seguido de H con -11,8, N con -10,8 y finalmente S con -5,5 puntos.

ANISOTROPÍA MÁRMOL BLANCO			
	PRE-T	POST-T(I)	POST-T(II)
dM%	35,4 ±15	25,3 ±13,5	28,3 ±14,3
dm%	26,3 ±9,5	12,5 ±10,0	13,0 ±8,1

Tabla 11.4.1: Valores medios de dM% y dm% PRE-T, POST-T(I) y POST-T(II) obtenidos en las probetas de mármol blanco.

Mármol rosa

El mármol rosa goza de un elevado nivel de cohesión interna y homogeneidad (Tablas 11.80-11.85). Sin embargo hay que destacar la gran diferencia entre los valores medios del total de medidas realizadas en modo indirecto con respecto al directo. Los primeros presentan un valor medio PRE-T de 3211m/s (± 414), mientras la media en modo directo aumenta hasta los 5158m/s (± 429).

Los resultados de los diferentes tratamientos en modo indirecto son menos uniformes que los vistos para el mármol blanco⁶⁶. Tanto SH como N son los que mayor aumento de la velocidad provocan, o expresado en términos de efectividad, los que favorecen una mayor cohesión interna. Los tratamientos N y H, son los únicos que muestran una progresión ascendente y constante de Vp en los distintos bloques de medidas. En el caso de SH y S hay un incremento inicial notable de Vp en POST-T(I), que posteriormente decrece en POST-T(II) (excepto en las caras externas de las probetas tratadas con Estel[®]1000, donde decrece desde el inicio) (Figura 11.278).

La diferencia de valores entre las caras externas e internas, como en el caso anterior, presenta valores contradictorios. La velocidad es ligeramente mayor en las caras externas –3455m/s (± 177)–, aunque la diferencia con las internas no es excesiva –3162m/s (± 162)–.

⁶⁶ Es preciso recordar que los bloques de ensayos POST-T en mármol rosa y gris se realizan en tiempos diferentes a los de mármol blanco y granito.

Fig. 11.278: Gráficos representativos de la variación de la velocidad de propagación de las ondas P (m/s) medida en modo indirecto en las probetas de mármol rosa (MTM18), tratadas con Estel® 1000 (S), Tegosivín® (H), Estel® 1000+Tegosivín® (SH) y UCAT-10P® (N).

Mientras el modo indirecto ofrece una tendencia general de aumento de la velocidad, el método directo presenta resultados mucho más moderados. Se da un ligero, pero progresivo, aumento de V_p en todos los casos (Figura 11.279). La variación en los distintos tratamientos es muy homogénea con incrementos entre 2%-7% en POST-T(I) y 18%-23% en POST-T(II) (Tabla 11.81).

Fig. 11.279: Gráficos representativos de la variación de la velocidad de propagación de las ondas P (m/s) medida en modo directo en las probetas de mármol rosa (MTM18), tratadas con Estel® 1000 (S), Tegosivín® (H), Estel® 1000+Tegosivín® (SH) y UCAT-10P® (N).

El mármol rosa presenta valores de anisotropía iniciales más bajos que el mármol blanco –dMm=19,3%– (Anexo XI.II.B: Tablas 11.97 y 11.98) que, como en el caso anterior, se reducen tras la aplicación de los tratamientos (Tabla 11.4.2). El tratamiento que mayor reducción supone es H con un promedio total de -8,8 puntos con respecto a PRE-T, le sigue SH y N con un promedio de -5,7 en ambos casos, y por último S con -4,4 puntos.

ANISOTROPÍA MÁRMOL ROSA			
	PRE-T	POST-T(I)	POST-T(II)
dM%	15,5 ±1,4	4,8 ±0,9	4,4 ±0,7
dm%	3,8 ±2,6	2,8 ±0,9	1,4 ±0,6

Tabla 11.4.2: Valores medios de dM% y dm% PRE-T, POST-T(I) y POST-T(II) obtenidos en las probetas de mármol rosa.

Mármol gris:

Los resultados del mármol gris presentan variaciones menores de la velocidad de Vp, en comparación con los mármoles blanco y rosa (Tablas 11.86-11.91). Los valores PRE-T son muy homogéneos, y en la mayoría de los casos la progresión del material tratado presenta mayor dispersión en los valores medios de Vp en los sucesivos bloques POST-T.

En este caso, la diferencia entre los valores Vp medios PRE-T de caras externas e internas representa, aparentemente, una menor cohesión de las caras internas –2846m/s (±159)– frente a las externas –3255m/s (±252)–.

El único tratamiento que presenta una clara tendencia al aumento de Vp en modo indirecto es el doble tratamiento SH (Figura 11.280). El resto de tratamientos muestran un descenso de los valores de Vp, excepto el UCAT-10P® en las caras internas.

Fig. 11.280: Gráficos representativos de la variación de la velocidad de propagación de las ondas P (m/s) medida en modo indirecto en las probetas de mármol gris (MTM4), tratadas con Estel[®] 1000 (S), Tegosivín[®] (H), Estel[®] 1000+Tegosivín[®] (SH) y UCAT-10P[®] (N).

En modo directo es el Tegosivín[®] el que muestra un mayor aumento de la velocidad de ultrasonidos, al formarse una película superficial. El resto de tratamientos presenta un comportamiento muy similar. Aumenta ligera y uniformemente en las medidas realizadas en el bloque POST-T(I) (un año después de la aplicación de los tratamientos). En el bloque POST-T(II) (transcurridos dos años) SH y N evolucionan aumentando progresivamente el valor de Vp, en mayor medida en el caso de SH. El silicato de etilo (S), sin embargo, tras el inicial aumento, decrece en POST-T(II) hasta valores inferiores al PRE-T (Figura 11.281).

Fig. 11.281: Gráficos representativos de la variación de la velocidad de propagación de las ondas P (m/s) medida en modo indirecto en las probetas de mármol gris (MTM4), tratadas con Estel® 1000 (S), Tegosivín® (H), Estel® 1000+ Tegosivín® (SH) y UCAT-10P® (N).

En el caso del mármol gris la variación de la anisotropía presenta menos uniformidad. Partiendo de unos valores medios similares a los del mármol rosa –dMm= 21– la tendencia de cambio tras la aplicación de los tratamientos es a la baja (Tabla 11.4.3), si bien se dan algunos casos en los que los valores de la anisotropía relativa aumentan (Anexo XI.II.B: Tablas 11.99 y 11.100).

ANISOTROPÍA MÁRMOL GRIS			
	PRE-T	POST-T(I)	POST-T(II)
dM%	12,3 ±2,2	5,4 ±2,8	8,5 ±4,1
dm%	8,7 ±3	8,7 ±4,6	3,5 ±5,3

Tabla 11.4.3: Valores medios de dM% y dm% PRE-T, POST-T(I) y POST-T(II) obtenidos en las probetas de mármol gris.

Granito:

La variación de la velocidad de ultrasonidos causada por los tratamientos en el granito es muy tenue (Tablas 11.92 y 11.93), y por lo tanto sus efectos mucho más moderados que en el caso del mármol. Como en otros casos, el doble tratamiento SH muestra mayor efectividad en términos de cohesión interna, con gran diferencia respecto al resto de tratamientos. También el Estel® 1000 favorece dicho aumento, sobre todo en las medidas realizadas en modo indirecto, es decir, su efecto es notablemente mayor en la superficie. Y como ya es habitual, este incremento se da principalmente en el primer bloque de medición POST-T(I), decreciendo con el paso del tiempo. Mientras, el nanoproducto experimental N es el que menor incremento registra, incluso disminuyendo en modo directo por debajo de niveles PRE-T (Figura 11.282).

Fig. 11.282: Gráficos representativos de la variación de la velocidad de propagación de las ondas P (m/s) medida en modo indirecto y directo en las probetas de granito (MTG16), tratadas con Estel®1000 (S), Tegosivin® (H), Estel®1000+ Tegosivin® (SH) y UCAT-10P® (N).

El granito, a diferencia del mármol, presenta pocas variaciones en los índices de anisotropía tras los tratamientos (Tabla 11.4.4). Los elevados valores de desviación estándar son indicativos de la gran heterogeneidad del material, presentando valores medios PRE-T de moderados a bajos con un valor dMm=19 (Anexo XI.II.B: Tablas 11.101 y 11.102).

ANISOTROPÍA GRANITO			
	PRE-T	POST-T(I)	POST-T(II)
dM%	12,7 ±5,1	10,6 ±5,3	14,4 ±10,1
dm%	6,6 ±5,6	7,9±5,2	6,9 ±5,4

Tabla 11.4.4: Valores medios de dM% y dm% PRE-T, POST-T(I) y POST-T(II) obtenidos en las probetas de granito.

Pintura mural:

Los mayores cambios se dan en las muestras de pintura mural analizadas en laboratorio (Tabla 11.94). Los distintos tratamientos aplicados actúan con intensidades muy distintas, como se aprecia a simple vista en el gráfico de la Figura 11.283.

En todos los casos los productos aplicados suponen un aumento de la cohesión interna de la capa superficial, donde se encuentra la policromía. Este aumento es menor en el caso de S, lineal y en progresivo aumento en el de PB72, mientras que el ACR supone un incremento inicial, que posteriormente decrece, aunque manteniendo niveles superiores a PRE-T.

Es preciso destacar el progresivo incremento en los valores de Vp en las probetas tratadas con Paraloid®B72 (38% en POST-T(I) y 69% en POST-T(II)), a pesar de ser el producto aplicado en

menor porcentaje de concentración. Si bien, el mayor incremento en relación con los valores PRE-T es el experimentado por el Acril[®]33 en POST-T(I).

Fig. 11.283: Gráfico representativo de la variación de la velocidad de propagación de las ondas P (m/s) medida en modo indirecto en los fragmentos de pintura mural (MCM23, 24 y 25), tratados con Estel[®] 1000 (S), Acril[®] 33 (ACR) y Paraloid[®] B72 (PB72).

IN SITU

Teatro-NT

Los resultados de las mediciones realizadas *in situ* muestran, en general, una efectividad menor de los tratamientos, con respecto a los resultados obtenidos en laboratorio, en lo que al aumento de la velocidad de ultrasonidos se refiere. Además, en todos los materiales se constatan valores medios finales inferiores a los iniciales (transcurridos 15 meses tras la aplicación), por lo que los tratamientos no solo no resultan efectivos a medio y largo plazo, sino que con el paso del tiempo disminuye la cohesión interna del material.

Los ensayos realizados *in situ* ofrecen resultados más heterogéneos que en laboratorio⁶⁷, con valores de desviación estándar muy elevados. Por ello, estos resultados son menos representativos que los anteriores y su evaluación debe interpretarse con moderación y teniendo en cuenta esta limitación. Si bien es cierto que la distribución de los valores tiende a uniformizarse tras la aplicación de los tratamientos en todos los materiales, y que la desviación estándar va disminuyendo a medida que pasa el tiempo.

⁶⁷ Solo serán comparables los resultados obtenidos mediante método indirecto, ya que *in situ* no se han realizado medidas en modo directo.

Otro factor a tener en cuenta es la multitud de variables que pueden afectar a la toma de medidas de la velocidad de propagación de ultrasonidos, expuestas en el punto 7.10, por lo que habría que analizar si alguna de ellas ha podido influenciar en los resultados obtenidos.

Las diferencias en las condiciones climáticas de los diferentes bloques de medición determinará en gran medida las diferencias observadas, como discutiremos más adelante, si bien es preciso mencionar que las medidas PRE-T se realizan en enero de 2014, en el periodo de más precipitaciones, registrándose valores de humedad elevados. Esto condicionará de forma determinante el análisis comparativo con los bloques POST-T.

Mármol blanco:

Los efectos derivados de la aplicación de los tratamientos sobre las cornisas de mármol blanco del frente escénico (Anexo XI.II.B: Tabla 11.103) difieren enormemente de aquellos registrados en laboratorio. No hay apenas cambios, con ningún tratamiento, en el primer bloque de medidas, POST-T(I). En cambio, los bloques POST-T(II) y POST-T(III) presentan valores de Vp medios muy por debajo de los iniciales (Figura 11.284).

Fig. 11.284: Gráfico representativo de la variación de la velocidad de propagación de las ondas P (m/s) medida en modo indirecto en las diferentes áreas tratadas con Estel® 1000 (S), Tegosivín® (H), Estel® 1000+Tegosivín® (SH) y UCAT-10P® (N) de las cornisas de mármol blanco T4 y T8.

La comparativa entre los valores medios de Vp registrados *in situ* con anterioridad a la aplicación de los tratamientos (PRE-T) –4537m/s (± 1554)–, y aquellos realizados en modo indirecto sobre las caras externas de las probetas analizadas en laboratorio –2904m/s (± 817)– indican un estado de conservación notablemente mejor de los primeros frente a los segundos, lo que puede ayudar a explicar la escasa efectividad de los tratamientos consolidantes aplicados *in situ*. Si bien hay que tener en cuenta lo anteriormente citado en relación con el

contenido en humedad retenido en el material por acción de las lluvias, así como su elevada desviación estándar.

Mármol rosa:

Todos los tratamientos aplicados, a excepción del Tegosivin[®], causan un aumento inicial de la cohesión interna (Anexo XI.II.B: Tabla 11.104). El momento de mayor efectividad del tratamiento se produce tras 5 meses de su aplicación. Después se observa una drástica reducción de la velocidad de ultrasonidos, por debajo de los niveles PRE-T. También se registra una homogeneidad notablemente mayor en la distribución de los valores de Vp, como se puede observar en la evolución del gráfico, en el que los símbolos de cada tratamiento se reagrupan entorno a un rango no muy amplio entre los 2351m/s y los 2893m/s (Figura 11.285).

Fig. 11.285: Gráfico representativo de la variación de la velocidad de propagación de las ondas P (m/s) medida en modo indirecto en las diferentes áreas tratadas con Estel[®] 1000 (S), Tegosivin[®] (H), Estel[®] 1000+Tegosivin[®] (SH) y UCAT-10P[®] (N) de las placas de mármol rosa T5, T6 y T9.

El promedio de Vp PRE-T *in situ* es de 4202m/s (± 1400). Dada la elevada desviación estándar, y contando con cierto incremento a causa de la humedad del substrato, la diferencia entre valores *in situ* y laboratorio –3455m/s ($\pm 177^{68}$)– no difiere en exceso.

⁶⁸ Recordemos que las probetas de mármol rosa estudiadas en laboratorio han pasado por varios ciclos de ensayos de envejecimiento artificial acelerado.

Mármol gris:

El gráfico representativo de la variación de la VPU en las áreas tratadas de las placas de mármol gris (Figura 11.286), es muy parecido al del mármol rosa. Todos los tratamientos consolidantes provocan un aumento inicial de los valores de V_p , que luego desciende en POST-T(II), para finalmente remontar ligeramente en POST-T(III) (Anexo XI.II.B: Tabla 11.105). Las áreas con doble tratamiento SH son las que mayor incremento registran en POST-T(I), un 57%, pero también son las únicas en las que el valor final está ligeramente por encima (un 6%) de los niveles PRE-T.

Fig. 11.286: Gráfico representativo de la variación de la velocidad de propagación de las ondas P (m/s) medida en modo indirecto en las diferentes áreas tratadas con Estel® 1000 (S), Tegosivin® (H), Estel® 1000+ Tegosivin® (SH) y UCAT-10P® (N) de las placas de mármol gris T3 y T10.

A la hora de valorar la diferencia entre los resultados obtenidos *in situ* –4488m/s (± 1713)– y aquellos obtenidos en laboratorio –3255m/s (± 252)– se da la misma casuística expresada para el mármol rosa.

Granito:

Las medidas realizadas *in situ*, al igual que en el laboratorio, muestran un tenue efecto de los tratamientos aplicados sobre los sillares de granito en la velocidad de propagación de los ultrasonidos (Anexo XI.II.B: Tabla 11.106). La heterogeneidad inicial del material granítico es considerablemente mayor que la del mármol. Los resultados observados en el bloque POST-T(III) presentan medias en un rango muy amplio (desde 843m/s hasta 1780m/s), lo que indica una evolución muy distinta de las áreas tratadas, influenciada a su vez por dicha heterogeneidad mineralógica.

Las áreas tratadas con tratamientos consolidantes siguen una evolución parecida, con un leve incremento inicial que va desde el 2 al 29% (en orden creciente N>S>SH). Aunque solo el doble tratamiento SH mantiene valores finales por encima de los iniciales (PRE-T), la elevadísima desviación estándar del promedio de POST-T(III) hace que este sea un valor poco definitorio.

Las áreas H, tratadas sólo con hidrofugante, registran un aumento de Vp del 27% inicialmente, para luego caer hasta decrecer un -52% (Figura 11.287). No existen grandes diferencias entre los valores Vp del granito PRE-T *in situ* –1689m/s (± 706)–, y el de las probetas estudiadas en laboratorio –1300m/s (± 460)–.

Fig. 11.287: Gráfico representativo de la variación de la velocidad de propagación de las ondas P (m/s) medida en modo indirecto en las diferentes áreas tratadas con Estel® 1000 (S), Tegosivín® (H), Estel® 1000+ Tegosivín® (SH) y UCAT-10P® (N) de los sillares de granito T1 y T2.

Teatro-AT

En las zonas intervenidas en 1996 las áreas más degradadas, en las que se aplicó el doble tratamiento SH, muestran valores de Vp menores que las áreas en las que solo se aplicó el producto hidrofugante, que cuentan con mayor cohesión interna (Anexo XI.II.B: Tabla 11.107) (Figura 11.288). Como ya se ha mencionado para otras técnicas, esta comparación no permite evaluar los efectos del tratamiento, sino solo constatar el peor estado de conservación de unas zonas sobre otras, lo que motivó la aplicación del tratamiento consolidante solo puntualmente. Sin embargo, los valores promedio son, en general, bastante elevados, lo que indica una elevada cohesión interna general del material.

Fig. 11.288: Gráfico representativo de la variación de la velocidad de propagación de las ondas P (m/s) medida en modo indirecto en las cornisas de mármol blanco tratadas en 1996 con Tegosivín® (H) y Estel® 1000+ Tegosivín® (SH).

Casa Basílica-NT

Los diferentes paneles de pintura mural analizados presentan resultados muy diversos, como la casuística que le rodea, y por lo tanto son analizados por separado. En el área T11, correspondiente al muro d del *Tablinum* de la Casa Basílica, ninguno de los tratamientos consolidantes aplicados (S y PB72) tiene un efecto destacable en la mejora de la cohesión interna (Anexo XI.II.B: Tabla 11.108). El silicato de etilo no solo no tiene efecto consolidante, a diferencia de lo visto en el fragmento MCM23, si no que se registra una reducción paulatina y progresiva del valor de Vp, hasta un -41% final. La resina acrílica tiene un efecto consolidante inicial en el que aumenta la velocidad de Vp en un 28% en POST-T(I), pero con el paso del tiempo decrece progresivamente (-2% en POST-T(II), -27% en POST-T(III)) (Figura 11.289).

Fig. 11.289: Gráfico representativo de la variación de la velocidad de propagación de las ondas P (m/s) medida en modo indirecto en las diferentes áreas tratadas con Estel® 1000 (S) y Paraloid® B72 (PB72), de la zona T11 de pintura mural.

Casa del Mitreo-NT

En la Casa del Mitreo los resultados siguen la tendencia contraria a la del área T11 (Anexo XI.II.B: Tabla 11.109). El silicato de etilo genera un efecto inicial de incremento de la cohesión interna, y posteriormente decrece de forma significativa hasta alcanzar un -41%. Las áreas tratadas con PB72 sufren un descenso de la velocidad V_p desde el primer bloque de medidas POST-T(I), algo más acusado en el área T13 (habitación de las pinturas) (Figura 11.290). Estas zonas se encuentran en un estado de conservación significativamente mejor que el del área T11, como se puede apreciar al comparar los promedios PRE-T de todas ellas.

Fig. 11.290: Gráfico representativo de la variación de la velocidad de propagación de las ondas P (m/s) medida en modo indirecto en las diferentes áreas tratadas con Estel® 1000 (S) y Paraloid® B72 (PB72), de las zonas T12, T13 y T14 de pintura mural.

Casa del Mitreo-AT

Las áreas intervenidas en 2002 analizadas se localizan en el Sector D, habitación 13, muros a⁶⁹, b y d (Anexo XI.II.B: Tabla 11.110). Los resultados en este caso verifican la efectividad del tratamiento, mostrando un mayor nivel de cohesión interna, con un incremento del 22% en la velocidad de propagación de ultrasonidos en las zonas tratadas (Figura 11.291).

⁶⁹ Ver Anexo II.b

Fig. 11.291: Gráfico representativo de la comparativa de la velocidad de propagación de las ondas P (m/s) medida en modo indirecto entra las diferentes áreas de pintura mural sin tratamiento (ST) y tratadas con Paraloid® B72 (PB72), de las zonas D13a, D13b y D13d en la Casa del Mitreo.

11.5 DENSIDAD Y COMPACIDAD

LABORATORIO

Teatro-NT

Los parámetros de densidad, real y aparente, y compacidad de los materiales se obtienen a partir de los ensayos de saturación de agua al vacío, que requieren la toma de muestras y, por lo tanto, solo se han realizado en laboratorio y sobre las muestras de piedra natural.

Los resultados de este ensayo se encuentran en las Tablas 11.111-11.114 del Anexo XI.II.C, si bien en este punto sólo se analizarán los datos de densidad y compacidad, e indirectamente la porosidad, por su implicación en la caracterización y evaluación de cambios en las propiedades físico-mecánicas de los materiales.

Las variaciones en los parámetros de densidad y compacidad son, en general, insignificantes en el caso del mármol, del orden de pocas centésimas, y mínimos en el del granito.

Adicionalmente, se ha calculado la variación en el peso por unidad de superficie ($\Delta g/cm^2$) y el coeficiente de variación en % para cada una de las probetas analizadas, mostrando también cambios imperceptibles. El valor $\Delta g/cm^2$ nos permite hacernos una idea de cuál es el consumo del producto en cada uno de los materiales analizados, de forma general. Estos resultados se adjuntan en la Tabla 11.115 del Anexo XI.II.C.

Mármol blanco:

Las probetas de mármol blanco presentan valores de densidad elevados (Tabla 11.111).

Existe una relación directa entre la densidad y compacidad y los valores de VPU, sin embargo el análisis comparativo entre los ensayos PRE-T y POST-T presenta ciertas diferencias. Los valores de d_r y d_a sólo aumentan, muy levemente, en POST-T(I) en las probetas tratadas con silicato de etilo (S), mientras que tanto los valores finales (POST-T(II)) como el resto de materiales muestran cambios inapreciables (Figura 11.292).

Fig. 11.292: Gráfico representativo de la variación de los parámetros de densidad real (dr) y aparente (da) en las probetas de mármol blanco (MTM27, 29 y 30) derivada de la aplicación de Estel[®]1000 (S), Tegosivin[®] (H), Estel[®]1000+Tegosivin[®] (SH) y UCAT-10P[®] (N), bloques PRE-T (PRE), POST-T(I) (P(I)) y POST-T(II) (P(II)).

Fig. 11.293: Gráfico representativo de la variación de los parámetros de compacidad (C) en las probetas de mármol blanco (MTM27, 29 y 30) derivada de la aplicación de Estel[®]1000 (S), Tegosivin[®] (H), Estel[®]1000+Tegosivin[®] (SH) y UCAT-10P[®] (N), bloques PRE-T (PRE), POST-T(I) (P(I)) y POST-T(II) (P(II)).

La variación en los valores de compacidad no es representativa de cambio, al no suponer ninguna alteración en las propiedades de resistencia mecánica del mármol blanco (Figura 11.293).

En lo relativo al peso, en ningún caso las variaciones superan la centésima, considerándose despreciables (Tabla 11.5.1).

MÁRMOL BLANCO		
Promedio Δ g/cm ²		
S	0,00	±0,01
H	0,02	±0,02
SH	0,01	±0,00
N	0,01	±0,01

Tabla 11.5.1: Valores medios de la variación del peso por unidad de superficie en las probetas de mármol blanco (MTM27, 29, 30).

Mármol rosa:

La variación de los valores de densidad y compacidad en el mármol rosa es inexistente (Anexo XI.II.C: Tabla 11.112), dada su mínima porosidad y gran resistencia mecánica, confirmada por el elevado nivel de compacidad que, además, goza de gran uniformidad en todas las probetas estudiadas (Figuras 11.294 y 11.295).

Fig. 11.294: Gráfico representativo de la variación de los parámetros de densidad real (dr) y aparente (da) en las probetas de mármol rosa (MTM18) derivada de la aplicación de Estel® 1000 (S), Tegosivin® (H), Estel® 1000+Tegosivin® (SH) y UCAT-10P® (N), bloques PRE-T y POST-T.

Fig. 11.295: Gráfico representativo de la variación de los parámetros de compacidad (C) en las probetas de mármol rosa (MTM18) derivada de la aplicación de Estel® 1000 (S), Tegosivin® (H), Estel® 1000+Tegosivin® (SH) y UCAT-10P® (N), bloques PRE-T y POST-T.

La variación en el peso de las probetas de mármol rosa es insignificante, incluso tras los e.e.a y posterior tratamiento, lo que indica la casi nula alterabilidad de la roca.

Mármol gris:

Las propiedades mecánicas, asociadas a los valores de densidad y compacidad, son también notables en el caso del mármol gris (Tabla 11.113). Aunque la variación POST-T es inapreciable se puede observar una tendencia de cambio decreciente en la probeta tratada con Estel® 1000 (Figuras 11.296 y 11.297).

Fig. 11.296: Gráfico representativo de la variación de los parámetros de densidad real (dr) y aparente (da) en las probetas de mármol gris (MTM4) derivada de la aplicación de Estel® 1000 (S), Tegosivin® (H), Estel® 1000+Tegosivin® (SH) y UCAT-10P® (N), bloques PRE-T y POST-T.

Fig. 11.297: Gráfico representativo de la variación de los parámetros de compacidad (C) en las probetas de mármol gris (MTM4) derivada de la aplicación de Estel® 1000 (S), Tegosivin® (H), Estel® 1000+Tegosivin® (SH) y UCAT-10P® (N), bloques PRE-T y POST-T.

El mármol gris es el que mayor pérdida de peso registra con respecto al peso medido al inicio del estudio, con anterioridad a los e.e.a.a, siendo aun así, un cambio insignificante. En orden creciente: N ($-0,04 \text{ g/cm}^2$) > SH ($-0,08 \text{ g/cm}^2$) > S ($-0,012 \text{ g/cm}^2$) > H ($-0,012 \text{ g/cm}^2$). Aunque no son representativas de la ganancia de peso tras la aplicación de los tratamientos, al no contar con medidas post-e.e.a.a, si nos permite deducir que las tratadas con SH y N tienden a recuperar valores PRE-T con mayor efectividad que S y H.

Granito:

El granito presenta, por un lado mayor heterogeneidad de valores de densidad y compacidad, por otro, mayores variaciones POST-T de ambos parámetros (Anexo XI.II.C: Tabla 11.114). Esto es debido a la mayor disgregación granular, en algunos casos con grietas amplias (como es el caso de la probeta MTG16-1). La relación dr/da es claramente más amplia que en los mármoles (Figura 11.298).

El índice de compacidad, aun presentando un aumento general, a excepción del tratamiento UCAT-10P[®], sigue suponiendo un cambio poco representativo (Figura 11.299).

Fig. 11.298: Gráfico representativo de la variación de los parámetros de densidad real (dr) y aparente (da) en las probetas de granito (MTG16) derivada de la aplicación de Estel[®] 1000 (S), Tegosivin[®] (H), Estel[®] 1000+Tegosivin[®] (SH) y UCAT-10P[®] (N), bloques PRE-T (PRE), POST-T(I) (P(I)) y POST-T(II) (P(II)).

Fig. 11.299: Gráfico representativo de la variación de los parámetros de compacidad (C) en las probetas de granito (MTG16) derivada de la aplicación de Estel[®] 1000 (S), Tegosivin[®] (H), Estel[®] 1000+Tegosivin[®] (SH) y UCAT-10P[®] (N), bloques PRE-T (PRE), POST-T(I) (P(I)) y POST-T(II) (P(II)).

Dada la mayor porosidad del granito las variaciones en el peso de las probetas son ligeramente mayores que en el mármol, aunque los promedios no alcanzan el orden de las décimas en ningún caso (Tabla 11.5.2).

GRANITO		
<i>Promedio Δ g/cm²</i>		
S	0,02	$\pm 0,03$
H	0,05	$\pm 0,01$
SH	0,09	$\pm 0,01$
N	0,05	$\pm 0,01$

Tabla 11.5.2: Valores medios de la variación del peso por unidad de superficie en las probetas de mármol blanco (MTG16).

11.6 RESISTENCIA A COMPRESIÓN UNIAxIAL (RCU)

LABORATORIO

Los resultados de resistencia a compresión uniaxial se han obtenido a partir de la ecuación formulada por Aoki y Matsukura (Aoki y Matsukura, 2008) presentada en el punto 7.9, y que incluye entre las variables los valores de dureza superficial y porosidad. Aunque es una técnica no destructiva requiere la toma de muestras para los ensayos de saturación al vacío que permiten obtener los valores de porosidad abierta, por lo que los resultados aquí presentados se centran únicamente en las probetas de mármol y granito analizadas en laboratorio. Los resultados, presentados por tratamientos y material, se encuentran en la Tabla 11.116 del Anexo XI.II.D.

Teatro-NT

Mármol blanco:

Todos los tratamientos, a excepción de H, tienden a favorecer el incremento, aunque de forma intrascendente, de la resistencia a compresión uniaxial (Figura 11.300). Este aumento es más notable, y progresivo, en las probetas con doble tratamiento (SH), así como en aquellas tratadas con UCAT-10P[®], con un aumento final de 10,4% en ambos casos. En cambio, el Estel[®]1000, aunque provoca también el aumento de RCU, es inapreciable, con un 0,9% de incremento en POST-T(II). El valor medio PRE-T del mármol blanco es de 63,2(±2,8) MPa.

Fig. 11.300: Valores de resistencia a compresión uniaxial (MPa) de las probetas de mármol blanco (MTM27, 29 y 30)

Mármol rosa:

Los valores de resistencia a compresión del mármol rosa son los más altos de todos los materiales analizados, con una media de $91,3(\pm 1,7)$ MPa. Valores tan elevados confirman la ineficacia de los ensayos de envejecimiento artificial, que apenas han causado daño mecánico en las probetas. Además, presentan un incremento de RCU en todos los tratamientos con respecto a las medidas PRE-T (antes de los e.e.a.), aunque es un incremento mínimo dado su buen estado de conservación (Figura 11.301), siendo más notable en las probetas tratadas con UCAT-10P[®], con un aumento de 11,8%.

Fig. 11.301: Valores de resistencia a compresión uniaxial (MPa) de las probetas de mármol rosa (MTM18).

Mármol gris:

En el mármol gris se produce una disminución de los valores de RCU con respecto a los PRE-T (con una media de $76,25 \pm 0,5$ MPa), pero es debido al deterioro causado por los e.e.a., que sí han provocado un deterioro apreciable. Si observamos los resultados de dureza superficial para este material, comprobamos que los valores POST-T muestran un incremento entre POST-(I) y POST-T(II), indicando un efecto positivo de los tratamientos consolidantes. Aquí, sin embargo, solo contamos con los valores inicial y final, al no haber realizado ensayos de saturación al vacío en una fase intermedia, y no contar por tanto con datos de porosidad para la ecuación. En este sentido, y según los resultados de RCU, parece que los tratamientos que mejor evolucionan hacia la consolidación del material degradado son el doble tratamiento

SH y el nanoproducto UCAT-10P[®], con los valores más cercanos a los valores PRE-T, y pre-e.e.a.a. En el caso de SH incluso sobrepasa los valores iniciales en un 1,6% (Figura 11.302).

Fig. 11.302: Valores de resistencia a compresión uniaxial (MPa) de las probetas de mármol gris (MTM4).

Granito:

El valor medio PRE-T para el granito es de 55,1(±3,2) MPa, el más bajo de todos los materiales. Es el material más favorecido por la aplicación de los tratamientos, aumentando la resistencia a compresión en todos los casos, y en especial en las probetas con Tegosivin[®], tanto H como SH, con un incremento final de 34,2% y 48,8%, respectivamente. Le sigue el Estel[®]1000 con un incremento máximo de 17,2% en POST-T(I), y, por último, de UCAT10-P[®], que aumenta 4,5% en el mismo bloque de medidas.

Un dato destacable es que los tratamientos consolidantes con base silicato de etilo, S y N, no muestran apenas progresión, se da de forma poco significativa un aumento inicial y posterior descenso. En cambio, las probetas H y SH muestran una progresión ascendente continua, algo más importante en SH (Figura 11.303).

Fig. 11.303: Valores de resistencia a compresión uniaxial (MPa) de la probetas de granito (MTG16)

II. DISCUSIÓN

La influencia de las propiedades físico-mecánicas en la durabilidad y alterabilidad de los materiales pétreos que conforman el patrimonio cultural es sin duda transcendental, más aún cuando se trata de materiales constructivos, ya que determinan su resistencia mecánica (Maravelaki-Kalaitzaki *et al.*, 2006; Benavente, 2006; Esbert *et al.*, 2008; Fort, 2008; Calia *et al.*, 2015). El deterioro del material pétreo se asocia a una pérdida de resistencia mecánica, representada generalmente por un aumento de la porosidad que implica una disminución la compacidad, así como una ralentización de la velocidad de propagación de los ultrasonidos. Por otro lado, la disgregación granular de la superficie se manifiesta con un menor nivel de dureza superficial.

Teóricamente, los productos consolidantes tratan de actuar precisamente sobre estos factores, mejorando las características físico-mecánicas de los materiales y aumentando el valor de dichos parámetros en superficie. Complementariamente, los tratamientos protectores, tratarán de evitar el avance de dicho deterioro, cuando la fuente principal es la humedad, pero no tienen, generalmente, funciones consolidantes.

Los resultados descritos nos permiten realizar una valoración del estado de deterioro de los materiales. Si tomamos como referencia los rangos de valores ideales máximo y mínimo de VPU (Figura 11.304) los mármoles gris (3566 ± 317 m/s) y rosa (5149 ± 432 m/s) se encuentran en la media para una roca sana (en base a los valores del promedio total PRE-T en modo directo), mientras la media del mármol blanco (3398 ± 1052 m/s) estaría ligeramente por debajo de los valores mínimos. La escasa diferencia de valores promedio entre las caras externas y las internas puede ser indicativo de un nivel de disgregación superficial no muy elevado, o también es posible que las ondas P alcancen, en modo indirecto, capas más profundas, en mejor estado de cohesión granular que las superficiales.

El granito (1777 ± 267 m/s), en cambio, presenta valores muy por debajo de los 3000 m/s, indicando un estado avanzado de descohesión granular. De igual forma, los mármoles tienen densidades elevadas, dentro de los rangos promedio definidos por Komar Kawatra (Kawatra, 1997) para este material, entre 2,6 y 2,8 g/cm³. En el caso del granito, los valores ideales son 2,7-2,8 g/cm³, siendo 2,6 g/cm³ la densidad aparente mínima recomendable (Benavente, 2006). El valor medio PRE-T de *da* de los granitos del Teatro es de 2,6 g/cm³, en el límite de lo recomendado.

Roca	Vpmn m/s	Vpmx m/s
Granito	3000	5000
Basalto	4500	6500
Arenisca	1400	4000
Caliza	2500	6000
Mármol	3500	6000
Cuarcita	5000	6500
Pizarra	3500	5500

Fig. 11.304: Rangos de Vp máximo (mx) y mínimo (mn) para diferentes rocas (Fuente: Fort, 2008).

Los valores de RCU obtenidos por M^a Isabel Mota López en su tesis doctoral⁷⁰ para los granitos procedentes del frente escénico están comprendidos entre 50,06 MPa y 88,56 MPa, siendo $64,15 \pm 10,8$ MPa el valor medio. En el caso del mármol, Mota obtiene valores muy superiores a los obtenidos en este trabajo, de 92,75 MPa y 124,41 MPa, pero basado en dos únicas muestras procedentes del acceso a la escena, no del frente escénico (Mota López, 2015, p.164). En el caso del granito la media de nuestras probetas está en el rango general de medidas obtenido por Mota, lo que demuestra la validez de la fórmula de Aoki y Matsukura (2008).

En términos generales, y en lo que respecta a la evaluación de los tratamientos aplicados en el bloque NT, los efectos en las propiedades físico-mecánicas de los materiales analizados son poco significativos en la mayoría de los casos. Para determinar el grado de efectividad de los tratamientos los resultados deben ser interpretados de forma interrelacionada y obtener así conclusiones representativas. Con el fin de vislumbrar las tendencias generales se han calculado, e integrado, los promedios totales por tratamiento de Ds, VPU y RCU para mármol y granito analizados en laboratorio⁷¹ (Tablas 11.b.1 y 11.b.2):

- En la Figura 11.305 se puede apreciar gráficamente la gran dispersión de los resultados promedio obtenidos para todo el mármol analizado (blanco, rosa y gris). La mejora de las propiedades físico-mecánicas es netamente evidente y significativa únicamente en los casos en los que se ha aplicado el doble tratamiento Estel[®]1000+Tegosivin[®] (SH) y el nanoproducto experimental con propiedades consolidantes e hidrofugantes UCAT-10P[®] (N).

⁷⁰ Mediante ensayos de resistencia a compresión uniaxial tradicionales.

⁷¹ No es posible realizar esta integración de datos para el bloque *in situ* ya que solo contamos con resultados de VPU en modo indirecto, y los ensayos de saturación de agua al vacío (para el cálculo de RCU) solo se han realizado sobre las probetas en laboratorio.

MÁRMOL (BLANCO, ROSA Y GRIS)				
Tratamiento		Ds (HLD)	VPU ⁷² (m/s)	RCU (MPa)
S	PRE-T	490	3645	75,66
	POST-T(I)	494	4487	74,86
	POST-T(II)	507	4015	74,84
H	PRE-T	504	3777	76,75
	POST-T(I)	458	4699	75,85
	POST-T(II)	507	4660	77,06
SH	PRE-T	513	3842	77,76
	POST-T(I)	517	4753	80,27
	POST-T(II)	546	4898	82,01
N	PRE-T	516	3821	77,53
	POST-T(I)	482	4685	79,23
	POST-T(II)	543	4789	82,18

Tabla 11.b.1: Valores medios PRE-T, POST-T(I) y POST-T(II) de Ds, VPU y RCU del total de medidas realizadas sobre mármol blanco, rosa y gris.

Fig. 11.305: Gráfico 3D representativo de los valores medios PRE-T, POST-T(I) y POST-T(II) de Ds, VPU y RCU del total de medidas realizadas sobre las probetas de mármol blanco, rosa y gris. La esfera gris de mayor tamaño (señalada en el gráfico con una flecha) representa el valor promedio total PRE-T de los tres parámetros medidos, y sirve como punto de referencia para comprender las variaciones de las medidas POST-T.

- El gráfico de la Figura 11.306 representa con nitidez una clara tendencia al alza de las propiedades físico-mecánicas del granito tras la aplicación de los tratamientos. Solo el doble tratamiento SH se desmarca de la nube principal, con un notable incremento de Ds, VPU y RCU, aunque este último muestra una variación menos importante con respecto al valor de referencia PRE-T.

⁷² Resultados del modo directo.

GRANITO				
Tratamiento		Ds (HLD)	VPU (m/s)	RCU (MPa)
S	PRE-T	442	1578	54,03
	POST-T(I)	493	1838	63,30
	POST-T(II)	479	1578	58,88
H	PRE-T	442	1901	50,99
	POST-T(I)	493	1894	66,94
	POST-T(II)	519	1787	68,44
SH	PRE-T	442	1906	57,16
	POST-T(I)	493	2948	85,10
	POST-T(II)	616	2833	85,04
N	PRE-T	451	1722	58,14
	POST-T(I)	458	1580	60,79
	POST-T(II)	474	1709	60,11

Tabla 11.b.2: Valores medios PRE-T, POST-T(I) y POST-T(II) de Ds, VPU y RCU del total de medidas realizadas sobre granito.

Fig. 11.306: Gráfico 3D representativo de los valores medios PRE-T, POST-T(I) y POST-T(II) de Ds, VPU y RCU del total de medidas realizadas sobre las probetas de granito. La esfera gris de mayor tamaño (señalada en el gráfico) representa el valor promedio total PRE-T de los tres parámetros medidos, y punto de referencia para comprender las variaciones de las medidas POST-T.

En ambos casos la aplicación del hidrofugante favorece el efecto consolidante del Estel[®]1000: por un lado evita la rápida volatilización del disolvente aumentando el efecto en la dureza, cohesión interna y compacidad, por otro, protege la capa consolidada de los agentes degradantes, principalmente del agua (Iñigo *et al.*, 2001).

Es evidente que las probetas tratadas con hidrofugante son las que mayores variaciones presentan con respecto a las medidas PRE-T, sin embargo esto no es estrictamente sinónimo de mayor efectividad en el aumento de las propiedades mecánicas. La aplicación de estos

tratamientos induce a una variación de las medidas POST-T al generar una barrera superficial exterior con cuerpo y propiedades propias que, aparentemente, transforma las propiedades del material. Sin embargo, estas variaciones son fruto de la transformación que tiene lugar a nivel superficial y no pueden ser extrapoladas al volumen interno del material, al igual que ocurre con el tratamiento consolidante. Esto hace necesaria una correcta interpretación de los resultados que, de otra manera, podrían inducir a error. Lo mismo ocurre con la transformación de propiedades de volumen, como densidad, compacidad y RCU, las variaciones de estos parámetros son en cierto modo ficticias, al reflejar cambios que tienen lugar en la superficie y que afectan a la medición de dichos parámetros.

En relación con lo anterior, el análisis aislado de los resultados puede no ser adecuado a la hora de valorar la efectividad general de los tratamientos, y en particular la efectividad consolidante, fundamental en este bloque. El aumento de la dureza superficial, por ejemplo, no significa necesariamente que el tratamiento sea el más efectivo, debiendo tener en cuenta otras variables, como el grosor de la capa deteriorada, la profundidad alcanzada por el tratamiento o cómo se ha formado la capa consolidada (factores analizados en el punto 10). Existe el riesgo de que el consolidante forme una costra endurecida en la epidermis del material, resultando finalmente más perjudicial que beneficioso al existir un interfaz con diferentes propiedades entre el sustrato y la superficie (Booth, Viles y Fletcher, 2012). En este sentido, y a la vista de los resultados obtenidos hasta aquí, se dan varios factores que nos llevan a deducir que no existe dicho riesgo. Por un lado, la penetración de los distintos tratamientos es muy escasa (especialmente en el caso del mármol), quedando en superficie. En los casos en que interviene el Estel®1000, el craquelado que tiene lugar durante el proceso de polimerización muestra la debilidad mecánica del mismo. El Tegosivin® no tiene capacidad de penetración por su elevado peso molecular y viscosidad. El producto UCAT-10P®, en sentido contrario, dado el tamaño de las nanopartículas y la buena distribución demostrada mediante SEM (Figura 10.15), es el que menos varía las propiedades físico-mecánicas superficiales del material. Sin embargo, para valorarlo adecuadamente sería necesario hacer un seguimiento a largo plazo.

Resulta también interesante analizar algunos detalles e irregularidades que nos permiten entender mejor cuáles son las particularidades implicadas en la efectividad de los tratamientos aplicados sobre mármol y granito:

- ✓ Existen diferencias entre los materiales, siendo algo más notables los efectos en mármol blanco y granito, que cómo hemos analizado al inicio de este punto, son los materiales pétreos naturales con mayor grado de deterioro. Estos materiales se encuentran más

disgregados y son más porosos que el mármol rosa y gris, acusando en mayor grado el efecto consolidante y protector de los tratamientos. El tipo de disgregación, en cambio, es distinto, mientras en el mármol se acusa exclusivamente en la superficie expuesta, el granito sufre disgregación fisural y discontinuidades a mayor profundidad, causando un aumento de la porosidad intergranular.

- ✓ En relación con lo anterior, a la hora de valorar los efectos de los tratamientos sobre los mármoles rosa y gris es preciso tener en cuenta la posible existencia de sales residuales, procedentes de los ensayos de envejecimiento artificial acelerado, que interfieran con la acción de los tratamientos. La aplicación de productos hidrofugantes sobre materiales con un elevado contenido en sales supone un riesgo considerable, pudiendo provocar descamación y desplazación (Wendler *et al.*, 2008) ya que opone resistencia a la penetración del producto (Van Hees y Brocken, 2004), y se acumula en la superficie formando una costra endurecida. Esto podría ayudar a explicar las diferencias entre el mármol rosa y gris. El mármol rosa, caracterizado por su elevada compacidad, baja porosidad y buen estado de conservación, apenas ha retenido sales en el interior del sistema poroso, afectando solo a la superficie, por lo que la desalación fue eficaz. El mármol gris, en cambio, era más poroso inicialmente, aumentando con los e.e.a.a, y se encontraba más disgregado que el rosa. La mayor retención de sales en su interior ha podido provocar el encapsulamiento de las sales en la capa inmediatamente inferior a la superficie tratada, cristalizando y provocando más disgregación. La aparición de un velo blanquecino en la superficie de las probetas MTM4 tratadas con Tegosivin[®], como evidencian los resultados de espectrofotometría, refuerzan esta hipótesis (Figuras 11.108-11.115). Esto explica, en parte: 1/ la reducción de valores de dureza superficial (progresiva en el caso de H), mientras en el mármol rosa aumenta tras el tratamiento; 2/ el menor aumento, o disminución, de la VPU; 3/ la menor densidad y compacidad con respecto a MTM18; y 4/ la disminución de la resistencia mecánica en base a los resultados de RCU, mientras que el mármol rosa sobrepasa valores iniciales tras los tratamientos. La probabilidad de que esto afecte a los materiales intervenidos *in situ* es sin duda elevada, sobre todo aquellos en contacto directo con el suelo, como es el mármol rosa en el zócalo del frente escénico. Para confirmar este supuesto *in situ* haría falta un seguimiento a largo plazo, siendo insuficiente el lapso temporal empleado en este proyecto. Este sería un punto interesante sobre el que profundizar en estudios futuros.
- ✓ En el caso del granito, las probetas que mayor incremento de RCU presentan son las tratadas con Tegosivin[®], que teóricamente no tiene ningún efecto consolidante, solo

protector. En este caso el incremento está íntimamente relacionado con la reducción de la porosidad superficial, manifestándose ésta como la mayor debilidad en lo relativo a las características físico-mecánicas del granito. En cambio, en el mármol (blanco, rosa y gris), el incremento de RCU, aunque menor, está más relacionado con el aumento de la dureza superficial, lo que indirectamente confirma que el punto más frágil es la disgregación granular que tiene lugar en las superficies alteradas, y que no afecta apenas al núcleo. Esto último explica, a su vez, las diferencias entre los resultados de VPU en modo indirecto y directo, que en el caso del mármol rosa es especialmente evidente.

- ✓ Existen ciertas diferencias remarcables entre los resultados de Ds y VPU obtenidos en laboratorio. La comparativa de los resultados no permite afirmar que exista relación directa entre la variación de la dureza y la velocidad de ondas P, es decir, un aumento de la dureza superficial no implica necesariamente un aumento de la cohesión interna del material. Si bien las similitudes aumentan cuando se acota el análisis a las caras externas y la técnica VPU en modo indirecto. Por otro lado, mientras en las probetas de mármol el mayor efecto endurecedor se da transcurrido el máximo lapso temporal, es decir, en el bloque POST-T(II), los resultados de ultrasonidos indican que el máximo nivel de cohesión interna se da en el bloque POST-T(I) y pierde efectividad con el paso del tiempo. No ocurre lo mismo con el granito y pintura mural, donde sí se registran resultados análogos entre Ds y VPU. De igual manera, los resultados obtenidos *in situ* son más uniformes que los obtenidos en laboratorio. A la hora de valorar los efectos del tratamiento protector Tegosivin®, en lo que se refiere a la dureza está claro que dicho tratamiento no aporta dureza superficial al material (probablemente porque la dureza de la resina es baja, no es un material cristalino). Sin embargo, las medidas de VPU sí muestran resultados que indican una mayor cohesión interna del material, al igual que aumenta la compacidad de mármol blanco y granito, resultados ciertamente paradójicos. Puede ser porque la velocidad aumenta cuando el poro pasa a estar relleno por producto, a nivel superficial. Existen, sin embargo, en ciertos puntos, algunos resultados contradictorios y poco coherentes, lo que dificulta una clara interpretación.
- ✓ En relación con las diferencias entre métodos directo e indirecto, algunos autores apuntan que la precisión de las medidas tomadas en modo indirecto y en las que la distancia entre transductores es corta, el margen de error aumenta considerablemente (Sutan y Meganathan, 2003; Savaliya *et al.*, 2014). Esto explicaría algunos resultados poco coherentes relativos a un mismo material, como en el caso del mármol blanco analizado en laboratorio, y a los resultados expresados por los distintos métodos, directo o

indirecto. Además, los elevados valores de anisotropía de los materiales analizados también explican las diferencias entre caras externas e internas.

- La relación entre densidad y compacidad está directamente relacionada con la porosidad, determinando todo ello su resistencia mecánica (Benavente, 2006; Fort, 2008). Como norma general, el deterioro de la roca viene asociado a un aumento de la porosidad y a un descenso de la densidad aparente, además de a una disminución de la velocidad de propagación de los ultrasonidos. Según esto existe una relación directamente proporcional entre densidad, compacidad y VPU, que sin embargo, no se cumple en los materiales aquí analizados. Se puede afirmar, como máximo, que en la mayoría de los casos se da una disminución de la porosidad y un aumento la velocidad de Vp (Figuras 11.307-11.310). Sin embargo, el efecto del Estel[®]1000 muestra, en los casos del mármol blanco, gris y granito, una tendencia distinta, aumentando la porosidad mientras aumenta también el valor de Vp. Por el contrario, los tratamientos que incluyen Tegosivin[®] (H y SH) presentan resultados que indican un mejor comportamiento consolidante, algo que, como ya hemos mencionado, es también contradictorio por la inexistencia de dicha función consolidante.

Fig. 11.307: Relación entre la porosidad abierta (Po) y compacidad (C) con la VPU en base a los promedios PRE-T, POST-T(I) y POST-T(II) obtenidos para el mármol blanco (MTM27, 29 y30).

Fig. 11.308: Relación entre la porosidad abierta (Po) y compacidad (C) con la VPU en base a los promedios PRE-T, POST-T(I) y POST-T(II) obtenidos para el mármol rosa (MTM18).

Fig. 11.309: Relación entre la porosidad abierta (Po) y compacidad (C) con la VPU en base a los promedios PRE-T, POST-T(I) y POST-T(II) obtenidos para el mármol gris (MTM4).

Fig. 11.310: Relación entre la porosidad abierta (Po) y compacidad (C) con la VPU en base a los promedios PRE-T, POST-T(I) y POST-T(II) obtenidos para el granito (MTG16).

- ✓ Parece lógico pensar que la rugosidad puede influir en los resultados de dureza superficial, un tema ya discutido por Verwaal y Mulder (*Op. Cit.*, 1993). Sin embargo, y coincidiendo con las conclusiones de los citados autores, del análisis comparativo de los

resultados no se desprende una relación directa entre rugosidad y dureza superficiales. La evolución de cada parámetro tras la aplicación de los tratamientos no sigue una trayectoria correlativa.

- ✓ La reducción de la anisotropía en el mármol tras la aplicación de los tratamientos implica cambios en las propiedades de los materiales. Por un lado la elevada anisotropía inicial del mármol blanco indica la existencia de una orientación textural preferencial de los planos, lo que a su vez supone una absorción preferencial tanto de la humedad capilar como de los productos aplicados, cuyas consecuencias son poco conocidas. Además, este dato deberá tenerse en cuenta a la hora de reintegrar material marmóreo en el frente de escena.

Si contrastamos los resultados obtenidos con otros estudios similares encontramos notables concordancias, pero también diferencias. En ambos casos el análisis comparativo nos ayuda a entender mejor el comportamiento de los tratamientos y algunos de los interrogantes mencionados.

Estudios realizados en la Universidad de Goteburgo (Myrin y Malaga, 2008) muestran resultados análogos para las mediciones de VPU comparando entre análisis *in situ* y en laboratorio. Aunque el material analizado en dicho estudio es una arenisca, el tratamiento a base de silicato de etilo muestra un comportamiento similar al observado en este estudio para mármol y granito. Inicialmente aumenta la velocidad de las ondas P en todas las zonas tratadas, decreciendo posteriormente en mayor o menor medida (Figura 11.311).

Fig. 11.311: Resultados de las mediciones de VPU realizadas *in situ* para evaluar la eficacia del silicato de etilo sobre arenisca (Myrin y Malaga, 2008).

Según este estudio la máxima efectividad consolidante de los ensayos realizados *in situ* se daría durante el primer año, perdiendo efectividad posteriormente.

Booth, Viles y Fletcher (Booth *et al.*, 2012) evaluaron varios productos, entre ellos un silicato de etilo (SILRES®BS OH100), utilizados en el *British Museum* para la consolidación de materiales pétreos calcáreos. Entre los equipos utilizados se encuentran el Equotip, Pundit, así como ensayos para calcular la variación en la densidad de los materiales, como los empleados en este estudio. En este caso las probetas tratadas aumentan su peso y densidad, mientras que en nuestras probetas no se dan cambios representativos de estos parámetros. Todas las muestras analizadas por el *British Museum* presentan un aumento de la dureza superficial tras la polimerización del producto. En cambio, las medidas de VPU no presentan cambios significativos entre probetas sin tratamiento y probetas tratadas (distinto al método comparativo PRE-T/POST-T utilizado en esta tesis). La diferencia más notable entre la piedra caliza utilizada por Booth *et al.* y nuestro mármol es la porosidad, mucho mayor en el primer caso, y por tanto con mayor capacidad de absorber el producto aplicado, lo que explica el aumento de peso. La inexistencia de cambios en la velocidad de las ondas P confirma que no hay relación directa entre dureza superficial y la VPU, y que el aumento de la dureza no implica mayor cohesión interna.

Otro estudio muy similar es el publicado por Ahmed, Török y Lőcsei (Ahmed *et al.*, 2006), aunque como en el caso anterior, la evaluación se hace sobre dos variedades de piedra caliza utilizada en el patrimonio histórico egipcio. Los ensayos POST-T se realizaron 5 meses después de la aplicación de los tratamientos, entre ellos un silicato de etilo. Densidad, dureza superficial y VPU aumentan en todos los casos, y en mayor medida en las probetas tratadas con silicato de etilo en comparación con otros consolidantes, si bien no existe seguimiento de la evolución que determine cómo progresan los tratamientos en plazos más amplios. El aumento de la densidad es bastante moderado, entre un 1,7% y un 3%, mientras se da incremento de la velocidad de V_p hasta un 67% y de la dureza (entre 13% y 43%) algo más notable.

Basándonos tanto en los resultados presentados en este punto, como en la comparativa con estudios precedentes, y teniendo en cuenta la diferente cronología de los bloques de ensayos realizados *in situ* y en laboratorio (ver Anexo VII), se puede describir una progresión en forma de campana de Gauss, de forma general para el conjunto de tratamientos, pero sobre todo para S y N, en lo que respecta a los cambios de las propiedades físico-mecánicas. El bloque POST-T(I) de mármol blanco y granito, realizado aproximadamente un año después de la aplicación de los tratamientos, se corresponde en tiempo con el bloque POST-T(II) de mármol rosa y gris, y POST-T(III) de los ensayos realizados *in situ*. Según esto, el efecto de los tratamientos empieza a decrecer transcurrido el primer año, disminución que se intensifica y

acelera en el contexto *in situ*, y en las probetas tras su exposición al medio ambiente, una vez instaladas en el graderío del Teatro. Los granitos presentan mayor estabilidad y durabilidad del efecto consolidante y protector, dada la mayor compatibilidad de los tratamientos (todos ellos de base Si) y la mayor absorción del producto (representado por un mayor aumento de peso).

Para interpretar correctamente los resultados de VPU *in situ* hay que tener en cuenta un factor determinante: el bloque de ensayos PRE-T se realiza, por condicionantes logísticos, en el periodo invernal, registrándose una humedad elevada, con precipitaciones los días previos a la realización de los ensayos. La influencia de la humedad en las mediciones con ultrasonidos es bien conocida, condicionando de forma determinante los resultados. Tanto el efecto conductor del agua, como el hecho de que el agua rellena poros, huecos y microfisuras, hace que los valores PRE-T estén por encima de lo natural (Vasconcelos *et al.*, 2007), y por lo tanto los efectos POST-T presentan un descenso importante de la velocidad de ultrasonidos.

Por otra parte, es posible que el mayor aporte de humedad del contexto *in situ*, ausente en laboratorio, haya favorecido en la fase inicial el proceso de polimerización de los tratamientos a base de silicato de etilo (S, SH y N), lo que explica el mayor aumento de los valores de dureza y VPU. Sin embargo, la mayor exposición de los materiales a los agentes de deterioro, así como la constante fluctuación de temperatura y humedad, y el mayor contenido en sales, ha provocado la rápida y drástica caída posterior de los valores de VPU.

Una vez más nos encontramos con que la evaluación de antiguos tratamientos (bloque AT) resulta poco significativa si nos basamos en los cambios de las características físico-mecánicas, al no encontrar evidencias de la actuación de los tratamientos aplicados en 1996, pero sobre todo, por tratarse de zonas con evidentes diferencias en el estado de conservación.

Los resultados obtenidos en el laboratorio sin duda son útiles a la hora de interpretar los efectos derivados de antiguos tratamientos, dadas estas limitaciones. Es preciso tener en cuenta la casuística fluctuante del contexto *in situ*. Pero además, *in situ* se han desarrollado otras intervenciones que no se han acometido en laboratorio (limpiezas, tratamientos biocidas, etc.). En este sentido, la superposición de tratamientos documentada en los informes hace impredecible la valoración de los efectos a medio y largo plazo, y dificulta la extrapolación fiable de conclusiones a partir de las extraídas en laboratorio. Cabe mencionar aquí, a modo de ejemplo, el trabajo realizado por Moreau *et al.* (2008) que demuestra que la aplicación de tratamientos biocidas a base de sales cuaternarias de amonio (las mismas aplicadas sobre los mármoles del frente escénico previamente a la aplicación de los tratamientos consolidantes e hidrofugantes) reduce de manera evidente la efectividad de los

tratamientos hidrofugantes. En todo caso, es necesario profundizar en la investigación científica a este respecto, ya que existen pocos estudios.

La evaluación de los tratamientos en la pintura mural cuenta con menos datos, al presentar mayores limitaciones que la piedra natural, y ser los resultados poco uniformes. En términos generales, el Paraloid®B72 es el tratamiento que mayor capacidad de consolidación demuestra en laboratorio, mientras *in situ* los resultados son más moderados e incluso negativos. En este caso, existen considerables diferencias entre los resultados de VPU en laboratorio y aquellos obtenidos *in situ*, en el primer caso se produce un creciente aumento de la velocidad de V_p de manera exponencial, mientras *in situ* disminuye (de nuevo habría que tener en cuenta la influencia de la humedad ambiental durante los ensayos PRE-T).

En el área T11 (Casa Basílica) la pintura mural está muy disgregada; tras la aplicación del Estel®1000 se observa la aparición de un velo blanquecino pulverulento y la desaparición de parte de la policromía en la misma zona. El tratamiento ha provocado el afloramiento de sales que han cristalizado en superficie generando mayor disgregación, probablemente ha generado la disolución y removilización de sales, y su migración al exterior durante la fase de secado y evaporación. Esto explicaría la disminución de la cohesión interna con valores inferiores de VPU, y las diferencias con los resultados en laboratorio donde no se da el problema de las sales (al ser un fragmento exento las sales tienen más vías de escape y además no se da el patente problema de sales de ascensión capilar que afecta al *Tablinum*).

Parece evidente que la diferencia entre los resultados obtenidos en laboratorio e *in situ* estriba en la presencia de sales solubles, corroborando algunas teorías que afirman la incapacidad tanto del silicato de etilo como de las resinas acrílicas para encapsular las sales contenidas en el soporte poroso, inhibiendo su actividad (Berry, 1994). Sin embargo, se dan ciertas contradicciones ya que los resultados son poco uniformes y el bloque AT, en cambio, sí confirma un aumento de la cohesión interna. A su vez, como en el caso del Teatro, los ensayos realizados sobre antiguos tratamientos pueden ser poco representativos al haber documentado numerosas intervenciones que suponen el solapamiento de diversos productos sobre una misma área, sin poder discriminar el efecto individual de cada uno de ellos (principalmente colas orgánicas, resinas acrílicas y vinílicas).

Para la correcta interpretación de los resultados, en el caso de la pintura mural conviene conocer con exactitud la capacidad de penetración de los productos de restauración ya que está compuesta por diferentes capas estratigráficas con desiguales propiedades físico-mecánicas, químico-texturales y mineralógicas. Así, mientras la capa de preparación,

compuesta por mortero fino, es más porosa y de granulometría mayor que la capa de policromía, compuesta principalmente por pigmentos minerales, menos porosa y de grano más fino. Por otra parte, faltan estudios que determinen con exactitud cuál es la capacidad de medición en profundidad de la técnica VPU en modo indirecto, sin poder distinguir qué se está midiendo, si la capa de policromía, la de preparación, o ambas, algo sin duda determinante a la hora de interpretar los resultados.

Según estudios realizados por HHM. Mahmoud (Mahmoud, 2012) el silicato de etilo es más efectivo en la consolidación del soporte y muestra mejor comportamiento frente al daño por cristalización de sales en comparación con las resinas acrílicas. Estas, en cambio, actúan sobre la capa más superficial y reducen la porosidad en mayor medida, es decir, tiene mayor efecto protector frente al agua. Una hipótesis plausible sería que en la técnica VPU en modo indirecto la onda penetrase por debajo de la capa consolidada, midiendo la capa de preparación y no la policromía. En las intervenciones que forman parte del bloque AT se documenta en algunos puntos un mayor número de aplicaciones de PB72, además de la consolidación de la capa de preparación mediante inyecciones de resinas acrílicas y/o mortero de cal diluido. Quizá por ello la capa de preparación se mantiene en mejor estado, favoreciendo un efecto consolidante más duradero y detectable mediante VPU.

III. CONCLUSIONES

- Todos los tratamientos aplicados tienen la capacidad de favorecer, en mayor o menor medida, un incremento en las propiedades físico-mecánicas de los materiales analizados. Según los resultados obtenidos el orden creciente de efectividad, de menor a mayor, sería el siguiente:

- A pesar de lo anterior, los tratamientos aplicados tienen una eficacia de baja a moderada en lo que respecta a la mejora de las propiedades físico-mecánicas, si bien existe una tendencia a aumentar ligeramente en todos los casos, aunque con ciertas particularidades que deben ser destacadas:

- La eficacia consolidante está relacionada tanto con el material y su estado de conservación como con el tratamiento. En lo relativo al material, los que mayor aumento PRE-T/POST-T presentan son los granitos, seguido de la pintura mural y mármoles, en el siguiente orden: granito y pintura mural > mármol blanco > mármol gris > mármol rosa.
 - En el granito, el aumento de la resistencia mecánica está íntimamente relacionado con la reducción de la porosidad y el aumento de la cohesión intergranular, mientras que en el mármol se da una consolidación de la capa más superficial disgregada. La efectividad es muy reducida en materiales poco porosos.
 - El efecto es mayor cuanto mayor sea la compatibilidad entre el producto aplicado y el sustrato, es decir, es mayor en materiales de origen silíceo, y menor, con resultados más heterogéneos, en las rocas carbonáticas.
 - Queda patente que el mayor efecto en la mejora de las propiedades físico-mecánicas es el provocado por el doble tratamiento Estel[®]1000+Tegosivin[®] (SH).
- Los tratamientos de base silicato de etilo (S y N), particularmente el Estel[®]1000, tienen una efectividad limitada en el tiempo, decreciendo a partir de los 12/15 meses (efectividad que decrece tras su exposición al contexto medioambiental del Teatro), un hecho, por otra parte, ya constatado en estudios análogos (Myrin, 2006). El doble tratamiento (SH), además de ser más eficaz, contribuye a que el efecto sea más estable y duradero en el tiempo.
- El tratamiento hidrofugante Tegosivin[®] presenta resultados que podríamos denominar engañosos en lo que respecta a las propiedades mecánicas, experimentando en muchos casos un aumento de parámetros como la velocidad de las ondas P, la dureza superficial o la compacidad. La creación de una barrera superficial con entidad propia distorsiona los resultados relacionados con la evaluación de los cambios en las propiedades físico-mecánicas.
- Los tratamientos aplicados dan como resultado cambios en la anisotropía de los mármoles, reduciéndola.
- La acción de los tratamientos se limita, sobre todo en el caso de los mármoles, a la capa más superficial. Para descartar posibles efectos dañinos derivados de la creación de costras endurecidas es necesario contrastar los datos con otras técnicas,

destructivas en el caso de mediciones *in situ* (recogida de muestras para análisis SEM o DRMS). Los resultados obtenidos permiten desechar tal riesgo a medio plazo.

- Independientemente del resultado, al alza o a la baja, los tratamientos tienden a uniformizar algunas de las características físico-mecánicas. Esto es especialmente evidente en los resultados de dureza superficial, donde se aprecia claramente una distribución más uniforme de los resultados en los bloques POST-T, reduciendo significativamente los valores de desviación estándar. Ello es indicativo, a su vez, de una buena distribución del producto sobre la superficie del material.
- Es fundamental monitorizar los efectos de los tratamientos en el tiempo, ya que pueden evolucionar finalmente de una manera totalmente opuesta con respecto al periodo inicial. Los resultados obtenidos a corto plazo pueden no ser representativos de la evolución de los efectos desencadenados posteriormente.
- Es interesante recalcar cómo un mismo tratamiento se puede comportar de forma desigual en diferentes materiales e incluso dentro de un mismo material, destacando la importancia de las variables extrínsecas, en particular las ambientales.
- Conclusiones relativas a la efectividad y durabilidad de los antiguos tratamientos:
 - Existen numerosas limitaciones a la hora de evaluar el efecto y durabilidad de antiguos tratamientos en el frente escénico del Teatro. Sin embargo, se pueden extraer algunas conclusiones derivadas del análisis en laboratorio. Dado el escaso efecto y corta durabilidad demostrada por los nuevos tratamientos, se puede afirmar que no se mantiene, a día de hoy, el efecto consolidante e hidrofugante derivado de las intervenciones ejecutadas en 1996 sobre el frente escénico, más aun teniendo en cuenta que la efectividad del tratamiento hidrofugante habría estado limitada por la aplicación anterior del tratamiento biocida (sales cuaternarias de amonio), según las conclusiones de Moreau *et al.* (2008). Eso no quiere decir que no hayan sido efectivos durante un tiempo, ni tampoco que hayan resultado dañinos, siendo probable que las zonas tratadas entonces hayan visto ralentizado el proceso de deterioro, y en especial de biodeterioro (que muestra un desarrollo ralentizado en el frente), al no observarse grandes diferencias entre las áreas alteradas y las sanas, manteniendo ambos promedios elevados de Ds y VPU. A todo ello habría que añadir la posible, aunque desconocida, influencia de las labores de mantenimiento que se ejecutan periódicamente en el frente (principalmente limpiezas superficiales en seco).

- Las áreas tratadas con PB72 en 2002 en la Casa de Mitreo presentan síntomas que confirman la eficacia y durabilidad de los tratamientos, constatando una mejora de las propiedades físico-mecánicas en las zonas de pintura mural tratadas, en comparación con aquellas no tratadas. Si bien, como ha sido mencionado, la superposición de intervenciones y productos hace que estos resultados deban ser interpretados con cautela. La interacción que un producto puede tener con otro precedente, y sus efectos sobre el material pétreo, y en particular sobre la pintura mural, es un área de investigación muy poco analizada (Doehne y Price, 2010) que requiere de estudios más profundos.
- Se han detectado, en algunos casos, efectos dañinos:
- La aplicación de Estel[®] 1000 sobre pintura mural muy disgregada, pulverulenta y con contenido en sales (T11), ha provocado el afloramiento y cristalización de sales en la superficie, lo cual es perjudicial para la capa pictórica, ya de por sí muy deteriorada.
 - La presencia de sales en el sustrato puede dañar el material tratado con productos hidrofugantes al retenerlas en su interior.
- Existen evidentes limitaciones para evaluar los efectos en las propiedades físico-mecánicas *in situ* mediante técnicas portátiles y no destructivas:
- El cálculo de la resistencia a compresión uniaxial (RCU) mediante la ecuación formulada por Aoki y Matsukura es sin duda una alternativa fiable a los ensayos tradicionales de resistencia a compresión, que destruyen la totalidad de la muestra. Para el cálculo de otros índices como el módulo de elasticidad y coeficiente de Poisson se puede utilizar el osciloscopio, mediante el cual se obtienen tanto las ondas P como S.
 - En relación con la técnica VPU, la influencia y variabilidad de los factores medioambientales, fundamentalmente la presencia de humedad y sales, afectan de manera importante a las mediciones, y son difíciles de evitar en contextos al aire libre, dificultando enormemente su interpretación en lo relacionado con la evaluación de tratamientos de restauración. Además, en materiales con valores de anisotropía altos el margen de error aumenta al comparar diversas caras de una misma muestra, pudiendo inducir a error en la interpretación de los resultados, por ejemplo cuando se trata de medir la alteración o diferencia entre

las caras externas alteradas y las internas sanas (perpendiculares entre sí). Este dato raramente se tiene en cuenta a la hora de hacer un diagnóstico.

- Los interrogantes surgidos de las mediciones realizadas sobre la pintura mural en relación con la determinación de la penetración del producto y la profundidad de medición del equipo de VPU dificultan la interpretación de los datos obtenidos en este estudio.

c. Evaluación de los cambios en las propiedades hídricas

El estudio de los cambios en las propiedades hídricas, derivados de la aplicación de tratamientos consolidantes y, sobre todo, hidrofugantes, y en particular las variaciones en el sistema poroso y en la capacidad de absorción de los materiales, es fundamental a la hora de evaluar su eficacia y compatibilidad.

En este bloque la mayoría de los ensayos realizados requieren toma de muestra y por lo tanto se han desarrollado en laboratorio sobre nuevos tratamientos, a excepción del ensayo de absorción de agua mediante pipeta de Karsten, siendo éste el único método aplicado *in situ*. Por otro lado, las mediciones se han limitado a las muestras de material pétreo natural, mármol y granito, a excepción del ensayo de ángulo de contacto estático que sí se ha realizado sobre pintura mural, siendo el único de tipo hídrico sobre este material.

Se pretende, además de valorar los tratamientos, analizar nuevas opciones metodológicas para la evaluación del comportamiento hídrico de los materiales tratados *in situ*, mediante el uso alternativo de la Termografía infrarroja (TIR), con el fin de plantear su uso como método portátil y no destructivo.

I. RESULTADOS

11.7 CAPACIDAD DE ABSORCIÓN CAPILAR

LABORATORIO

Teatro-NT

Los coeficientes de absorción capilar (AC) obtenidos para cada una de las probetas de mármol blanco y granito se presentan en las Tablas 11.117 y 11.118 del Anexo XI.III.A, mientras que en este punto se analizarán las curvas de capilaridad y los promedios del coeficiente de absorción capilar por tratamiento y material.

Se parte de materiales con una capacidad de cinética de succión capilar muy distinta, como queda patente en la Figura 11.312 y en la Tabla 11.7.1, donde se muestra el coeficiente de absorción (AC) de cada material. La absorción del mármol rosa es prácticamente nula,

mientras que el granito muestra valores más elevados y una evolución más gradual que la de los mármoles. El mármol blanco presenta una ascensión inicial rápida, alcanzando el nivel de saturación en un corto espacio de tiempo, absorbiendo una reducida cantidad de agua. Es decir, el mármol absorbe menos cantidad de agua pero más rápidamente que el granito, que absorbe más pero más lentamente.

Fig. 11.312: Curvas de absorción capilar PRE-T representativas de los promedios obtenidos en las probetas de mármol blanco (MTM27, 29 y 30), rosa (MTM18), gris (MTM4) y granito (MTG16).

AC Promedio total (g/m²·s ^{0,5})				
	Mármol blanco	Mármol rosa	Mármol gris	Granito
PRE-T	10,3	0,6	14,5	127,3

Tabla 11.7.1: Coeficiente de absorción capilar (AC) PRE-T de los promedios obtenidos en las probetas de mármol blanco (MTM27, 29 y 30), rosa (MTM18), gris (MTM4) y granito (MTG16).

Mármol blanco:

Las curvas de capilaridad muestran una evidente disminución en la cantidad de agua absorbida por las probetas por unidad de superficie tras la aplicación de los distintos tratamientos (Figuras 11.313-11.316). Las curvas descriptivas de los valores PRE-T presentan un tramo inicial de crecimiento casi lineal seguido de un plateau horizontal, una vez alcanzado el nivel de saturación.

- Las probetas tratadas con Estel[®]1000 ven reducida su capacidad de absorción capilar de forma progresiva y moderada con respecto a los valores PRE-T, existiendo en las curvas POST-T un tramo inicial de absorción también lineal alcanzando antes el nivel de saturación, aunque no es del todo lineal.

- Las probetas tratadas con productos hidrofugantes (H, SH y N) presentan una drástica reducción de la capacidad de absorción capilar que evoluciona progresivamente. En todos los casos la curva POST-T(II) muestra una casi nula capacidad de absorción.

Fig. 11.313: Curva de absorción capilar PRE-T, POST-T(I) y POST-T(II) representativa de los promedios obtenidos en las probetas de mármol blanco (MTM27, 29 y 30) tratadas con Estel[®] 1000 (S); **Fig. 11.314:** Tegosivin[®] (H); **Fig. 11.315:** Estel[®] 1000+Tegosivin[®] (SH); **Fig. 11.316:** UCAT-10P[®] (N).

Si atendemos a la variación en los valores promedio de AC (Tabla 11.7.2) la mayor reducción se produce en las probetas tratadas con Estel[®]1000+Tegosivin[®] (SH) y UCAT-10P[®] (N), quedando el ranking en sentido decreciente de la siguiente manera: SH/N>H>S.

Los tratamientos hidrofugantes (H, SH y N) tienden a aumentar su eficacia, aunque levemente, con el paso del tiempo. Mientras, el tratamiento consolidante (S) tiende a mantenerse estable.

AC MÁRMOL BLANCO (g/m ² ·s ^{0,5})																
	S				H				SH				N			
PRE-T	12,5	±9,3			9,4	±3,4			10,4	±2,8			8,8	±0,6		
POST-T(I)	4,0	±5,0	-68%		1,1	±0,7	-88%		0,4	±0,3	-97%		0,3	±0,5	-96%	
POST-T(II)	4,1	±3,7	-68%		0,2	±0,0	-98%		0,2	±0,1	-99%		0,1	±0,1	-99%	

Tabla 11.7.2: Valores promedio y de desviación estándar del coeficiente de absorción capilar (AC) PRE-T, POST-T(I) y POST-T(II) obtenidos en las probetas de mármol blanco (MTM27, 29 y 30) tratadas con Estel[®]1000 (S), Tegosivin[®] (H), Estel[®]1000+Tegosivin[®] (SH) y UCAT-10P[®] (N).

Mármol rosa:

Aunque la capacidad de absorción del mármol rosa es extremadamente baja, siendo prescindible la aplicación de tratamientos, se observa que las probetas tratadas con productos hidrofugantes (y previamente sometidas a e.e.a.a) modifican ligeramente la evolución de la curva alcanzando antes el punto de saturación. Este cambio viene representado por un punto de inflexión de casi 90° de ángulo, seguido de un plateau prácticamente horizontal, mientras la curva PRE-T continua absorbiendo algo de agua a medida que avanza el tiempo (Figuras 11.317-11.320). En cambio, la probeta tratada con Estel[®]1000 (S) reduce su capacidad de absorción capilar y aumenta el tiempo en que la probeta alcanza el nivel de saturación, progresando de forma muy irregular. El ensayo de capilaridad es muy sensible a la variación de las condiciones externas, más aún cuando se realizan sobre material con una porosidad tan baja. Ello explica las fluctuaciones en las medidas realizadas y los saltos en algunas curvas de capilaridad.

Fig. 11.317: Curva de absorción capilar PRE-T y POST-T(I) representativa de los promedios obtenidos en las probetas de mármol rosa (MTM18) tratadas con Estel[®]1000 (S); Fig. 11.318: Tegosivin[®] (H).

Los valores de AC PRE-T y POST-T demuestran precisamente que no se da una reducción de la absorción capilar en sentido estricto, al contrario, AC aumenta, como es lógico tras los ensayos de envejecimiento (Tabla 11.7.3). Según estos datos, el doble tratamiento, es el único que no solo recupera valores PRE-T, sino que los reduce, disminuyendo el coeficiente de absorción en un 61%.

AC MÁRMOL ROSA (g/m ² ·s ^{0,5})					
S		H		SH	
PRE-T	0,6	0,6		0,7	
POST-T	2,8	1,7		0,3	
	392%	203%		-62%	

Tabla 11.7.3: Coeficientes de absorción capilar (AC) PRE-T y POST-T obtenidos en las probetas de mármol rosa (MTM18) tratadas con Estel[®] 1000(S), Tegosivin[®] (H), Estel[®] 1000+Tegosivin[®] (SH) y UCAT-10P[®] (N), y su variación (%).

Mármol gris:

Todas las probetas de mármol gris tratadas con productos hidrofugantes (H, SH y N) ven reducida notablemente su capacidad de absorción capilar (Figuras 11.321-11-324). Solo la probeta tratada con UCAT-10P[®] alcanza un plateau horizontal constante, mientras que H y SH continúan absorbiendo algo de agua al final del periodo de medición (tras 96h).

La probeta tratada con Estel[®]1000, por el contrario, absorbe mayor volumen de agua por unidad de superficie en POST-T, ya que ha habido un aumento de la porosidad tras los e.e.a y la posterior aplicación del tratamiento, que también parece haber contribuido a este hecho.

El coeficiente AC demuestra que la capacidad de succión aumenta notablemente en el caso de la probeta S, mientras la reducción observada con los tratamientos protectores (H, SH y N) es muy homogénea, decreciendo entre un 27% y 30% (Tabla 11.7.4).

AC MÁRMOL GRIS (g/m ² ·s ^{0,5})				
	S		H	
PRE-T	3,4		2,5	
POST-T	10,2	198,7%	1,7	-30,8%
			SH	
			2,9	
			2,1	-27,3%
			N	
			2,8	
			2,0	-27,4%

Tabla 11.7.4: Coeficientes de absorción capilar (AC) PRE-T y POST-T obtenidos en las probetas de mármol gris (MTM4) tratadas con Estel[®] 1000 (S), Tegosivin[®] (H), Estel[®] 1000+Tegosivin[®] (SH) y UCAT-10P[®] (N), y su variación en %.

Granito:

La elevada capacidad de succión del granito, en comparación con el mármol, permite entender su mayor nivel de deterioro, manifestado por evidente disgregación granular y

aumento de la porosidad, como ya hemos comprobado en anteriores ensayos. Todos los tratamientos provocan un descenso de la succión capilar del granito. Sin embargo, como es natural, existe una considerable diferencia entre los tratamientos con función hidrofugante (H, SH y N) (Figuras 11.326-11.328) y el consolidante (S) (Figura 11.325). Solo en el caso de las probetas tratadas con UCAT-10P® este descenso es gradual a lo largo del tiempo.

Es preciso destacar que la probeta MTG16-1 (tratada con Estel®1000), como ya se ha mencionado en otros puntos, tiene una fractura que atraviesa todo el volumen de la misma, lo que provoca que la velocidad de succión y cantidad de agua absorbida sea mayor, reduciéndose pese a ello.

Fig. 11.325: Curva de absorción capilar PRE-T y POST-T(I) representativa de los promedios obtenidos en las probetas de granito (MTG16) tratadas con Estel®1000 (S); **Fig. 11.326:** Tegosivin® (H); **Fig. 11.327:** Estel®1000+Tegosivin® (SH); **Fig. 11.328:** UCAT-10P® (N).

Los coeficientes de absorción capilar se reducen notablemente, en mayor medida en las probetas tratadas con Tegosivin®, tanto H como SH. La evolución es más gradual en el caso de N y S, siendo éstas las que registran un descenso menor (Tabla 11.7.5). La tabla con los

coeficientes de absorción capilar de cada una de las probetas de granito se encuentra en el Anexo XI.III.A, Tabla 11.118.

AC GRANITO (g/m ² ·s ^{0,5})												
S			H			SH			N			
PRE-T	228,8	±62,5		106,0	±29,3		77,3	±2,6		64,8	±16,9	
POST-T(I)	58,7	±27,6	-74%	4,3	±0,3	-96%	3,3	±0,1	-96%	11,7	±0,5	-82%
POST-T(II)	44,9	±30,1	-80%	2,0	-	-98%	1,4	±0,3	-98%	2,3	-	-97%

Tabla 11.7.5: Valores promedio y de desviación estándar del coeficiente de absorción capilar (AC) PRE-T, POST-T(I) y POST-T(II) obtenidos en las probetas de granito (MTG16) tratadas con Estel[®] 1000 (S), Tegosivin[®] (H), Estel[®] 1000+Tegosivin[®] (SH) y UCAT-10P[®] (N), y su variación en %.

11.8 TERMOGRAFÍA INFRARROJA

LABORATORIO

Teatro-NT

CAPILARIDAD

Si los tradicionales ensayos de capilaridad presentados en el punto anterior nos permiten obtener, además del análisis comparativo mediante las curvas de capilaridad, un dato cuantitativo (mediante el valor de AC), la TIR aporta un valor añadido al análisis cualitativo y nos permite visualizar cómo progresa el ensayo de capilaridad en las probetas con diferentes tratamientos.

A medida que la probeta va succionando el agua desde la base la humedad asciende provocando disminución de la temperatura media de la probeta. Cuanta más agua absorba, mayor será la disminución de la temperatura, hasta el punto de saturación, en el que comienza a adaptarse a la temperatura ambiental. Además de visualizar el proceso a través de las imágenes termográficas realizadas a intervalos de tiempo uniformes, se obtienen gráficos indicativos de la variación de la temperatura que sufren las probetas durante el ensayo, que dura un total de 12h.

Las secuencias de imágenes termográficas realizadas y los intervalos de tiempo establecidos se presentan en el Anexo XI.III.B, junto con tablas que muestran la variación de la temperatura con respecto al valor inicial y su evolución en el tiempo (Tablas 11.119-11.130).

Mármol blanco:

Las superficies de mármol blanco en contacto con la humedad son caras internas, es decir, no alteradas y poco porosas, orientadas según la anisotropía de cada una de ellas (al igual que en el ensayo tradicional de capilaridad). En el bloque POST-T(I) tanto la probeta sin tratamiento (ST), como la probeta tratada con Estel[®]1000 (S) muestran una succión mayor de agua que el resto de probetas, alcanzando la altura máxima de la probeta a los 25/30 minutos (Figura 11.326). Entre las probetas tratadas con productos hidrofugantes (H, SH y N), la que

menor succión de agua presenta es aquella con doble tratamiento (SH), que no varía apenas hasta el minuto 30, mientras que H y N siguen una evolución similar con una succión algo mayor, pero escasa de todas formas.

En el bloque POST-T(II) se dan algunas variaciones interesantes (Figura 11.327), la succión de agua por parte de las probetas S es mayor que en POST-T(I). Tras 12h de ensayo la probeta tratada con Estel®1000 ha absorbido mayor cantidad de agua que en el bloque anterior y tiene, además, mayor capacidad de retención del agua en el interior.

Fig. 11.326: Imágenes termográficas que resumen el progreso del ensayo de capilaridad mediante TIR sobre las probetas S, H, SH, N y ST (de izquierda a derecha) de mármol blanco (MTM27) en el bloque POST-T(I).

Fig. 11.327: Imágenes termográficas que resumen el progreso del ensayo de capilaridad mediante TIR sobre las probetas S, H, SH, N y ST (de izquierda a derecha) de mármol blanco (MTM27) en el bloque POST-T(II).

El gráfico de la Figura 11.328 muestra la variación de la temperatura de cada probeta en el tiempo en el bloque POST-T(I), en relación con los resultados de la Tabla 11.121 del Anexo XI.III.B Según estos datos el punto de saturación se alcanza a las 4h, cuando se registra el mayor descenso de temperatura con respecto al valor inicial, siendo este el punto de inflexión para el posterior ascenso de las mismas. Las probetas con tratamientos hidrofugantes (H, SH y N), al no succionar apenas agua, registran un descenso menor, y un ascenso posterior de las temperaturas mayor, en relación con el aumento de la temperatura ambiente.

En el bloque POST-T(II) la variación en las probetas tratadas con hidrofugantes es mínima, mientras que la probeta tratada con Estel[®]1000 (S) registra un descenso notable de la temperatura, mayor que el de las probetas sin tratamiento (ST) y que, además, continua tras 12h de ensayo (Figura 11.329).

Fig. 11.328: Gráfico representativo de la variación de la temperatura durante el ensayo de capilaridad realizado sobre las probetas de mármol blanco (MTM27) sin tratamiento (ST) y tratadas con Estel[®]1000(S), Tegosivin[®](H), Estel[®]1000+Tegosivin[®](SH) y UCAT-10P[®](N), en el bloque POST-T(I).

Fig. 11.329: Gráfico representativo de la variación de la temperatura durante el ensayo de capilaridad realizado sobre las probetas de mármol blanco (MTM27) sin tratamiento (ST) y tratadas con Estel[®]1000(S), Tegosivin[®](H), Estel[®]1000+Tegosivin[®](SH) y UCAT-10P[®](N), en el bloque POST-T(II).

Mármol rosa:

La escasa porosidad del mármol rosa hace que la cantidad de agua absorbida por las probetas sea insignificante, como demuestran tanto las imágenes termográficas (Figura 11.330) como el gráfico representativo de la variación de las temperaturas (Figura 11.331). Aunque el enfriamiento es ligeramente mayor y más rápido en las probetas S y ST, es decir, absorbe algo más de agua, la diferencia con el resto de probetas es mínima. Aproximadamente en 2h alcanza el nivel máximo de saturación de la superficie medida⁷³.

⁷³ No nos referimos al nivel máximo de saturación de todo el volumen de la probeta, sino que sólo se miden las variaciones de la superficie expuesta.

Fig. 11.330: Imágenes termográficas que resumen el progreso del ensayo de capilaridad mediante TIR realizado sobre las probetas S, H, SH, N y ST (de izquierda a derecha) de mármol rosa (MTM18) en el único bloque POST-T.

Fig. 11.331: Gráfico representativo de la variación de la temperatura durante el ensayo de capilaridad realizado sobre las probetas de mármol rosa (MTM18) sin tratamiento (ST) y tratadas con Estel[®]1000 (S), Tegosivin[®] (H), Estel[®]1000+Tegosivin[®] (SH) y UCAT-10P[®] (N), en el único bloque POST-T.

Mármol gris:

El mármol gris, como el rosa, tiene una porosidad muy baja y succiona una cantidad poco significativa de agua (Figura 11.332). Sin embargo, el proceso de succión capilar en las probetas ST es lento y se mantiene estable desde el punto de saturación superficial hasta varias horas después (Figura 11.333). La probeta tratada con Estel[®]1000 también registra un proceso de succión lento pero, a diferencia de la probeta ST, sigue absorbiendo de forma progresiva durante las primeras 7h.

Fig. 11.332: Imágenes termográficas que resumen el progreso del ensayo de capilaridad mediante TIR realizado sobre las probetas S, H, SH, N y ST (de izquierda a derecha) de mármol gris (MTM4) en el único bloque POST-T.

Las probetas con tratamientos hidrofugantes (H, SH y N) progresan de forma muy similar, con variaciones menores de la temperatura, lo que equivale a una escasa succión de agua.

Fig. 11.333: Gráfico representativo de la variación de la temperatura durante el ensayo de capilaridad realizado sobre las probetas de mármol gris (MTM4) sin tratamiento (ST) y tratadas con Estel[®]1000 (S), Tegosivin[®] (H), Estel[®]1000+Tegosivin[®] (SH) y UCAT-10P[®] (N), en el único bloque POST-T.

Granito:

Los resultados obtenidos en el granito muestran mayores diferencias entre los distintos tratamientos. En cambio, las diferencias entre POST-T(I) y POST-T(II) (Figuras 11.334 y 11.335) son solo notables en el caso del Estel[®]1000.

La probeta ST es la que con mayor rapidez succiona el agua por capilaridad, alcanzando el nivel de saturación superficial a los 25 minutos, mientras que la tratada con Estel[®]1000 no lo hace hasta los 45 minutos.

Las probetas H y N, con tratamientos hidrofugantes, no muestran apenas cambios que permitan hablar de succión capilar hasta pasadas 1,5h, mientras la probeta con doble tratamiento SH muestra solo cierto enfriamiento de la zona en contacto con la humedad transcurridas entre 4h y 6h.

Fig. 11.334: Imágenes termográficas que resumen el progreso del ensayo de capilaridad mediante TIR sobre las probetas S, H, SH, N y ST (de izquierda a derecha) de granito (MTG16) en el bloque POST-T(I).

Fig. 11.335: Imágenes termográficas que resumen el progreso del ensayo de capilaridad mediante TIR sobre las probetas S, H, SH, N y ST (de izquierda a derecha) de granito (MTG16) en el bloque POST-T(II).

Tanto las imágenes termográficas del Anexo XI.III.B como en el gráfico de la Figura 11.336 permiten fijar el punto de saturación de la probeta ST en las 2h del bloque POST-T(I), mientras en POST-T(II) es la probeta S la primera en alcanzar la saturación a las 2h, lo que quiere decir que la velocidad de succión ha aumentado en POST-T(II), siendo mayor que la velocidad de succión de la probeta ST (Figura 11.337).

La barrera hídrica se muestra más efectiva en el caso del doble tratamiento SH, tanto en POST-T(I) como en POST-T(II).

Fig. 11.336: Gráfico representativo de la variación de la temperatura durante el ensayo de capilaridad realizado sobre las probetas de granito (MTG16) sin tratamiento (ST) y tratadas con Estel®1000(S), Tegosivin®(H), Estel®1000+Tegosivin®(SH) y UCAT-10P®(N), en el bloque POST-T(I).

Fig. 11.337: Gráfico representativo de la variación de la temperatura durante el ensayo de capilaridad realizado sobre las probetas de granito (MTG16) sin tratamiento (ST) y tratadas con Estel®1000(S), Tegosivin®(H), Estel®1000+Tegosivin®(SH) y UCAT-10P®(N), en el bloque POST-T(II).

DESORCIÓN

El ensayo de desorción mide el proceso de secado de las probetas, es decir, cómo cada una de las probetas va perdiendo el agua absorbida tras su completa saturación. A medida que el agua líquida se evapora en forma de gas la probeta se va secando y pierde temperatura, ascendiendo posteriormente para adaptarse a la temperatura ambiental. Cuanta más agua haya absorbido cada probeta mayor será la pérdida de temperatura y más tiempo tardará en evaporarse. La tasa de desorción o secado depende de la diferencia entre la humedad del material y la ambiental, cuanto mayor sea esta diferencia, mayor será la tasa de desorción (aunque influyen también otros factores, como el tipo de porosidad).

Los resultados nos aportan información sobre la cantidad de agua absorbida durante el proceso de inmersión, así como sobre la capacidad de retención de agua de las probetas con los distintos tratamientos y en comparación con la probeta sin tratamiento (ST). Las Tablas 11.331-11.342 del Anexo XI.III.B muestran la secuencia de imágenes termográficas descriptivas de la evolución del ensayo, incluyendo las tablas con la variación de las temperaturas.

El proceso de desorción se da con mayor velocidad que el de absorción capilar, por lo que el ensayo dura menos tiempo, 5h en total.

Mármol blanco:

Las probetas S y ST de mármol blanco han absorbido una cantidad de agua mayor durante el proceso de imbibición, lo que provoca una pérdida de temperatura notablemente mayor que la de las probetas H, SH y N, tanto en POST-T(I) como en POST-T(II) (Figuras 11.338 y 11.339).

Fig. 11.338: Imágenes termográficas que resumen el progreso del ensayo de desorción mediante TIR sobre las probetas S, H, SH, N y ST (de izquierda a derecha) de mármol blanco (MTM27) en el bloque POST-T(I).

Fig. 11.339: Imágenes termográficas que resumen el progreso del ensayo de desorción mediante TIR sobre las probetas S, H, SH, N y ST (de izquierda a derecha) de mármol blanco (MTM27) en el bloque POST-T(II).

Sin embargo, mientras en POST-T(I) todas las probetas alcanzan la temperatura ambiental al cabo de 1h, en el bloque POST-T(II) se puede observar cómo las probetas tratadas con Estel[®]1000 tienen más capacidad de retención del agua en su interior, mayor que en POST-T(I) y que la probeta sin tratamiento (Figuras 11.340 y 11.341). Además, las probetas con tratamientos hidrofugantes (H, SH y N) apenas han absorbido agua en el proceso de imbibición en el bloque POST-T(II), ganando eficacia hidrofugante.

Fig. 11.340: Gráfico representativo de la variación de la temperatura durante el ensayo de desorción realizado sobre las probetas de mármol blanco (MTM27) tratadas con Estel® 1000 (S), Tegosivin® (H), Estel® 1000+Tegosivin® (SH) y UCAT-10P® (N), en el bloque POST-T(I).

Fig. 11.341: Gráfico representativo de la variación de la temperatura durante el ensayo de desorción realizado sobre las probetas de mármol blanco (MTM27) tratadas con Estel® 1000 (S), Tegosivin® (H), Estel® 1000+Tegosivin® (SH) y UCAT-10P® (N), en el bloque POST-T(II).

Mármol rosa:

Todas las probetas de mármol rosa han absorbido una cantidad mínima de agua durante el proceso de imbibición. Por ello, la desorción es muy rápida, marcándose una leve diferencia únicamente en el caso de la probeta ST, que ha absorbido más agua y sufre una reducción de la temperatura hasta el minuto 15. La probeta tratada con UCAT-10P® (N) es la que mayor cantidad de agua ha absorbido después de ST, seguida del Estel® 1000 (S). Las probetas S y SH no muestran apenas cambios, solo un leve descenso en los primeros 5 minutos, para luego ascender hasta adaptarse a la temperatura ambiente (Figuras 11.342 y 11.343).

Fig. 11.342: Imágenes termográficas que resumen el progreso del ensayo de desorción mediante TIR sobre las probetas S, H, SH, N y ST (de izquierda a derecha) de mármol rosa (MTM18) en el único bloque POST-T.

Fig. 11.343: Gráfico representativo de la variación de la temperatura durante el ensayo de desorción realizado sobre las probetas de mármol rosa (MTM18) sin tratamiento (ST) y tratadas con Estel[®] 1000 (S), Tegosivin[®] (H), Estel[®] 1000+Tegosivin[®] (SH) y UCAT-10P[®] (N), en el único bloque POST-T.

Mármol gris:

El mayor enfriamiento de las probetas S y ST demuestra la mayor cantidad de agua absorbida durante la inmersión en agua. Sin embargo, la probeta ST tiene una tasa de desorción mayor que la de S, que retiene durante más tiempo el agua en su interior como se puede observar en la Figura 11.344, donde podemos comprobar cómo transcurrida 1h la probeta S aún retiene una cantidad considerable de agua, en comparación con el resto de probetas. Las probetas H y SH marcan la diferencia más destacada, mientras que N, a pesar de tratarse de un hidrofugante, muestra mayor absorción de agua que las dos anteriores (Figura 11.345).

Fig. 11.344: Imágenes termográficas que resumen el progreso del ensayo de desorción mediante TIR sobre las probetas S, H, SH, N y ST (de izquierda a derecha) de mármol gris (MTM4) en el único bloque POST-T.

Fig. 11.345: Gráfico representativo de la variación de la temperatura durante el ensayo de desorción realizado sobre las probetas de mármol gris (MTM4) sin tratamiento (ST) y tratadas con Estel[®]1000 (S), Tegosivin[®] (H), Estel[®]1000+Tegosivin[®] (SH) y UCAT-10P[®] (N), en el único bloque POST-T.

Granito:

Las diferencias en la evolución del ensayo de desorción son considerables en las probetas de granito, diferenciándose claramente los efectos en 3 grupos, de mayor a menor variación: S y ST por un lado, H y N en un segundo puesto, y SH la que menor variación sufre. Esta disparidad es especialmente visible en la secuencia de imágenes termográficas que van desde el minuto 25 hasta alcanzar 1h (Tablas 11.139 y 11.140 del Anexo XI.III.B).

Aunque todas las probetas han absorbido cierta cantidad de agua, la tasa de desorción es mayor en POST-T(I) con respecto a POST-T(II). La probeta SH muestra una desorción muy rápida, habiendo perdido la mayoría de la humedad absorbida a partir del minuto 25 en el bloque POST-T(II), mientras que en POST-T(I) no se alcanza dicho nivel hasta el minuto 50. Las probetas S y ST permanecen saturadas después de la primera hora en POST-T(II). La diferencia más interesante entre ambos bloques de ensayos es la mostrada por la probeta tratada con Estel[®]1000. Mientras en el bloque POST-T(I) comienza el proceso de secado a partir del minuto 40 (Figura 11.346), a diferencia de ST que permanece saturada pasado el minuto 50, en POST-T(II) la probeta S presenta una capacidad de retención mayor que la probeta sin tratamiento, siendo particularmente evidente en la medida tomada a las 3h (Figura 11.347). Tras 5h todas las probetas han perdido la mayoría de humedad y se han adaptado a la temperatura ambiental.

Fig. 11.346: Imágenes termográficas que resumen el progreso del ensayo de desorción mediante TIR sobre las probetas S, H, SH, N y ST (de izquierda a derecha) de granito (MTG16) en el bloque POST-T(I).

Fig. 11.347: Imágenes termográficas que resumen el progreso del ensayo de desorción mediante TIR sobre las probetas S, H, SH, N y ST (de izquierda a derecha) de granito (MTG16) en el bloque POST-T(II).

En el gráfico de la Figura 11.349 se aprecia claramente la mayor capacidad de retención de la probeta S con respecto al resto de probetas en el bloque POST-T(II), mientras en POST-T(I) (Figura 11.348) todas las probetas han perdido la mayoría de la humedad en la primera hora del ensayo, manteniendo un comportamiento más homogéneo a lo largo del proceso de desorción.

Fig. 11.348: Gráfico representativo de la variación de la temperatura durante el ensayo de desorción realizado sobre las probetas de granito (MTG16) tratadas con Estel[®] 1000 (S), Tegosivin[®] (H), Estel[®] 1000+Tegosivin[®] (SH) y UCAT-10P[®] (N), en el bloque POST-T(I).

Fig. 11.349: Gráfico representativo de la variación de la temperatura durante el ensayo de desorción realizado sobre las probetas de granito (MTG16) tratadas con Estel[®] 1000 (S), Tegosivin[®] (H), Estel[®] 1000+Tegosivin[®] (SH) y UCAT-10P[®] (N), en el bloque POST-T(II).

11.9 POROSIDAD ABIERTA

LABORATORIO

Teatro-NT

Aunque ya se ha mencionado este parámetro en puntos anteriores, en relación con los cambios en las propiedades físico-mecánicas, se analizan aquí con más detenimiento los cambios en la porosidad abierta o accesible al agua (P_0) de los materiales derivados de la aplicación de los distintos tratamientos y su influencia en las propiedades hídricas del material. Las modificaciones de este parámetro son muy escasas, lo que deriva en cambios poco significativos. Los resultados, obtenidos mediante los ensayos de saturación de agua al vacío, se presentan en las Tablas 11.111-11.114 del Anexo XI.II.C.

Mármol blanco:

Todas las probetas de mármol blanco, con una porosidad media PRE-T de 1,4% ($\pm 0,2$), sufren una leve reducción inicial de la porosidad, en POST-T(I), como consecuencia de los diferentes tratamientos, tanto los consolidantes como los hidrofugantes. Sin embargo, en el bloque POST-T(II) el comportamiento de cada uno de ellos permite mayores matices (Figura 11.350):

- Las probetas tratadas con Estel[®]1000 incrementan su porosidad abierta con el tiempo, hasta niveles ligeramente superiores a los pre-tratamiento.
- En las probetas H y SH los valores de P_0 aumentan, levemente, con respecto a POST-T(I), pero manteniendo en ambos casos niveles inferiores a los de PRE-T.
- El tratamiento experimental UCAT-10P[®] reduce gradualmente la porosidad abierta.

Estas variaciones son proporcionalmente muy poco significativas, y los cambios que inducen intrascendentes.

Fig. 11.350: Gráfico representativo de los valores medios de porosidad abierta en las probetas de mármol blanco (MTM27, 29, 30) tratadas con Estel[®] 1000 (S), Tegosivin[®] (H), Estel[®] 1000+Tegosivin[®] (SH) y UCAT-10P[®] (N) y su variación en los bloques de ensayo PRE-T, POST-T(I) y POST-T(II).

Mármol rosa:

En el caso del mármol rosa partimos de un material con una porosidad abierta extraordinariamente baja, con una media PRE-T de 0,4%. Se observa, en todos los casos, una reducción de la porosidad, aunque de forma poco notable, siendo algo más acentuado en el caso de SH (Figura 11.351).

Fig. 11.351: Gráfico representativo de los valores de porosidad abierta en las probetas de mármol rosa (MTM18) tratadas con Estel[®] 1000 (S), Tegosivin[®] (H), Estel[®] 1000+Tegosivin[®] (SH) y UCAT-10P[®] (N) y su variación en los bloques de ensayo PRE-T y POST-T.

Mármol gris:

También el mármol gris se caracteriza por su baja porosidad (0,7%) pero, a diferencia del rosa, se ve más afectado por los e.e.a.a, mostrando un aumento de la porosidad más notable en S, mientras el resto de tratamientos no muestran cambios o son imperceptibles (Figura 11.352).

Fig. 11.352: Gráfico representativo de los valores de porosidad abierta en las probetas de mármol gris (MTM4) tratadas con Estel[®]1000 (S), Tegosivin[®] (H), Estel[®]1000+Tegosivin[®] (SH) y UCAT-10P[®] (N) y su variación en los bloques de ensayo PRE-T y POST-T.

Granito:

El granito presenta una porosidad mayor en comparación con los mármoles, aunque bastante baja en términos generales, con una porosidad media PRE-T de 4% ($\pm 0,7$). Todos los tratamientos aplicados, a excepción del UCAT-10P[®], reducen la porosidad (Figura 11.353). El Tegosivin[®] es el producto que mayor reducción provoca, con una disminución máxima del 30%, seguido de SH con un 19% menos de porosidad abierta.

Los valores medios de las probetas tratadas con Estel[®]1000 se ven incrementados con respecto a la media total del granito, por la ya mencionada fractura que afecta al volumen de la probeta MTG16-1.

Fig. 11.353: Gráfico representativo de los valores medios de porosidad abierta en las probetas de granito (MTG16) tratadas con Estel[®] 1000 (S), Tegosivin[®] (H), Estel[®] 1000+Tegosivin[®] (SH) y UCAT-10P[®] (N) y su variación en los bloques de ensayo PRE-T, POST-T(I) y POST-T(II).

11.10 TRANSFORMACIÓN DEL SISTEMA POROSO (RMN)

LABORATORIO

Teatro-NT

Mediante Resonancia Magnética Nuclear (RMN) medimos el contenido en agua de las capas superficiales de las probetas (de 2 a 5 mm de profundidad) y su distribución en el sistema poroso, comparando entre probetas tratadas (S, H y SH) y no tratadas (ST). Estas medidas se realizaron únicamente sobre las probetas de mármol blanco y granito tratadas con Estel[®]1000, Tegosivin[®] y doble tratamiento Estel[®]1000+Tegosivin[®], durante la estancia en el Laboratorio de Tecnología y Física Relativas-UniNetLab de la Universidad de Palermo.

Además, esta técnica permite determinar la dimensión de los poros en la superficie del material analizado.

Mármol blanco:

Los resultados de RMN obtenidos en las probetas de mármol blanco MTM27 se representan en el espectro combinado de la Figura 11.354:

- El espectro de la probeta sin tratamiento (ST) muestra la presencia de agua libre en poros superficiales de gran tamaño, así como en microporos y poros de tamaño intermedio o medio-pequeño. Existe una amplia región (T_2 entre 30-1000 ms) donde no se da señal, bien porque no hay agua en los poros de las dimensiones correspondientes a esos valores, bien porque no hay presencia de poros de aquella dimensión en la superficie medida.
- La probeta tratada con Estel[®]1000 (S) muestra una reducción del contenido en agua en los poros grandes en favor de los poros de pequeño tamaño. Es decir, aumenta la microporosidad mientras se reduce, muy levemente, la macroporosidad. Por otra parte, una parte del agua que en la probeta ST se encontraba en los poros medio-pequeños, ahora se encuentra en poros de dimensiones mayores.

- El agua, que en las probetas ST se encuentra en poros pequeños y medio-pequeños, se desvía en la probeta tratada con Tegosivin® (H) ocupando ahora poros de tamaño medio y medio-grande. Este fenómeno se puede justificar si se asume que los poros más pequeños se encuentran a mayor profundidad, así, el producto hidrofugante solo alcanzaría a cerrar los poros más pequeños y profundos, permaneciendo el agua en los poros más grandes de la superficie. Esta hipótesis se ve reforzada por el hecho que la cara medida es una de las caras externas, alteradas, de la probeta y por lo tanto se encuentra más disgregada y mayor espacio intergranular.
- En la probeta con doble tratamiento (SH) se reduce la cantidad de agua presente, a la vez que se reduce la presencia de agua en los microporos en favor de los mesoporos.

Fig. 11.354: Espectro combinado representativo de los resultados de RMN para las probetas de mármol blanco (MTM27) tratadas con Estel®1000 (S), Tegosivin® (H) y Estel®1000+Tegosivin® (SH), en comparación con la probeta sin tratamiento (ST).

Granito:

Los cambios en el sistema poroso del granito derivados de los distintos tratamientos son muy diversos a aquellos vistos para el mármol blanco (Figura 11.355):

- La presencia de agua en la probeta sin tratamiento (ST) se distribuye de manera uniforme entre un amplio abanico de tamaño de poro: pequeño, medio y grande. Se da también una mayor cantidad de agua libre superficial.
- El efecto resultante de la aplicación del Estel[®]1000 (S) consiste en una reducción de la microporosidad en favor de la mesoporosidad. El tratamiento reduce la accesibilidad de agua a los poros de menor tamaño, pero no varía la cantidad de agua presente, con respecto a las probetas ST.
- El espectro relativo a la probeta tratada con Tegosivin[®] (H) muestra una clara reducción de la presencia de agua para valores T_2 menores de 370 ms. Aunque si se da una reducción cuantitativa, la distribución del agua apenas varía.
- Finalmente, la probeta con el efecto combinado del doble tratamiento (SH) supone, por un lado una reducción del tamaño medio de poro, obstruyendo los poros de tamaño medio e incrementando la microporosidad, con respecto a la probeta ST.

Fig. 11.355: Espectro combinado representativo de los resultados de RMN para las probetas de granito (MTG16) tratadas con Estel[®]1000 (S), Tegosivin[®] (H) y Estel[®]1000+Tegosivin[®] (SH), en comparación con la probeta sin tratamiento (ST).

11.11 HIDROFOBICIDAD (ACE)

LABORATORIO

Teatro-NT

El ensayo de ángulo de contacto estático (ACE) nos permite medir la hidrofobicidad de la superficie de los materiales antes y después del tratamiento, siendo particularmente útil para evaluar la efectividad de los tratamientos hidrofugantes. Un aumento del ángulo de contacto entre la gota de agua y la superficie analizada significa que dicha superficie es más hidrófoba, y por lo tanto disminuye la capacidad de absorción de agua, en relación directa con los ensayos de capilaridad.

Las medidas se han de realizar en superficies horizontales y planas, lo que dificulta la toma en aquellas irregulares y rugosas, como algunas de las caras externas. Por este motivo el número de medidas en las caras externas es generalmente menor al de las internas, llegando, en algunos casos, a no poder realizarse.

Las tablas con los resultados de las medidas de ángulo de contacto estático se adjuntan en el Anexo XI.III.C (Tablas 11.143-11.155).

Mármol blanco:

Todos los tratamientos originan un incremento en el ángulo de contacto PRE-T ($55^{\circ} \pm 30$), siendo el doble tratamiento (SH) el más efectivo en este sentido, con un aumento medio del 54% en POST-T(I) ($85^{\circ} \pm 11$) y del 32% en POST-T(II) ($73^{\circ} \pm 9$) (Figura 11.356). Naturalmente, las caras externas muestran valores medios iniciales menores ($46^{\circ} \pm 22$), en relación con la mayor rugosidad de las superficies alteradas (Figuras 11.357 y 11.359). El incremento de la hidrofobicidad en estas caras es mucho mayor que el de las internas (Figura 11.358), donde se parte de valores iniciales medios altos ($66^{\circ} \pm 16$) y una distribución de datos visiblemente más homogénea. El valor máximo, registrado en las probetas SH en el bloque POST-T(I), es de 87° (Figura 11.360), muy cerca de los 90° , valor a partir del cual se considera que una superficie es hidrófoba.

Merece la pena destacar, a modo de interrogante, que tras el doble tratamiento SH, es el Estel[®]1000 el que mejores resultados presenta, con un incremento progresivo, seguido del tratamiento experimental UCAT-10P[®]. El Tegosivin[®] aplicado solo, en cambio, muestra un incremento menor, tanto en caras externas como internas.

La durabilidad de los tratamientos hidrofugantes (H, SH y N), a diferencia del consolidante, evoluciona en sentido decreciente ya que muestran mayor eficacia hidrorrepelente en el primer año tras la aplicación del producto, reduciéndose posteriormente en el bloque POST-T(II), en algunos casos, como el de SH, de forma significativa, hasta casi la mitad del aumento registrado en POST-T(I).

Fig. 11.356: Gráficos representativos de los valores promedio de ángulo de contacto estático $\theta(^{\circ})$ en las probetas de mármol blanco (MTM27, 29, 30), tratadas con Estel[®]1000 (S), Tegosivin[®] (H), Estel[®]1000+Tegosivin[®] (SH) y UCAT-10P[®] (N), en los bloques PRE-T (tonos claros), POST-T(I) (tonos medios) y POST-T(II) (tonos oscuros); **Fig. 11.357:** *Idem* Caras externas; **Fig. 11.358:** *Idem* Caras internas.

Fig. 11.359: Contacto de la gota con la superficie externa de la probeta de mármol blanco MTM27-8 durante el ensayo de ángulo de contacto estático PRE-T.

Fig. 11.360: Contacto de la gota con la superficie externa del área SH de la probeta de mármol blanco MTM27-8 durante el ensayo de ángulo de contacto estático POST-T(II).

Mármol rosa:

Los resultados obtenidos en las probetas de mármol rosa muestran efectos contrarios en las caras externas e internas, haciendo poco representativos los valores promedios (Figura 11.361), que presenta una reducción del ángulo de contacto en todas las probetas analizadas, fruto de los e.e.a.a.

Partiendo de valores PRE-T bastante dispares, $52^{\circ} \pm 2$ de media en las caras externas y $73^{\circ} \pm 6$ en las internas, los resultados muestran un incremento de $\theta(^{\circ})$ en las externas (máximo del 54% en N y mínimo del 10% en H) (Figura 11.362), y un descenso general en las internas (máximo de -33% en N y mínimo de -1% en SH) (Figuras 11.363-11.365), con la excepción de S que presenta un valor positivo del 2%.

Fig. 11.361: Gráfico representativo de los valores promedio de ACE $\theta(^{\circ})$ en las probetas de mármol rosa (MTM18 y MTM5), tratadas con Estel[®]1000 (S), Tegosivín[®] (H), Estel[®]1000+Tegosivín[®] (SH) y UCAT-10P[®] (N), en los bloques PRE-T (tonos claros) y POST-T (tonos oscuros).

Fig. 11.362: Gráfico representativo de los valores promedio de ACE $\theta(^{\circ})$ en las caras externas de las probetas de mármol rosa (MTM18 y MTM5), tratadas con Estel[®]1000 (S), Tegosivín[®] (H), Estel[®]1000+Tegosivín[®] (SH) y UCAT-10P[®] (N), en los bloques PRE-T (tonos claros) y POST-T (tonos oscuros).

Fig. 11.363: Gráfico representativo de los valores promedio de ACE θ (°) en las caras internas de las probetas de mármol rosa (MTM18 y MTM5), tratadas con Estel® 1000 (S), Tegosivín® (H), Estel® 1000+Tegosivín® (SH) y UCAT-10P® (N), en los bloques PRE-T (tonos claros) y POST-T (tonos oscuros).

Fig. 11.364: Contacto de la gota con la superficie interna de la probeta de mármol rosa MTM18-11 durante el ensayo de ángulo de contacto estático PRE-T.

Fig. 11.365: Contacto de la gota con la superficie interna del área N de la probeta de mármol rosa MTM18-11 durante el ensayo de ángulo de contacto estático POST-T(II).

Mármol gris:

Como en el caso anterior, los resultados POST-T obtenidos en el mármol gris son dispares y poco homogéneos, fruto del sometimiento de las probetas a e.e.a.a. Los valores promedios indican una reducción general del valor θ (°) en todos los casos, en menor medida en aquellas probetas con doble tratamiento SH (Figura 11.366).

Las caras externas presentan un aumento en el caso de H exclusivamente (Figuras 11.369 y 11.370), mientras SH apenas sufre variaciones con respecto a PRE-T y N se reduce. No se han podido obtener medidas POST-T en el área tratada con Estel® 1000 por lo irregular y rugoso de la superficie (Figura 11.367). En las caras internas la reducción del ángulo de contacto es evidente en todos los tratamientos, mostrando un mayor acercamiento a los valores PRE-T en el caso de SH (Figura 11.368).

Fig. 11.366: Gráficos representativos de los valores promedio de ángulo de contacto estático $\theta(^{\circ})$ en las probetas de mármol gris (MTM4), tratadas con Estel[®] 1000 (S), Tegosivín[®] (H), Estel[®] 1000+Tegosivín[®] (SH) y UCAT-10P[®] (N), en los bloques PRE-T (tonos claros) y POST-T (tonos oscuros); Fig. 11.367: *Idem* Caras externas; Fig. 11.368: *Idem* Caras internas.

Fig. 11.369: Contacto de la gota con la superficie externa de la probeta de mármol gris MTM4-13 durante el ensayo de ángulo de contacto estático PRE-T.

Fig. 11.370: Contacto de la gota con la superficie externa del área H de la probeta de mármol gris MTM4-13 durante el ensayo de ángulo de contacto estático POST-T.

Granito:

Las variaciones más notables del ángulo de contacto estático se dan en el granito, con un aumento significativo de la hidrofobicidad en todos los casos analizados. Se trata, además, de medidas muy homogéneas, con valores bajos de desviación. La disgregación granular del

material se manifiesta con valores PRE-T iniciales bajos, de media $22^{\circ} \pm 14$ siendo mucho menor en las caras internas ($17^{\circ} \pm 5$) que en las externas (47°), si bien aquí contamos con una única medida.

El doble tratamiento SH resulta el más eficaz en la creación de una superficie hidrorrepelente, con un aumento medio de 252%, mientras el nanoproducto UCAT-10P[®] es el que menor incremento presenta, 134% de media (Figura 11.371). Este efecto es más notable en las caras internas, aunque es preciso tener en cuenta la dificultad de tomar medidas en las caras externas (Figura 11.372) por su mayor irregularidad y heterogeneidad de las mediciones. Aquí, el incremento asciende a 392% en POST-T(I) y un 376% en POST-T(II) (Figuras 11.373- 11.375), sin alcanzar en ningún caso superiores a los 90° .

En lo relativo a la durabilidad de los tratamientos, aunque existen algunos puntos en los que no se han podido obtener medidas de las caras externas en POST-T, la tendencia muestra una pérdida de eficacia en los tratamiento hidrofugantes tradicionales (H y SH), mientras que el efecto incrementa con el tiempo en el caso del tratamiento consolidante S, y del experimental con doble función consolidante e hidrofugante N.

Fig. 11.371: Gráficos representativos de los valores promedio de ángulo de contacto estático $\Theta(^{\circ})$ en las probetas de granito (MTG16), tratadas con Estel[®] 1000 (S), Tegosivín[®] (H), Estel[®] 1000+Tegosivín[®] (SH) y UCAT-10P[®] (N), en los bloques PRE-T (tonos claros) y POST-T (tonos oscuros).

Fig. 11.372: Gráfico representativo de los valores promedio de ángulo de contacto estático $\Theta(^{\circ})$ en las caras externas de las probetas de granito (MTG16), tratadas con Estel[®] 1000 (S), Tegosivín[®] (H), Estel[®] 1000+Tegosivín[®] (SH) y UCAT-10P[®] (N), en los bloques PRE-T (tonos claros), POST-T(I) (tonos medios) y POST-T(II) (tonos oscuros).

Fig. 11.373: Gráfico representativo de los valores promedio de ángulo de contacto estático $\theta(^{\circ})$ en las caras internas de las probetas de granito (MTG16), tratadas con Estel[®] 1000 (S), Tegosivín[®] (H), Estel[®] 1000+Tegosivín[®] (SH) y UCAT-10P[®] (N), en los bloques PRE-T (tonos claros), POST-T(I) (tonos medios) y POST-T(II) (tonos oscuros).

Fig. 11.374: Contacto de la gota con la superficie externa de la probeta de granito MTG16-14 durante el ensayo de ángulo de contacto estático PRE-T.

Fig. 11.375: Contacto de la gota con la superficie externa del área H de la probeta de granito MTG16-14 durante el ensayo de ángulo de contacto estático POST-T(II).

Pintura mural:

Éste ha sido el único método utilizado para medir las modificaciones en las propiedades hídricas de la pintura mural. Todos los tratamientos implican un considerable aumento de la hidrofoicidad de la superficie pictórica, con la ventaja de contar con resultados bastante uniformes para cada bloque de medida (Anexo XI.III.C: Tabla 11.155).

Como se aprecia en el gráfico (Figura 11.376) todas las superficies medidas cuentan con valores de ángulo de contacto PRE-T entre 10° y 20° , y alcanzan valores POST-T entre 65° y 75° , tanto en POST-T(I) como en POST-T(II). Aunque las variaciones son muy uniformes en todos los casos, el mayor aumento de la hidrofoicidad superficial se da en el fragmento MCM25 tratado con PB72, con un coeficiente final de incremento de 514% (Figura 11.377 y 11.378).

Fig. 11.376: Gráfico representativo de los valores promedio de ángulo de contacto estático $\theta(^{\circ})$ en los fragmentos de pintura mural (MCM23, 24, 25), tratadas con Estel® 1000 (S), Paraloid® B72 (PB72) y Acril® 33 (ACR), en los bloques PRE-T (tonos claros), POST-T(I) (tonos medios) y POST-T(II) (tonos oscuros).

Fig. 11.377: Contacto de la gota con la superficie policromada del fragmento de pintura mural MCM25 durante el ensayo de ángulo de contacto estático PRE-T.

Fig. 11.378: Contacto de la gota con la superficie policromada del fragmento de pintura mural MCM25 (PB72) durante el ensayo de ángulo de contacto estático POST-T(II).

11.12 ABSORCIÓN DE AGUA MEDIANTE PIPETA DE KARSTEN

IN SITU

Teatro-NT

El ensayo de absorción mediante pipeta o tubo de Karsten es el único realizado *in situ* sobre las zonas NT. El principal objetivo es comparar estos resultados, en la medida de lo posible, con aquellos obtenidos en laboratorio, principalmente los de capilaridad. Sin embargo, las diferencias entre los métodos, así como las limitaciones y diferentes características del contexto arqueológico solo permiten una aproximación comparativa teórica.

Las Tablas 11.156 a 11.160 del Anexo XI.III.D muestran los resultados obtenidos.

Mármol blanco:

La gráfica de la Figura 11.379 muestra los resultados obtenidos en las diferentes zonas, con y sin tratamiento, de la cornisa de mármol blanco T4. La zona tratada con Estel[®]1000 (S) es la que más agua absorbe, con 1,6ml a los 30min, frente los 0,5ml del área sin tratar (ST) (es preciso mencionar que la zona S se encuentra más disgregada que la ST⁷⁴). Las áreas tratadas con productos hidrofugantes (H, SH y N), son las que menos agua han absorbido, con un máximo de 0,2ml en 30min en el área H y un mínimo de 0,1ml en las áreas SH y N.

⁷⁴ En el Anexo XII se presentan imágenes relativas al desarrollo de los ensayos, tanto en laboratorio como *in situ*.

Fig. 11.379: Cantidad de agua absorbida (ml) en las zonas sin tratamiento (ST) y tratadas con Estel[®] 1000 (S), Tegosivín[®] (H), Estel[®] 1000+Tegosivín[®] (SH) y UCAT-10P[®] (N) del área T4 de mármol blanco.

La permeabilidad al agua de lluvia PA_{LL} , según la clasificación de Grunau (Grunau, 1970), y el grado de protección hidrofugante PD_{LP} (%) definido en la norma UNE-EN 16581: 2016, se presentan en la Tabla 11.12.1:

MÁRMOL BLANCO (T4)		
	PA_{LL}	PD_{LP}
ST	Impermeabilidad relativa	
S	Permeabilidad media	-150%
H	Impermeable	67%
SH	Impermeable	100%
N	Sin actividad capilar	77%

Tabla 11.12.1: Permeabilidad al agua de lluvia de las áreas de mármol blanco T4 sin tratamiento (ST) y tratadas con Estel[®] 1000 (S), Tegosivín[®] (H), Estel[®] 1000+Tegosivín[®] (SH) y UCAT-10P[®] (N) según la clasificación de Grunau, y grado de eficacia protectora (PD_{LP}).

Mármol rosa:

El mármol rosa presenta, en general, una escasa permeabilidad, tanto en las zonas tratadas como en aquellas sin tratamiento (Figura 11.380). Las variaciones entre las diferentes áreas son escasas. Únicamente sobresale, muy levemente, el área tratada con Estel[®] 1000, transcurridos 30min absorbe la misma cantidad de agua que la zona sin tratar (ST) –0,1ml–. Las áreas tratadas con productos hidrofugantes no absorben nada de agua en los 30 minutos que dura el ensayo.

Fig. 11.380: Cantidad de agua absorbida (ml) en las zonas sin tratamiento (ST) y tratadas con Estel[®] 1000 (S), Tegosivín[®] (H), Estel[®] 1000+Tegosivín[®] (SH) y UCAT-10P[®] (N) del área T9 de mármol rosa.

Tanto las áreas ST como S se podrían clasificar como impermeables al agua de lluvia, mientras H, SH y N carecen de actividad capilar. El grado de eficacia protectora para todos los tratamientos hidrofugantes es del 100% (Tabla 11.12.2):

MÁRMOL ROSA (T9)		
	PA_{LL}	PD_{LP}
ST	Impermeable	
S	Impermeable	44%
H	Sin actividad capilar	100%
SH	Sin actividad capilar	100%
N	Sin actividad capilar	100%

Tabla 11.12.2: Permeabilidad al agua de lluvia de las áreas de mármol rosa T9 sin tratamiento (ST) y tratadas con Estel[®] 1000 (S), Tegosivín[®] (H), Estel[®] 1000+Tegosivín[®] (SH) y UCAT-10P[®] (N) según la clasificación de Grunau, y grado de eficacia protectora (PD_{LP}).

Mármol gris:

La única diferencia entre el mármol gris y el rosa es que la zona S absorbe algo más de agua en el caso del gris, 0,4ml a los 30 minutos (Figura 11.381). Además de los datos obtenidos mediante la pipeta, la impermeabilidad de la superficie queda patente también en la imagen de la Figura 11.382, donde se aprecian perfectamente las gotas de agua adheridas a la superficie tras una mañana de lluvia.

Fig. 11.381: Cantidad de agua absorbida (ml) en las zonas sin tratamiento (ST) y tratadas con Estel[®] 1000 (S), Tegosivín[®] (H), Estel[®] 1000+Tegosivín[®] (SH) y UCAT-10P[®] (N) del área T9 de mármol rosa.

Fig. 11.382: Área SH de la placa T3 de mármol gris, en la que se puede apreciar la impermeabilidad de la superficie, que retiene las gotas. En la esquina inferior izquierda se puede observar parte del área no tratada, donde no se da esa retención de gotas superficiales (imagen tomada en noviembre de 2014).

Todas las áreas del mármol gris se clasifican como carentes de actividad capilar, mientras el área S se podría considerar impermeable. La diferencia en el índice de protección hidrofugante, en cambio, es radicalmente diferente entre el tratamiento consolidante y los hidrofugantes (Tabla 11.12.3):

MÁRMOL GRIS (T3)		
	PA_{LL}	PD_{LP}
ST	Sin actividad capilar	
S	Impermeable	-344%
H	Sin actividad capilar	100%
SH	Sin actividad capilar	100%
N	Sin actividad capilar	100%

Tabla 11.12.3: Permeabilidad al agua de lluvia de las áreas de mármol gris T3 sin tratamiento (ST) y tratadas con Estel[®] 1000 (S), Tegosivín[®] (H), Estel[®] 1000+Tegosivín[®] (SH) y UCAT-10P[®] (N) según la clasificación de Grunau, y grado de eficacia protectora (PD_{LP}).

Granito:

Las diferencias en los efectos que cada tratamiento tiene en el granito son notorias, como refleja el gráfico de la Figura 11.383. Los tratamientos H y SH son claramente los que mayor efecto hidrofugante tienen, absorbiendo 0,4ml y 0,1ml, respectivamente, tras media hora de ensayo. El tratamiento con doble funcionalidad consolidante e hidrofugante (N) se encuentra en un nivel intermedio, con una absorción máxima de 1,3ml a los 30 minutos. Las

áreas que mayor permeabilidad muestran son ST (2,7ml) y S (3,4ml), que además incrementa exponencialmente con el paso del tiempo.

Fig. 11.383: Cantidad de agua absorbida (ml) en las zonas sin tratamiento (ST) y tratadas con Estel[®] 1000 (S), Tegosivín[®] (H), Estel[®] 1000+Tegosivín[®] (SH) y UCAT-10P[®] (N) del área T2 de granito.

El rango de permeabilidad al agua y el grado de eficacia hidrofugante varía según cada área, siguiendo la tendencia vista en los mármoles (Tabla 11.12.4):

GRANITO (T2)		
	PA_{LL}	PD_{LP}
ST	Permeabilidad media	
S	Permeabilidad media	-20%
H	Impermeabilidad relativa	83%
SH	Sin actividad capilar	93%
N	Permeabilidad media	63%

Tabla 11.12.4: Permeabilidad al agua de lluvia de las áreas de granito T2 sin tratamiento (ST) y tratadas con Estel[®] 1000 (S), Tegosivín[®] (H), Estel[®] 1000+Tegosivín[®] (SH) y UCAT-10P[®] (N) según la clasificación de Grunau, y grado de eficacia protectora (PD_{LP}).

II. DISCUSIÓN

El estudio del estado de conservación, expuesto anteriormente, ha demostrado la implicación que el agua, tanto capilar procedente del terreno, como de infiltración y de lluvia, tiene en los procesos de degradación que afectan al Teatro romano de Mérida y Casa del Mitreo. Por este motivo la evaluación de los cambios en las propiedades hídricas de los materiales es clave a la hora de evaluar la efectividad y compatibilidad de los tratamientos analizados en este estudio.

Si hacemos un repaso general a este último bloque salta a la vista que existe una mayor homogeneidad y claridad en los resultados obtenidos en cuanto a los efectos de los tratamientos en las propiedades hídricas de los materiales, al menos en comparación con los bloques de análisis anteriores. Los tratamientos hidrofugantes son, en términos generales, efectivos en la creación de barreras hídricas protectoras, destacando la eficacia del doble tratamiento (SH) por encima del resto. Las técnicas empleadas aportan una visión bastante completa de los efectos que los tratamientos tienen sobre la capacidad de absorción y permeabilidad, así como en los cambios del sistema poroso en mármol blanco y granito. En los mármoles rosa y gris, en cambio, tanto su escasa porosidad original, que aumenta notablemente el margen de error en los ensayos de tipo hídrico (Appolonia *et al.*, 1995), como los cambios provocados por los e.e.a.a. generan resultados anómalos y poco representativos.

Además de medir parámetros relacionados con la absorción de agua, los valores PRE-T nos dan información valiosa sobre la capacidad de absorción de los productos de restauración aplicados. Obviamente, la gran diferencia entre los valores de porosidad abierta y capilaridad del mármol y los del granito condicionan en gran medida la penetración del tratamiento y, por lo tanto, sus efectos. Así, mientras que en el mármol, de forma más notable en los mármoles rosa y gris, los tratamientos apenas penetran en las capas más superficiales, la capacidad de absorción del granito y la alta conectividad de su sistema poroso favorecen una mayor penetración del producto hacia el interior. Los productos hidrofugantes crean una barrera protectora meramente superficial en los mármoles, mientras que apenas penetra en las capas internas dada su escasa porosidad. En el granito, la capa protectora alcanza mayor profundidad pero además implica la transformación del sistema poroso del material, al menos de las capas más cercanas a la superficie.

Efectos derivados de la aplicación de Estel[®]1000 (S):

- En el mármol blanco el Estel[®]1000 consigue rellenar los macroporos más superficiales, reduciendo levemente la cantidad de agua retenida en la superficie y aumentando la hidrofobicidad. Por otro lado, se dan dos factores que impiden un mayor efecto protector del tratamiento: 1. El craquelado de la capa consolidada que pudimos confirmar gracias al SEM (punto 10); 2. El aumento progresivo de la microporosidad en las capas más superficiales, lo cual favorece una mayor velocidad de succión capilar, alcanzando el agua una altura mayor tras el tratamiento, como evidencian los resultados de TIR.
- El comportamiento del Estel[®]1000 en el granito difiere en algunos puntos. La reducción en la capacidad de absorción capilar es similar en proporción a la del mármol, pero los resultados de RMN nos permiten matizar más. Aunque se da un efecto contrario al del mármol, reduciendo la microporosidad en favor de la mesoporosidad, la cantidad de agua retenida en la superficie no varía, lo que indica que los cambios tienen lugar en capas más internas.
- En ambos casos el Estel[®]1000 ralentiza el proceso de desorción, retardando la evaporación del agua que queda retenida durante más tiempo en el interior. El producto ha creado una barrera exterior, sobre la superficie, que impide la transpiración. Esta barrera permite la entrada de agua líquida, pero perjudica la salida del vapor de agua desde el interior. Este efecto, además, se incrementa con el tiempo, siendo más evidente a medio plazo que a corto plazo.

Efectos derivados de la aplicación de Tegosivin[®] (H y SH):

- En todos los casos la capacidad de succión capilar se reduce de forma evidente, sin embargo, existen diferencias en lo que a la transformación del sistema poroso se refiere. En el caso del granito el Tegosivin[®] aplicado solo (H) crea una barrera hídrica que simplemente reduce la cantidad de agua que entra desde el exterior; el doble tratamiento, además, modifica el sistema poroso por efecto del tratamiento consolidante, aumentando la mesoporosidad en el mármol y la microporosidad en el granito. El resultado obtenido mediante RMN para la probeta H de mármol blanco demuestra que la mayoría del agua presente es agua superficial, que no ha penetrado.
- Las imágenes termográficas nos demuestran que la consolidación previa aumenta la eficacia protectora, y que el tratamiento solo (H) es menos eficaz, pero también modifica en menor medida las propiedades originales del material.

Efectos derivados de la aplicación de UCAT-10P® (N):

- El producto UCAT-10P® tiene un comportamiento similar al del Tegosivin®, destacando más por su función protectora y menos por aquella consolidante. Aunque los resultados son menos uniformes, muestra una eficacia hidrofugante evidente. El efecto de este producto demuestra, en algunos ensayos, una eficacia progresiva, siendo mayor a medio plazo.

En los mármoles analizados la diferencia de resultados entre las caras externas, alteradas, donde el producto penetra más por su mayor porosidad (aunque escasamente en todo caso), y las internas, sanas, y de porosidad muy reducida, nos permite comprobar que existe una relación directa entre una mayor penetración y una mayor eficacia protectora.

La penetración del producto también influye decisivamente en lo relativo a la durabilidad y posibles daños derivados. El uso de productos hidrofugantes sobre el patrimonio histórico construido ha estado rodeado siempre de cierta polémica entre los expertos en conservación, dado el riesgo de alteraciones indeseables sobre el material (ver punto 2.5), pero también se cuestiona ampliamente su eficacia a medio y largo plazo. Estos efectos están íntimamente relacionados con la capacidad de penetración de los tratamientos y el grosor de la capa protectora. La combinación de los ensayos realizados en este bloque, y su integración con los resultados de bloques anteriores, nos permite extraer algunas conclusiones en este sentido.

En el caso de los tratamientos consolidantes se busca la máxima penetración del producto, debiendo evitar en todo momento la creación de una capa superficial que altere la capacidad de transferencia de humedad hacia el exterior (AA.VV, 2014). Como hemos comprobado en los anteriores bloques de ensayos, principalmente mediante SEM y en el análisis de las propiedades físico-mecánicas, en los materiales tratados con Estel®1000 se crea dicha capa superficial, tanto en el mármol como en el granito, a pesar de la mayor penetración del producto en éste último. Ello explica los resultados obtenidos mediante TIR para el ensayo de desorción y se puede considerar como un efecto indeseable y potencialmente dañino a largo plazo.

También el método de aplicación de los productos influye. En relación con lo anteriormente señalado, los análisis de Pinto y Rodrigues (2012) indican que la impregnación con brocha, el método utilizado en este estudio, tiende a crear una barrera más potente en la superficie de los materiales tratados, en comparación con otros métodos como la aplicación mediante

absorción capilar o la total inmersión, métodos, por otra parte, de imposible o difícil aplicación *in situ*.

En el caso de los mármoles rosa y gris, además de la escasa porosidad original del material, la presencia de sales residuales (procedentes de los e.e.a.a) acentúan la incapacidad de penetración del tratamiento (Van Hees y Brocken, 2004), por lo que esta desventaja será más pronunciada. Por otra parte, los estudios realizados por Alonso y Esbert (1994) demostraron que es más perjudicial la superposición del doble tratamiento consolidante + hidrofugante, que solo el hidrofugante, cuando se da sobre materiales porosos con presencia de sales en su interior, una premisa que habría que evaluar a largo plazo.

Para profundizar en el daño derivado de la reducción de la capacidad de transpiración y trasladar los resultados al contexto arqueológico sería necesario realizar ensayos de permeabilidad al vapor de agua. Con el fin de reproducir más fielmente las condiciones del contexto *in situ* se debería tratar únicamente una de las superficies de la probeta (la exterior), para permitir la entrada de agua por el lado en contacto con el terreno o fuente de humedad, emulando el modo en que sucede *in situ*.

La escasa durabilidad de los productos hidrofugantes queda patente en la mayoría de ensayos realizados, reduciéndose con el tiempo en la mayoría de los casos (únicamente en los ensayos de capilaridad se registra un aumento de la eficacia). Esta desventaja ha sido mencionada por otros autores (Ferreira Pinto y Delgado Rodrigues, 2000; Doehne y Price, 2010), recalcando la necesidad de mantenimiento o retratamiento de los materiales que se desea proteger del agua exterior. A pesar de ello, es posible diferenciar una mayor durabilidad del efecto protector en el caso de UCAT-10P® (N), siendo menor en el caso del Tegosivin®, en SH especialmente.

En la pintura mural, aunque solo se han realizado ensayos de medición de ángulo de contacto estático, los resultados dejan poco margen de duda en cuanto a la eficacia protectora de los tratamientos aplicados, con incrementos muy notables de la hidrofobicidad de la superficie tratada en todos los casos.

Tratar de trasladar los resultados obtenidos en laboratorio al contexto *in situ* es siempre arriesgado ya que las variables del contexto arqueológico y las condiciones en las que se encuentran los materiales son claramente diversas. Sin embargo, la uniformidad de los resultados obtenidos en laboratorio, y su integración con los pocos datos obtenidos *in situ* nos permite realizar una hipótesis plausible, dadas las limitaciones para realizar este tipo de ensayos sobre los materiales conservados *in situ*.

Como punto de partida conviene señalar que los tratamientos aplicados *in situ*, a diferencia de las probetas analizadas en laboratorio, son aplicados únicamente en la superficie expuesta y alterada, quedando el resto del volumen de la pieza cubierto por los elementos adyacentes (materiales pétreos naturales o artificiales). La mayoría de elementos analizados *in situ* se encuentran en el basamento, por lo que la evaluación de la absorción capilar es particularmente útil, siendo éste el ensayo más indicado para determinar la capacidad de absorción capilar del material pétreo (Peruzzi *et al.*, 2003). Aunque los resultados de la pipeta son puntuales al contar con una única medida, y la comparación con los resultados obtenidos en laboratorio es algo dudosa al utilizar diferentes técnicas, lo cierto es que los resultados obtenidos con la pipeta coinciden, en términos generales, con los de capilaridad de laboratorio. La tendencia de variación de cada tratamiento muestra un patrón común en los distintos materiales analizados, siendo S la zona de mayor absorción, por encima de la zona sin tratar (ST), y siendo H y SH las de menor, por lo que podemos considerar estos resultados representativos y comparables con los de laboratorio. Con el fin de obtener valores cuantitativos más precisos que permitan integrar ambos resultados relacionamos la diferencia en la ganancia de agua ($\Delta g/m^2$) por unidad de tiempo (a los 1, 5, 10 y 30 minutos, respectivamente) para cada una de las técnicas. Esto nos lleva a obtener el coeficiente de correlación de Pearson (r), que permite determinar la relación entre distintas variables (Pita Fernández y Pértegas Díaz, 2001). Para ejemplificar un único caso se ha utilizado el granito al ser el material que muestra resultados más uniformes y representativos.

La Figura 11.384 nos permite afirmar la existencia de una relación lineal positiva no perfecta para todos los tratamientos analizados. Cuando existe una relación lineal positiva entre dos variables el coeficiente de correlación de Pearson se sitúa entre el 0 y el 1, y permite cuantificar la intensidad de la relación entre dichas variables (cuanto más cerca de 1 más intensa es la correlación) (Vila *et al.*, 2016). Los valores de r se muestran junto a las gráficas correspondientes a cada tratamiento. En todos los casos el grado de correlación de Pearson (r) está cercano a 1, con un valor medio de 0,94.

Fig. 11.384: Relación entre los resultados obtenidos mediante los ensayos de capilaridad y pipeta de Karsten a partir del cálculo de la diferencia en la ganancia de agua ($\Delta g/m^2$) por unidad de tiempo, a los 1, 5, 10 y 30 minutos, respectivamente (el incremento del tiempo viene representado por un aumento del tono de los colores asignados a cada tratamiento). En la parte inferior derecha de cada gráfico se indica el coeficiente de correlación de Pearson (r) para cada una de las variables analizadas.

Confirmada la existencia de relación, aunque no sea una correlación lineal perfecta, podemos comparar el grado de eficacia de los tratamientos en los diferentes contextos a partir de los coeficientes PD_c (%)⁷⁵, para capilaridad, y PD_{LP} (%)⁷⁶, para la pipeta (Tabla 11.II.1).

GRANITO		
	PD_c	PD_{LP}
S	34%	20%
H	93%	83%
SH	95%	93%
N	52%	63%

Tabla 11.II.1: Relación entre los coeficientes PD_c (%) y PD_{LP} (%) que determinan el grado de eficacia protectora de los diferentes tratamientos aplicados sobre el granito, en laboratorio mediante el ensayo de capilaridad e *in situ* mediante el ensayo de la pipeta de Karsten.

⁷⁵ Ver punto 7.14

⁷⁶ Ver punto 7.16

La tendencia mostrada por ambos métodos es claramente la misma para los distintos tratamientos evaluados, aunque existen ciertas diferencias debido a varios factores: 1/ por un lado la absorción de agua mediante la pipeta es siempre menor que mediante capilaridad, esto se debe fundamentalmente a dos causas, a. el contacto entre la pipeta y el substrato es más irregular y b. la absorción de agua que se da segundos antes del inicio real del ensayo (el ensayo se inicia solo cuando el nivel de agua ha alcanzado el punto cero en la gradación del tubo, por lo que el agua absorbida mientras se rellena el tubo no se tiene en cuenta) (Vandevoorde *et al.*, 2013); 2/ por otro lado, las condiciones de la superficie alterada *in situ* es diferente a las de la superficie de las probetas analizadas en laboratorio, siendo estas últimas superficies internas, no expuestas al medio externo (aunque disgregadas) y notablemente más lisas, al ser superficies de corte reciente. Otra circunstancia a destacar es el contenido en sales del granito conservado *in situ*, como se indicó en el estudio del estado de conservación (Figura 8.18, pag. 140), mucho más elevado que el de las probetas⁷⁷. Este hecho puede ser determinante a la hora de valorar la idoneidad del tratamiento y posibles efectos adversos derivados (Pinna, Salvadori y Porcinai, 2011). Como ya hemos mencionado anteriormente, el contenido en sales perjudica la capacidad de penetración de los tratamientos (Van Hees y Brocken, 2004), y por lo tanto la eficacia será también menor.

Los tratamientos hidrofugantes sin duda protegen el material del agua exterior, pero *in situ* es más complicado evitar la entrada de agua capilar desde el terreno (bien humedad del terreno, bien por la filtración del encharcamiento de agua de lluvia). El Estel[®]1000 no tiene capacidad para encapsular las sales (Berry, 1994) que, en el caso de las sales higroscópicas, siguen siendo capaces de absorber humedad. Hemos comprobado que la aplicación del Estel[®]1000 retarda el proceso desorción en el caso del granito y mármol blanco (bien por la creación de una barrera externa, bien por la transformación del sistema poroso, o por la conjunción de ambas), lo que podría causar daños por disgregación en las capas más cercanas a la superficie tratada. Este daño se intensificaría en las zonas de separación entre la superficie externa tratada y otra no tratada por donde el vapor de agua encontraría salida, cristalizando las sales en esta interfaz a modo de frente de desecación. El mismo efecto tendría en las superficies tratadas con productos hidrofugantes, al impedir la salida del vapor de agua. Este efecto no es visible en los ensayos realizados en laboratorio mediante TIR porque la barrera hidrofugante, aplicada en todo el volumen de la probeta, impide la entrada de agua durante el proceso de imbibición, y

⁷⁷ Las probetas han pasado por diversos procesos de limpieza con agua y ensayos hídricos que han funcionado a modo de desalación, rebajando notablemente su contenido en sales, ya bajo originalmente (bloques que han estado ya largo tiempo expuestas a la intemperie y lavados por el agua de lluvia).

por tanto la desorción es muy rápida. *In situ*, en cambio, la entrada de humedad desde el terreno está asegurada, al no estar tratadas todas las superficies de los elementos pétreos. Para confirmar si lo anteriormente mencionado ha tenido lugar en el frente escénico del Teatro en relación con los antiguos tratamientos tendríamos que tener documentación más precisa sobre el estado de conservación previo a la intervención, sobre todo el nivel de disgregación granular pre-tratamiento, por lo que no es posible corroborar daño alguno relacionado con dicha intervención a día de hoy.

La relación entre los datos obtenidos con la pipeta de Karsten y los de ángulo de contacto, en cambio, tiende a ser de tipo lineal negativo, es decir, el incremento de θ ($^{\circ}$) se asocia a una disminución de la capacidad de absorción de agua a baja presión (Figura 11.385).

Fig. 11.385: Relación entre los valores de ACE y pipeta de Karsten para los diferentes tratamientos analizados S (amarillo), H (rojo), SH (azul) y N (verde).

Entre las alteraciones documentadas *in situ* relacionadas con la aplicación de hidrofugantes se han mencionado ya las marcas de escorrentías que estos productos dejan en las cornisas de mármol blanco (Figura 8.13, pág. 138) y la proliferación del biodeterioro. Los resultados obtenidos y observaciones documentadas en el estudio del estado de conservación nos permiten afirmar que los tratamientos hidrofugantes a base de Tegosivin[®] provocan modificaciones de la escorrentía superficial y en el transporte de sales solubles a través del material (ICOMOS, 2008; Thomas *et al.*, 2008).

Existe una evidente falta de métodos analíticos de precisión para el desarrollo de ensayos hídricos *in situ*, encontrando en la bibliografía numerosas tentativas para dar con nuevos métodos y técnicas (Van Hees *et al.*, 1995; Vallet *et al.*, 1999; Pardini, y Tiano, 2004; Drdácky *et al.*, 2011; Vandevoorde *et al.*, 2013). Como ya ha sido remarcado, la particular utilidad del ensayo de capilaridad es notoria (Peruzzi *et al.*, 2003), por lo que se hace necesario encontrar alternativas que permitan analizar este fenómeno en el contexto *in situ* con mayor

precisión. En este sentido, se plantea aquí una nueva propuesta metodológica que valora el uso alternativo de la termografía IR como método portátil y no destructivo para evaluar, *in situ*, tanto la capacidad de succión capilar como la de desorción. Aunque la técnica se usa habitualmente para estudios de diagnóstico, y principalmente para la detección de humedades en patrimonio construido, el uso de la termografía IR tal y como se ha ensayado en este proyecto (para la monitorización de ensayos de capilaridad y desorción) no ha sido documentado hasta la fecha, por lo que esta propuesta supone un campo novedoso de estudio, sobre el que sería interesante profundizar en el futuro en el campo experimental.

El primer paso es determinar si existe correlación entre los datos obtenidos con ambas técnicas, ensayo de capilaridad y TIR. Como ya hicimos anteriormente, se ha comparado el valor de la ganancia de agua ($\Delta g/m^2$) por parte de las probetas en el ensayo de capilaridad, con la variación de la temperatura ($\Delta^\circ C$) documentada mediante TIR y su evolución en el tiempo, así como calculado el coeficiente de correlación de Pearson (r) (Figura 11.386).

Fig. 11.386: Correlación entre los resultados obtenidos mediante los ensayos de capilaridad y TIR a partir del cálculo de la diferencia entre la ganancia de agua ($\Delta g/m^2$) y la variación de la temperatura ($\Delta^\circ C$) por unidad de tiempo (h) (el incremento del tiempo viene representado por un progresivo oscurecimiento de los colores asignados a cada tratamiento). En la parte inferior izquierda de cada gráfico se indica el coeficiente de correlación de Pearson (r) para cada una de las variables analizadas.

En todos los casos se demuestra que existe correlación entre los resultados obtenidos, siendo una correlación de tipo lineal negativo en la mayoría de los casos (H, SH y N), mientras en el caso de S se da una correlación no lineal, existiendo correlación en cualquier caso. Esto supone que el aumento de peso de las probetas durante el ensayo de capilaridad, asociado a la ganancia de peso por unidad de superficie, implica un descenso de la temperatura, de forma que ambas variables tienen una relación directa significativa, con coeficientes de Pearson cercanos al 0.

Las ventajas asociadas a la técnica TIR (portátil, no destructiva, permite la visualización del proceso de análisis) ofrecen sin duda una magnífica alternativa para la determinación *in situ* de las propiedades hídricas de los materiales conservados en zócalos y basamento (en contacto con el terreno) y para la evaluación de tratamientos de consolidación y protección. Para determinar la metodología de estos ensayos a seguir *in situ* se requiere de mayores estudios. Sin embargo, la principal base teórica que establece la necesaria relación entre ambos métodos queda aquí confirmada, lo que posibilita el planteamiento de futuros ensayos experimentales.

III. CONCLUSIONES

- Todos los tratamientos, tanto consolidante (S) como hidrofugantes (H, SH y N), reducen la capacidad de penetración de agua exterior en los materiales analizados.
- Los efectos derivados de la aplicación de los tratamientos sobre mármoles y granito indican:
- Drástica reducción de la capacidad de succión capilar en los materiales tratados con productos hidrofugantes (H, SH y N), moderada en el caso del tratamiento consolidante (S);
 - Cambios poco significativos en la porosidad abierta, con tendencia a una leve disminución;
 - Aumento significativo del ángulo de contacto gota de agua/substrato dejando superficies menos permeables que, sin embargo, no alcanzan el rango de hidrófobas al no sobrepasar los 90°;
 - Cambios en el sistema poroso de los materiales, con diferencias significativas entre los distintos materiales y tratamientos.
- La eficacia protectora de los distintos tratamientos aplicados se ordena de forma ascendente de la siguiente manera:

- Existe una relación evidente entre los resultados obtenidos mediante las diferentes técnicas utilizadas, pero también entre los datos obtenidos en laboratorio y aquellos obtenidos *in situ*, aunque esta relación no es necesariamente lineal perfecta. Esto nos permite hacer una traslación relativa de los resultados al contexto *in situ*, si bien teniendo siempre en cuenta que los tratamientos en este caso se aplican únicamente sobre la superficie expuesta.

- En relación directa con esta última afirmación, cabe destacar que una de las desventajas más evidentes en el uso del Estel[®]1000 es la transformación de sistema poroso y creación de una barrera superficial que, por un lado aumenta la velocidad de succión capilar, y por otro impide la salida de vapor de agua desde el interior hacia el exterior. Esto puede favorecer procesos de deterioro internos relacionados con la presencia de agua de ascensión capilar y sales. Además, algunos resultados indican también un aumento de la porosidad en las zonas tratadas con Estel[®]1000.
- Existe una correlación directa entre los datos obtenidos mediante capilaridad y TIR lo que permite abrir una nueva vía experimental para la valoración de nuevos métodos de análisis y evaluación *in situ* que permitan medir las propiedades hídricas de los materiales en el contexto arqueológico mediante técnicas no destructivas. Asentadas las bases teóricas de la misma, cabe señalar la necesidad de mayor investigación para determinar el procedimiento metodológico a seguir y su viabilidad.

CAPÍTULO IV

CONCLUSIONES FINALES / *FINAL CONCLUSIONS*

12. CONCLUSIONES FINALES / FINAL CONCLUSIONS

Esta tesis presenta un estudio sistemático de los efectos derivados de la aplicación de diferentes tratamientos consolidantes y protectores aplicados sobre material pétreo de dos de los conjuntos arqueológicos contruidos más emblemáticos de la ciudad romana de *Augusta Emerita*; el Teatro romano y la Casa del Mitreo, máximos exponentes de la arquitectura romana imperial y doméstica, respectivamente.

Los materiales objeto de estudio incluyen tanto piedra natural, mármol y granito, como artificial, mortero y pintura mural, principales componentes de ambos conjuntos. Los tratamientos seleccionados han sido ampliamente aplicados sobre dichos materiales pero, además, se trata de productos extensamente utilizados durante décadas sobre todo tipo de material pétreo en España y a nivel internacional, por lo que las conclusiones derivadas de esta tesis son perfectamente extrapolables a otros casos de estudio. Se incluye, además, un tratamiento experimental basado en nanotecnología y sintetizado por el grupo TEP-243 de la UCA, que no había sido antes aplicado sobre material arqueológico.

En este sentido, uno de los principales objetivos vertebradores de este trabajo ha sido su practicidad y aplicabilidad, enfocado, en primer lugar, al conjunto de yacimientos que conforman la ciudad romana de *Augusta Emerita* (puesto que comparten los mismos materiales constructivos), pero también a asentar una base metodológica general para la evaluación de intervenciones de restauración ejecutadas sobre cualquier tipo de conjunto arqueológico y arquitectónico del patrimonio cultural.

Entre las principales aportaciones de esta tesis se destacan las que siguen:

This thesis presents a systematic study of the effects derived from the application of different consolidating and protective treatments applied on stone material from two of the most emblematic archaeological sites in the Roman city of Augusta Emerita; the Roman Theatre and the Mitreo's House, greatest exponents of imperial and domestic Roman architecture, respectively.

Materials under examination include natural stone, marble and granite, as well as artificial stone, mortar and mural painting, main components of both sites. The treatments selected have been widely applied on these materials but, in addition, they are products widely used for decades on all types of stone material in Spain and abroad, so conclusions derived from this thesis are extensively applicable to other case studies. An experimental treatment based on nanotechnology and synthesized by the group TEP-243 of the UCA is also included, a product never tested before on archaeological heritage.

In this sense, one of the main objectives of this work has been its pragmatism and applicability, focused, firstly, on the ensembles of sites within the Roman city of Augusta Emerita (since they share the same construction materials), but also on the establishment of a general methodological basis for the evaluation of restoration interventions carried out on any type of archaeological and architectural heritage site.

Among the main contributions of this thesis are the following:

- ✓ the comprehensive and systematic analysis of the modification of petrophysical properties (surface, physical-mechanical and hydric) of*

- ✓ el análisis integral y sistemático de la modificación de las propiedades petrofísicas (superficiales, físico-mecánicas e hídricas) de los materiales pétreos de procedencia arqueológica causada por la interacción de los distintos productos de restauración con el sustrato;
- ✓ la monitorización de dichos cambios en el tiempo (a corto, medio y largo plazo);
- ✓ el planteamiento de un protocolo metodológico para la evaluación de intervenciones de restauración, basado en técnicas portátiles y no destructivas (dicho protocolo se describe en el Anexo XIII).

Como demuestra el análisis de los antecedentes planteado en el punto 2 de este trabajo, la mayoría de los estudios de evaluación de tratamientos se desarrollan en laboratorio y se basan en el uso de ensayos de envejecimiento artificial acelerado, comparando entre probetas con y sin tratamiento, en la mayoría de los casos. Por este motivo, entre los puntos más destacables de esta tesis cabe señalar los siguientes aspectos metodológicos:

i. El análisis de evaluación se realiza, en la mayoría de los casos, pre- y post-tratamiento sobre la misma superficie, lo que aporta mayor veracidad y representatividad a los resultados. Los ensayos comparativos entre diferentes probetas (con y sin tratamiento), aunque provengan de la misma muestra o bloque, no garantizan que las modificaciones en sus propiedades se den de manera idéntica, ya que parámetros como la anisotropía o el estado de conservación pueden hacer variar sus propiedades. Por ello, la única forma de garantizar una correcta evaluación es realizar dichos ensayos sobre la misma superficie antes y después del tratamiento.

ii. La evolución y durabilidad de los tratamientos se debe estudiar sometiendo a

archaeological stone materials caused by the interaction of the substrate with different restoration products;

- ✓ *the monitoring of those changes over time (in the short, medium and long term);*
- ✓ *the proposal of a methodological protocol for the evaluation of restorative interventions, by means of portable and non-destructive techniques (this protocol is described in Annex XIII).*

As shown by the state of art analysis set out in point 2 of this paper, most of the studies related to the evaluation of restoration treatment are carried out in the laboratory and focused on artificial aging tests, comparing, in most cases, between treated and untreated samples. For this reason, among the most outstanding points of this thesis are the following methodological aspects:

i. The evaluation analysis is performed pre- and post-treatment on the same surface, which contributes to a greater accuracy and representativeness of the results. Comparative tests between different specimens (with and without treatment), even if they come from the same sample or block, do not guarantee that the changes in their properties occur identically, since parameters such as anisotropy or the state of conservation may vary this properties. Therefore, the only way to ensure a correct evaluation is to perform such tests on the same surface before and after treatment.

ii. The evolution and durability of treatments is studied by exposing the materials to natural weathering, in its original context, not by accelerated aging tests, which are never quite precise to the original archaeological environment. The maximum time period analysed for the NT block (new treatments) is two years, while the AT block (former treatments) implies a

los materiales al deterioro natural de su contexto original, no mediante e.e.a.a., que nunca son del todo exactos al medio natural arqueológico original. El lapso máximo de tiempo analizado en el bloque de nuevos tratamientos es de dos años, mientras que el bloque dedicado a los antiguos tratamientos implica un lapso temporal máximo de veinte años desde la intervención.

iii. Los materiales tratados se analizan mediante multitud de técnicas, es decir, desde muy diversos puntos de vista, tanto en laboratorio como *in situ*, y los resultados se interrelacionan para la obtención de conclusiones. Hemos podido comprobar cómo no siempre coinciden los resultados obtenidos en laboratorio con aquellos del contexto *in situ*, donde intervienen multitud de variables, asimismo fluctuantes. Aunque se han aplicado los mismos productos de igual forma sobre los mismos materiales, uno de los factores más influyente es el proceso de polimerización de los productos, que tiene lugar en ambientes muy diversos. Esto nos lleva a concluir que los análisis en su contexto original son siempre imprescindibles.

Dado que cada bloque de resultados presenta discusión y conclusiones propias, en este punto se tratará de hacer una reflexión sintética final agrupando las principales ideas en dos partes: a. Valoración final de los tratamientos y b. Valoración de métodos y técnicas, que incluye una propuesta razonada para el establecimiento de un protocolo metodológico que fomente y facilite la evaluación *in situ* de tratamientos de restauración. Finalmente, se citarán futuras líneas de investigación derivadas del presente trabajo.

maximum period of twenty year, from the time they were applied.

iii. Treated materials are analysed with numerous techniques, thus, from many different points of view, both in the laboratory and in situ, and results are then interrelated to obtain final conclusions. We have been able to confirm that the results obtained in the laboratory do not always match with those obtained in situ, where several fluctuating variables interfere. Although the same products have been applied in equal way on the same materials, one of the most influential factors is the polymerization process of the products, which happens in very different environments. This leads us to conclude that the on-site analyses, in their original context, are always crucial.

Since each block of results presents its own discussion and conclusions, in this point we will try to make a synthetic compendium of the central ideas, grouping them in two parts: a. Final assessment of the treatments, and b. Assessment of methods and techniques, including a reasoned proposal for the establishment of a methodological protocol for the in situ evaluation of restoration treatments. Finally, future lines of research derived from this work will be cited.

Valoración final de los tratamientos / Final assessment of the treatments

Los tratamientos analizados en esta tesis presentan, en términos generales, una eficacia moderada y una durabilidad limitada a medio plazo.

En la piedra natural, los tratamientos hidrofugantes se han mostrado más efectivos que los tratamientos consolidantes. En la pintura mural los tratamientos aplicados muestran una eficacia mayor en la mejora de sus propiedades mecánicas, así como eficacia protectora frente al agua. A pesar de ello, la valoración final es, en la mayoría de los casos, negativa debido a la conjunción de los siguientes factores:

- eficacia escasa o moderada y limitada durabilidad;
- todos los tratamientos conllevan ciertas desventajas, entre las más destacadas están la alteración de la apariencia original o transformaciones en las propiedades hídricas que derivan en una mayor retención de la humedad en el interior del material;
- algunas características propias de los materiales estudiados, como la escasa porosidad del material pétreo natural, por un lado, o la complejidad y fragilidad de la pintura mural, por otro.

En cuanto a las intervenciones de consolidación estructural, reintegración y adhesión de fragmentos, ejecutadas entre las décadas de los años 50 a 70, queda patente el daño producido por el envejecimiento de los materiales (morteros de cemento Portland, anclajes metálicos y adhesiones con resinas epoxi). Especialmente graves son los daños derivados de la corrosión de los anclajes metálicos y la fotodegradación de las resinas epoxi, que provocan la caída de fragmentos pétreos en el frente escénico. Por ello, es recomendable la ejecución de un plan de conservación preventiva específico que analice

Treatments analysed in this thesis show, in general terms, a moderate efficacy and a limited mid-term durability.

Regarding natural stone, water-repellent treatments have shown more effectiveness than the consolidating treatments. In the mural painting the applied treatments show a greater efficiency in the improvement of its mechanical properties, as well as protection effectiveness. In spite of this, the final assessment is, in most of the cases, negative due to the combination of the following factors:

- *low to moderate effectiveness and limited durability;*
- *all the treatments involve certain disadvantages, being the alteration of the original appearance or the transformation of hydric properties resulting in greater retention of moisture within the material among the most outstanding ones;*
- *some characteristics of the stone materials, such as the low porosity of natural stone, on the one hand, or the complexity and fragility of mural painting, on the other.*

Regarding the structural consolidation, reintegration and adhesion interventions performed between the 50s and 70s, the damage caused by aging of the restoration materials is evident (Portland cement mortars, metal anchors and adhesions with epoxy resins). It is also a source of serious degradation processes. Particularly dangerous are the damages caused by the corrosion of the metal anchors and the photodegradation of the epoxy resins, which cause the falling of marble fragments from the front stage. So it is advisable to execute a specific preventive conservation plan that analyses the state of conservation of these

el estado de estos elementos y formule medidas concretas.

De los resultados obtenidos en la fase experimental de esta tesis (basados en la aplicación de tratamientos superficiales de consolidación y protección) podemos concluir que la eficacia y durabilidad de los tratamientos viene determinada por una serie de variables, entre las que destacamos:

- La porosidad del sustrato: La escasa porosidad del mármol (sus tres tipologías) provocan que el tratamiento afecte exclusivamente a la superficie del material. Los resultados indican modificaciones en algunas de sus propiedades que, en ningún caso, tienen lugar a nivel del núcleo. Esto también influye decisivamente en la durabilidad de sus efectos, que será notablemente menor que en el caso de materiales porosos donde el tratamiento tenga mayor capacidad de penetración en el sistema poroso.
- La penetración del tratamiento: directamente relacionado con el punto anterior, pero también con la propia capacidad de penetración del producto (viscosidad, tamaño de molécula, etc.).
- La metodología de aplicación y variables ambientales condicionan el proceso de polimerización del producto y su eficacia.
- El contenido en sales perjudica la capacidad de penetración y resta eficacia al tratamiento.
- La compatibilidad entre el sustrato y el producto:
 - En el material pétreo natural condiciona la intensidad de la reacción consolidante
 - La composición mineral de algunos pigmentos de pintura mural pueden provocar reacciones indeseables que reduzcan efectividad y durabilidad al tratamiento.
- La superposición de tratamientos (previos o

elements and formulates explicit measures.

From the results obtained in the experimental phase of this thesis (based on the application of consolidative and protective superficial treatments) we can conclude that the effectiveness and durability of the treatments are both determined by a chain of variables, among which we highlight:

- The porosity of the substrate: *The low porosity of the marble (all three typologies) cause that the treatment affects exclusively the surface of the material. The results indicate modifications in some of its properties that, in no case, take place at the nucleus level. This also decisively influences the durability of its effects, which will be markedly lower than in the case of porous materials where the treatment has greater capacity of penetration in the porous system.*
- Treatment penetration: *directly related to the previous point, but also with the penetration capacity of the restoration product (viscosity, molecular size, etc.).*
- The methodology of application and environmental variables *are conditioning factors determining the polymerization process.*
- The salt content *undermines the penetration capacity and hampers treatment efficiency.*
- The compatibility between the substrate and the product:
 - *In natural stone material it conditions the intensity of the consolidation reaction;*
 - *The mineral composition of some wall painting pigments can cause undesirable reactions that reduce effectiveness and durability to the treatment.*
- Overlapping of treatments *(previous or*

posteriores) sobre un mismo sustrato, y su interacción.

A modo de resumen, se presentan a continuación fichas relativas a cada uno de los tratamientos aplicados, valorando su efectividad (en relación a la función para la que fue creado), durabilidad (a corto⁷⁸, medio⁷⁹ y largo plazo⁸⁰) y principales desventajas, utilizando el sistema del semáforo:

La efectividad del **Estel®1000** sobre el mármol es escasa, superficial y poco duradera. En el granito, en cambio, las propiedades mecánicas mejoran a corto y medio plazo, mientras la alteración cromática inicial se suaviza a medio plazo. La pintura mural también experimenta un aumento de la cohesión interna, funcionando, además, como protector frente al agua. Aquí, sin embargo, el cambio cromático es excesivo y los daños derivados de la formación de eflorescencias salinas inaceptables (Ficha nº1).

later) on the same substrate, and their interaction.

As a summary, the following sheets resume the final assessment of each of the treatments applied, evaluating their effectiveness (regarding the function for which it was created), durability (in the short¹, mid² and long-term³) and main drawbacks, by using the traffic light system:

The effectiveness of **Estel®1000** on the marble is limited, superficial and with short duration. In granite, instead, the mechanical properties improve in the short and mid-term, while the initial chromatic alteration becomes less pronounced in the mid-term. Mural painting also undergoes an increase of the internal cohesion, working, besides, like protector against the water. Here, however, the chromatic change is excessive as well as damage resulting from the formation of salt efflorescence is unacceptable (Sheet no.1).

Estel® 1000						
		MB	MR	MG	GR	PM
Efectividad	Corto plazo					
	Medio plazo					
	Largo plazo				-	-
Desventajas	Propiedades superficiales	Alteración cromática a corto plazo Aumento de rugosidad			Alteración cromática elevada Aumento de rugosidad	
	Prop. físico-mecánicas	Craquelado del producto tras la polimerización				
		Escasa mejora de la resistencia mecánica			Afloramiento de eflorescencias salinas	
	Prop. hídricas	Aumento de la porosidad Perjudica el proceso de desorción			-	
Valoración final						

Ficha nº1: Evaluación de los efectos derivados de la aplicación de Estel®1000 sobre los mármoles blanco (MB), rosa (MR) y gris (MG), granito (GR) y pintura mural (PM).

⁷⁸ En los primeros 6 meses tras la aplicación / Within the first 6 months after application

⁷⁹ Más de 1 año, menos de 5 años tras la aplicación / More than 1 year, less than 5 years after application

⁸⁰ Más de 5 años / More than 5 years

Estel® 1000						
		WM	PM	GM	GR	MP
Effectiveness	Short-term					
	Mid-term					
	Long-term				-	-
Drawbacks	Superficial properties	Chromatic alteration in the short-term Roughness increment			High chromatic alteration Roughness increment	
	Physic-mechanical properties	Cracking of the restoration product after polymerization				
		Poor mechanical strength improvement			Outcropping of salt efflorescence	
	Hydric properties	Increase of porosity Negative effects on the desorption process			-	
Final assessment						

Sheet nº1: Evaluation of the effects arising from the application of Estel®1000 on white (WM), pink (PM) and grey (GM) marbles, granite (GR) and mural paintings (MP).

El **Tegosivin®** es efectivo en la protección del material frente al agua exterior, algo que ha ralentizado el biodeterioro que tiene lugar en los elementos del frente escénico y que provoca un daño mecánico progresivo por disgregación granular (especialmente evidente en las cornisas de mármol blanco). Sin embargo, el cambio cromático derivado (oscurecimiento y amarilleamiento, evidente en los elementos de mármol blanco) es elevado. Fomenta la aparición de marcas de escorrentías (asociadas a biodeterioro) y puede provocar daños por la reducción de la permeabilidad al vapor de agua en conjunción con la presencia de sales. En el caso del mármol, su escasa porosidad, incluso en los elementos más deteriorados, hace que la necesidad de este tipo de producto sea, cuanto menos, discutible (Ficha nº2).

Tegosivin® results effective in protecting the material against external water, a fact that has slowed the biodeterioration taking place in some elements of the front stage and that causes a progressive mechanical damage by crumbling (especially evident in the white marble cornices). However, the chromatic change (darkening and yellowing, evident in the white marble elements) is quite high. Besides, it encourages soiling in relation to water runoff (associated to biodeterioration) and can cause damage by the conjunction of the reduction in water vapour permeability with the presence of salts. In the case of marble, its poor porosity, even in the most deteriorated elements, makes the need for this type of product to be, at least, questionable (Sheet no.2).

Tegosivin®					
		MB	MR	MG	GR
Efectividad	Corto plazo				
	Medio plazo				
	Largo plazo				-
Desventajas	Prop. superficiales	Alteración cromática muy elevada Marcas de escorrentía (en MB)			
	Prop. Físico-mecánicas	Posible relación con los procesos de descamación superficial			
	Prop. hídricas	Reducción de la capacidad de transpiración			
Valoración final					

Ficha nº2: Evaluación de los efectos derivados de la aplicación de Tegosivin® sobre los mármoles blanco (MB), rosa (MR), gris (MG) y granito (GR).

Tegosivin®					
		WM	PM	GM	GR
Effectiveness	Short-term				
	Mid-term				
	Long-term				-
Drawbacks	Superficial properties	Very high chromatic alteration Soiling related to water runoff (in WM)			
	Physic-mechanical properties	Possible relation with peeling degradation process of the superficial layer			
	Hydric properties	Reduction of breathability			
Final assessment					

Sheet no.2: Evaluation of the effects arising from the application of Tegosivin® on white (WM), pink (PM) and grey (GM) marbles, granite (GR) and mural paintings (MP).

La aplicación del doble tratamiento **Estel® 1000+ Tegosivin®** es la más efectiva en cuanto a la mejora de las propiedades mecánicas y protección del material. Sin embargo, las alteraciones cromáticas derivadas son importantes, con un notable oscurecimiento del aspecto de la piedra. Esta alteración se suaviza con el tiempo y es menor en el caso del granito. Su efectividad protectora decrece progresivamente. Por el contrario, la cohesión interna y dureza superficial, así como la resistencia mecánica, aumenta a medio plazo tanto en los mármoles, como en el granito (siendo especialmente notable en éste último). Pese a su notable efectividad, dada la inevitable presencia de humedad capilar y sales procedentes del terreno, se desaconseja su uso en el caso específico que nos ocupa. Excepcionalmente, eliminando los factores de humedad y sales mencionados, puede valorarse su uso sobre granito.

The application of the double treatment **Estel® 1000+Tegosivin®** is the most effective in improving the mechanical properties and protection of the material. However, arising chromatic alterations are important, with a remarkable darkening of the appearance of the stone. This alteration is mitigated over time and smaller in the case of granite. Its protective effectiveness decreases progressively. On the other hand, the internal cohesion and superficial hardness, as well as the mechanical resistance, increases in the mid-term, in both marble and granite (being especially remarkable in the latter).

Despite its remarkable effectiveness, given the inevitable presence of soil moisture and salts, its use in this specific case is not recommended. Exceptionally, by removing soil moisture and salts, its use on granite can be assessed.

Estel® 1000+ Tegosivin®					
		MB	MR	MG	GR
Efectividad	Corto plazo				
	Medio plazo				
	Largo plazo				-
Desventajas	Prop. superficiales	Elevada alteración cromática Marcas de escurritia (en MB)			Alteración cromática inicial elevada
	Prop. Físico-mecánicas	El craquelado de la capa de Estel® 1000 resta eficacia y durabilidad Posibles daños derivados de la presencia de sales en el material tratado			
	Prop. hídricas	Reducción de la capacidad de transpiración al vapor de agua			
Valoración final					

Ficha nº3: Evaluación de los efectos derivados de la aplicación de Estel® 1000+Tegosivin® sobre los mármoles blanco (MB), rosa (MR), gris (MG) y granito (GR).

Estel® 1000+ Tegosivin®					
		WM	PM	GM	GR
Effectiveness	<i>Short-term</i>				
	<i>Mid-term</i>				
	<i>Long-term</i>				-
Drawbacks	<i>Superficial properties</i>	<i>Very high chromatic alteration Soiling related to water runoff (in WM)</i>			<i>High initial chromatic alteration</i>
	<i>Physic-mechanical properties</i>	<i>The cracking of the Estel®1000 layer hampers protective efficacy and durability Possible damage caused by the presence of salts within treated material</i>			
	<i>Hydric properties</i>	<i>Reduction of breathability</i>			
Final assessment					

Sheet no.3: Evaluation of the effects arising from the application of Estel® 1000+Tegosivin® on white (WM), pink (PM) and grey (GM) marbles, granite (GR) and mural paintings (MP).

La efectividad del tratamiento experimental **UCAT-10P®** es moderada en los mármoles y positiva en el granito dada su mayor compatibilidad, al mostrar eficacia tanto consolidante como protector. El tratamiento mejora las propiedades mecánicas de ambos materiales y protege frente a la entrada de agua, sin obstruir la salida de humedad desde el interior. El efecto consolidante mejora con el tiempo, mientras las alteraciones cromáticas (notables inicialmente) se matizan. En términos generales, es el tratamiento que menos modifica las propiedades petrofísicas originales del material (Ficha nº4). Sin embargo, dado que se trata de un tratamiento experimental será necesario ampliar la experiencia en otros casos de estudio para comprobar su idoneidad, tratándose de un estudio singular que no permite una valoración de aplicación general.

*The effectiveness of the experimental treatment **UCAT-10P®** is moderate in the marbles and positive in the granite, given its greater compatibility, and shows both consolidating and protective efficacy. The treatment improves the mechanical properties of both materials and protects against water permeability, without obstructing the exit of moisture from the interior. The consolidation effect improves over time, while the chromatic alterations (initially important) lessen. In general terms, it is the treatment that least modifies the original petrophysical properties of the material (Sheet no. 4). However, since it is an experimental treatment, it will be necessary to extend the experience to other case studies to verify its suitability, since it is a singular study that does not allow an assessment of general application.*

UCAT-10P®					
		MB	MR	MG	GR
Efectividad	Corto plazo				
	Medio plazo				
	Largo plazo	-	-	-	-
Desventajas	Prop. superficiales	Alteración cromática elevada inicialmente			
	Prop. Físico-mecánicas	-			-
	Prop. hídricas	La capa de protección no alcanza en grado de hidrofóbica Su eficacia decrece a medio plazo			
Valoración final					

Ficha nº4: Evaluación de los efectos derivados de la aplicación de UCAT-10P® sobre los mármoles blanco (MB), rosa (MR), gris (MG) y granito (GR).

UCAT-10P [®]					
		MB	MR	MG	GR
Effectiveness	Short-term				
	Mid-term				
	Long-term	-	-	-	-
Drawbacks	Superficial properties	High initial chromatic alteration			
	Physic-mechanical properties	-			-
	Hydric properties	The protective layer does not reach the hydrophobic degree			
		Its efficacy decreases in the mid-term			-
Final assessment					

Sheet no.4: Evaluation of the effects arising from the application of UCAT-10P[®] on white (WM), pink (PM) and grey (GM) marbles, granite (GR) and mural paintings (MP).

El mármol utilizado en el frente de escena del Teatro romano de Mérida es de una calidad formidable, como ha quedado patente en los diferentes ensayos realizados. Precisamente su homogeneidad mineralógica y escasa porosidad hacen que sea un material muy resistente. Dicha resistencia mecánica queda confirmada por los valores PRE-T obtenidos en el bloque de ensayos relativo a las propiedades físico-mecánicas. *In situ*, el estado de conservación general de mármol blanco y gris es bueno, si bien sufren ciertos procesos de degradación localizados. El mármol rosa, en cambio, sí adolece de exfoliación generalizada, si bien muestra una potente resistencia mecánica. Por todo ello, y dadas las desventajas en el uso de los tratamientos consolidantes y protectores aplicados en el pasado, no parece imprescindible el uso de estos productos para garantizar su conservación, y solo en casos muy puntuales y localizados podría ser necesario para prevenir mayores daños. Así, la aplicación de tratamientos de restauración superficiales generalizados puede ser evitable mediante el diseño de un proyecto de conservación preventiva integral y constante. Algunos de los principales agentes de alteración del mármol (las deposiciones de palomas y la intervención de la humedad, o los daños mecánicos derivados de antiguos anclajes y adhesiones, entre las más perjudiciales) requieren un control y

Marble used in the front stage of the Roman Theatre of Mérida is a very high quality material, as demonstrated in different tests carried out throughout this thesis. Due to its mineralogical homogeneity and low porosity it becomes a very resistant material. The mechanical resistance of marble is confirmed by the PRE-T values resulting from the analysis of physical-mechanical properties. The general on-site state of conservation of white and grey marble is good, although there are certain localized processes of degradation. The pink marble, on the other hand, does suffer from generalized delamination, but shows, nevertheless, a strong mechanical resistance. Therefore, given the disadvantages in the use of consolidating and protective treatments applied in the past, it does not seem essential to use these products to ensure their conservation, and only in specific and localized cases may be necessary in order to prevent further damage. Thus, the application of generalized superficial restoration treatments might be avoided by planning a comprehensive and constant preventive conservation project. Some of the major marble altering agents (pigeon depositions and the intervention of moisture, or mechanical damages derived from old anchors and adhesions, among the most harmful) require constant control and

mantenimiento constantes para evitar el avance del deterioro. Estas medidas preventivas, permitirían evitar la necesidad de tratamientos superficiales extensivos.

El granito evidencia en los análisis realizados, un avanzado estado de disgregación granular o arenización, debido tanto a causas intrínsecas como extrínsecas, la humedad es la más determinante. En algunos casos la erosión superficial por la cristalización de sales es considerable. Solo en los casos más graves puede ser recomendable la aplicación de tratamientos consolidantes y protectores, teniendo siempre en cuenta la humedad de ascensión capilar desde el terreno. En este caso, el tratamiento experimental UCAT-10P[®] combina en mayor medida efectividad, durabilidad y menor número de desventajas, además de compatibilidad composicional. Consigue mejorar las propiedades físico-mecánicas y es eficaz en la protección frente a la humedad externa, permitiendo la salida de agua interna. Una de las principales desventajas, la alteración cromática, llega a ser inapreciable con el paso del tiempo. Se recomienda la desalación previa de las superficies a tratar, ya que, como hemos demostrado en el punto 10, una de las principales fuentes de sales de los granitos del podio eran los morteros de restauración del plinto superior, una fuente de contaminación externa que ya ha sido eliminada. Para favorecer la penetración del tratamientos a capas interiores se pueden aprovechar grietas, juntas y las mortajas, ya que esta disgregación afecta también al núcleo.

Es complicado articular una valoración final para los tratamientos aplicados sobre pintura mural dada la heterogeneidad de los resultados, muy distintos, incluso opuestos, en laboratorio e *in situ*. Extraer conclusiones generales válidas para el conjunto de pinturas murales sería inexacto, por ello se ha decidido tomar como referencia únicamente los resultados obtenidos *in situ* (Fichas nº1 y nº5), a excepción de la evaluación del tratamiento Acril[®]33, que solo se ha analizado en

maintenance to prevent deterioration to progress. These preventive measures would avoid the need for extensive surface treatments.

Granite shows an advanced state of granular disintegration or sanding, due to both intrinsic and extrinsic causes, being moisture the most determinant one. In some cases surface erosion caused by the crystallization of salts, is considerable. Only in the most serious cases it may be advisable to apply consolidating and protective treatments, always taking into account capillary rising damp. In this case, the experimental treatment UCAT-10P[®] combines, to a greater extent, effectiveness, durability and fewer disadvantages, in addition to compositional compatibility. It improves physical-mechanical properties and is effective in protecting against external moisture, allowing the way out of internal moisture. One of the main disadvantages, the chromatic alteration, becomes negligible over time. Previous desalination is recommended for the surfaces to be treated, since, as we have shown in point 10, one of the main sources of salts contamination of the podium granites was the restoration mortars of the upper plinth, an external source that has already been removed. For application to inner layers, cracks, joints and mortises can be used, since this disintegration also affects the core.

It is complicated to shape a final assessment for the treatments applied on mural painting, given the heterogeneity of the results, very different, even opposite, in the laboratory and in situ. Drawing valid general conclusions for the whole set of wall paintings would be inaccurate, so it has been decided to take as a reference only the results obtained in situ (Sheets no.1 and no.5), except for the evaluation of the Acril[®]33 treatment, which has only been analysed in the laboratory (Sheet no.6).

laboratorio⁸¹ (Ficha nº6). El Paraloid®B72, diluido al 3% en acetona, muestra una efectividad moderada pero duradera a largo plazo, a juzgar por los positivos resultados obtenidos en algunas zonas de la Casa del Mitreo. Aunque son varias las contraindicaciones de su uso en ambientes externos, no se han documentado daños graves derivados de su aplicación, quizá por la baja proporción de la concentración. El Acril®33, en cambio, se aplica en una concentración bastante más elevada (al 20% en agua) lo que sin duda condiciona una de sus principales desventajas, la alteración cromática, con un notable oscurecimiento, un aumento del brillo (apreciable a simple vista) y amarilleamiento.

En esta valoración hay que hacer también ciertos matices en lo que respecta a los diferentes pigmentos, descartando, en todo caso, el uso de los tratamientos analizados sobre pigmentos blancos.

Paraloid®B72, diluted to 3% in acetone, shows moderate but long-lasting effectiveness, judging by the positive results acquired in some areas of the Mitreo's House. Although there are several drawbacks to its use in external environments, no serious damage has been documented due to its application, perhaps due to the low proportion of the concentration. Acril®33, however, is applied in a much higher concentration (20% in water) which undoubtedly conditions one of its main disadvantages, the chromatic alteration, with a remarkable darkening, an increase of the brightness (appreciable at first glance) and yellowing.

In this assessment, certain distinctions must also be done with regard to the different pigments, discarding, in any case, the use of analysed treatments on white pigments.

Paraloid® B72		
		PM
Efectividad	Corto plazo	
	Medio plazo	
	Largo plazo	
Desventajas	Prop. superficiales	Alteración cromática: velos blanquecinos (efecto pasmado) y amarilleamiento, a largo plazo Aumento de la rugosidad superficial
	Prop. Físico-mecánicas	Posibles tensiones internas en el proceso de envejecimiento de la resina
	Prop. hídricas	-
Valoración final		

Ficha nº5: Evaluación de los efectos derivados de la aplicación de Paraloid® B72 sobre pintura mural (PM).

⁸¹ Dada la elevada concentración de la mezcla y el aspecto plástico excesivo (aumentando notablemente la intensidad de color y el brillo) derivado de la aplicación en laboratorio se decidió no aplicar *in situ*.

Paraloid® B72		
		MP
Effectiveness	<i>Short-term</i>	
	<i>Mid-term</i>	
	<i>Long-term</i>	
Drawbacks	<i>Superficial properties</i>	<i>Chromatic alteration: lightened or whitish film and yellowing (a long-term effect) Increase of superficial roughness</i>
	<i>Physic-mechanical properties</i>	<i>Possible internal stresses due to resin aging process</i>
	<i>Hydric properties</i>	-
Final assessment		

Sheet no.5: Evaluation of the effects arising from the application of Paraloid® B72 on mural paintings (MP).

Acril® 33		
		PM
Efectividad	Corto plazo	
	Medio plazo	
	Largo plazo	-
Desventajas	Prop. superficiales	Alteración cromática: oscurecimiento y brillo a corto plazo, amarilleamiento a largo plazo
	Prop. Físico-mecánicas	Escasa mejora de las propiedades mecánicas
	Prop. hídricas	Barrera no transpirable
Valoración final		

Ficha nº6: Evaluación de los efectos derivados de la aplicación de Acril® 33 sobre pintura mural (PM).

Acril® 33		
		PM
Effectiveness	<i>Short-term</i>	
	<i>Mid-term</i>	
	<i>Long-term</i>	-
Drawbacks	<i>Superficial properties</i>	<i>Chromatic alteration: short-term darkening and brightness, long-term yellowing</i>
	<i>Physic-mechanical properties</i>	<i>Poor improvement of mechanical properties</i>
	<i>Hydric properties</i>	<i>Non-breathable barrier</i>
Final assessment		

Sheet no.6: Evaluation of the effects arising from the application of Acril® 33 on mural paintings (MP).

Ninguno de estos tratamientos ofrece garantías integrales de eficacia y todos ellos comportan ciertas desventajas. La efectividad es limitada en la mayoría de los casos y los cambios de color son particularmente importantes. Sin embargo, existen ciertos casos, puntuales, en los que conviene sopesar la necesidad de aplicación de tratamientos consolidantes y protectores:

- Algunos sillares de granito del podio por su avanzado estado de arenización y por

None of these treatments provide full guarantees of efficacy and all of them have certain disadvantages. Effectiveness is limited in most cases and changes in the colour are particularly important. However, there are certain specific cases, in which the need for application of consolidating and protective treatments should be considered:

- Some granite ashlar of the podium due to its advanced stage of sanding and to its prominent structural role.*

su eminente papel estructural.

- Zonas puntuales de las cornisas de mármol blanco, las capas superficiales de los elementos horizontales, esquinas y salientes, sufren un lento pero progresivo avance del deterioro.
- Algunos paneles de pintura mural están gravemente deteriorados, especialmente el analizado en el *Tablinum* de Casa Basílica.

La escasa durabilidad de los efectos de los tratamientos hace imprescindible la necesidad de aplicaciones periódicas, y la gestión de un plan de conservación integral a largo plazo. En este sentido, los efectos del “retratamiento” son poco conocidos, tanto de un mismo producto, como la superposición de distintos tratamientos. Por ello, será siempre conveniente tenerlo en cuenta a la hora de elaborar planes a largo plazo, tratando de monitorizar estas zonas.

Se ha podido constatar que los tratamientos son menos duraderos *in situ* con respecto a los de laboratorio y que los efectos derivados de los tratamientos difieren en ambos contextos. Ello pone de manifiesto que la influencia de las variables ambientales es determinantes. Aunque el contexto *in situ* es más complejo, los resultados se acercan más a la realidad. Por ello, el análisis experimental en laboratorio debe siempre complementarse con análisis de evaluación en su contexto original.

- Punctual areas of the white marble cornices, the superficial layers of horizontal elements, corners and protrusions, have been heavily weathered.

- Some panels of mural painting are seriously deteriorated, especially the one analysed in the Tablinum of Basilica House.

The short durability of the effects of the treatments makes essential the need for periodic applications, and the management of a long-term integrated conservation plan. In this sense, the effects of "retreatment" are little known, both "retreatability" related to the same product, as well as the overlapping of different treatments. This should be taken into account when developing long-term plans, trying, at the same time, to monitor this areas.

It has been observed that the treatments are less durable on-site, respecting to those applied in laboratory. This confirms that the influence of environmental parameters is decisive. Although the in situ context is more complex, the results are closer to reality. For this reason, the experimental analysis in the laboratory should always be complemented by the evaluation analysis in its original context.

Valoración de métodos y técnicas / Assessment of methods and techniques

Entre las aportaciones más destacadas de esta tesis está el enfoque integral del estudio de los efectos derivados de la aplicación de los tratamientos mediante el uso de técnicas portátiles y no destructivas, abarcando desde la detección y caracterización de la superficie, hasta el estudio de la modificación de las principales propiedades de los materiales pétreos. Se ha seguido un recorrido analítico desde la superficie hacia el núcleo, tratando de integrar los resultados obtenidos mediante las diferentes técnicas y ensayos realizados, en algunos casos con propuestas innovadoras.

En esta valoración final de las técnicas empleadas nos centraremos en aquellas portátiles y no destructivas, para proponer finalmente un protocolo metodológico de aplicación general para el análisis *in situ* de los efectos de los tratamientos superficiales de restauración (consolidación y protección).

i. Detección de tratamientos:

Se han evaluado diversas técnicas tanto para la detección de antiguos tratamientos, como para la caracterización de la superficie recientemente tratada.

- La FRX es una técnica válida para la detección de tratamientos en las que predomina un elemento químico diferenciable del material pétreo (cualitativa o cuantitativamente). En nuestro caso hemos trabajado con compuestos de base silicio, registrándose un aumento evidente de Si en las superficies tratadas. Permite la detección siempre y cuando se cuente con material no tratado para la comparación. Su uso es más efectivo en rocas carbonáticas y menos en silíceas, al ser más complejo discernir el Si original del procedente de tratamiento, aun así se puede realizar un análisis cuantitativo.

La superficie tiene que estar limpia, libre de depósitos terrosos que puedan aportar

Some of the most outstanding contributions of this thesis are related to the global approach to the study of the effects derived from the application of the treatments through the use of portable and non-destructive techniques, ranging from the detection and characterization of the surface, to the study of the modification of the main properties of the stone materials. The analytical working has followed a path from the surface to the core, trying to integrate the results obtained through different techniques and tests carried out, in some cases with innovative proposals.

*In this final evaluation of the techniques used, we will focus on those portable and destructive, to finally propose a methodological protocol of general application for the *in situ* analysis of the effects of surface treatments of restoration (consolidation and protection).*

i. Detection of treatments:

Several techniques have been evaluated both for the detection of old treatments and for the characterization of the new treated surface.

- *XRF is a valid technique for the detection of treatments in which a chemical element, clearly different from the stone material, predominates (qualitatively or quantitatively). In this case we worked with silicon-based compounds, recording an evident increase of Si in treated surfaces. It allows the detection as long as there is an untreated material for comparison. Its use is more effective in carbonate rocks and less in siliceous, as it is more complex to distinguish the original Si from the one of the treatment, but still it can be measured quantitatively.*

The surface has to be clean, free of earthy deposits that can provide natural

compuestos naturales silícicos.

- La medición de la profundidad de penetración de los tratamientos es fundamental a la hora de valorar la efectividad de los mismos. La combinación LIBS + Rugosímetro óptico permite medir penetración y grosor de la película superficial de manera o mínimamente destructiva, mientras SEM requiere recogida y destrucción de muestra (con la ventaja de poder visualizar la superficie tratada). Aunque en este trabajo se ha usado un equipo LIBS fijo, existen equipos portátiles. Este método requiere que se registre de forma precisa el punto de medición (mediante el uso de plantillas, por ejemplo). Como en el caso de la FRX, esta técnica está limitada a tratamientos de origen inorgánico en los que exista un elemento marcador claramente distinguible del sustrato pétreo.
- La técnica más completa de la empleadas es sin duda la MIR, ya que permite la detección de compuestos orgánicos e inorgánicos, con la ventaja de distinguir, además, las fases del proceso de polimerización de algunos productos, como hemos podido comprobar. Por otro lado, es también una técnica más compleja y costosa.

ii. Cambios en las propiedades petrofísicas

Propiedades superficiales:

La evaluación de los cambios en el aspecto del material tratado es fundamental, como hemos podido comprobar, siendo esta una de las alteraciones más notables.

- La espectrofotometría es una técnica rápida y de fácil manejo que conlleva pocas desventajas y limitaciones. Asimismo, es necesario valorar la modificación en la rugosidad superficial, especialmente cuando se da un incremento de la misma, lo que supone un aumento de la alterabilidad de la superficie. En cualquier

silicon-based compounds.

- *Measurement of the penetration depth of treatments is essential when assessing its effectiveness. The combination LIBS + optical roughness-meter allows to measure penetration and thickness of superficial film in a minimal or destructive manner, while SEM requires sampling and it is destructive. Although a fixed LIBS has been used in this project, there are also portable equipment. This method requires an accurate record of the measured point (through the use of templates, for example). As in the case of XRF, this technique is limited to inorganic treatments in which there is a clearly marker element distinguishable from the stone substrate.*
- *The most complete technique employed is, no doubt, the MIR technique, since it allows the detection of organic and inorganic compounds, with the advantage of distinguishing, in addition, the phases of the polymerization process of some products, as we have been able to verify. On the other hand, it is also a more complex and expensive technique.*

ii. Changes in petrophysical properties

Surface Properties: *The evaluation of the changes in the appearance of the treated material is essential and, as we could check, one of the most remarkable alterations.*

- *Spectrophotometry is fast and easy-to-handle technique with few disadvantages and limitations. Likewise, it is necessary to evaluate the alteration of superficial roughness, especially when an increase occurs, because it supposes an intensification of the alterability of the surface. In any case, the variation of superficial roughness (increasing or decreasing) can modify the appearance of the surface and its colour. In*

caso, la modificación de la rugosidad (aumentando o disminuyendo) puede modificar el aspecto de la superficie y su color. Además, es particularmente útil en las intervenciones de limpieza.

Propiedades físico-mecánicas: el análisis de los cambios en las propiedades físico-mecánicas de los materiales intervenidos es especialmente importante en el caso de tratamientos consolidantes. Para comprobar que un tratamiento consolidante es eficaz las siguientes modificaciones deberían tener lugar idealmente: aumento de la dureza superficial (cuando se trata de superficies deterioradas por disgregación, exfoliación, etc.), incremento de la velocidad de propagación de ultrasonidos (VPU) e incremento de la resistencia mecánica (RCU). Sin embargo, la lectura final de los resultados es más compleja y las técnicas conllevan ciertas limitaciones:

- El equipo de medición de dureza superficial (Equotip[®]) puede dañar la superficie del material dejando marcas del impacto, siendo poco aconsejable para pintura mural y material pétreo blando y claro. Es recomendable hacer una comprobación previa sobre el material objeto de estudio.
- Las ventajas de las medidas de velocidad de propagación de ultrasonidos son, teóricamente, muy numerosas, sin embargo, son muchas las variables que actúan *in situ* que pueden alterar, e incluso invalidar totalmente, los resultados, como hemos podido comprobar. Para realizar una correcta comparativa de resultados Pre-T/Post-T es necesario tener estas variables en cuenta, registrar y documentar con precisión las condiciones en las que se hacen las medidas (temperatura y humedad tanto del sustrato como ambiental, contenido en sales, método de medición y distancia entre transductores, si se ha realizado una limpieza superficial previa, existencia de depósitos o películas superficiales, etc.). Además, existen consistentes interrogantes sobre la

addition, it is particularly useful for the assessment of cleaning interventions.

Physical-mechanical properties: the analysis of the changes in the physical-mechanical properties of treated materials especially important in the case of consolidating treatments. In order to prove that a consolidating treatment is effective the following modifications should ideally take place: increase in surface hardness (weathered surfaces by sugaring, sanding, crumbling, exfoliation, etc.), increase in the propagation velocity of Vp waves (UPV) and increase in the mechanical resistance (UCS). However, the final reading of results is sometimes complex and the techniques entail certain limitations:

- *The surface hardness-meter (Equotip[®]) may damage the surface of the material leaving impact marks, being unwise for mural painting or soft and light stone material. It is advisable to make a preliminary check on the material under study.*
- *The advantages of ultrasonic pulse velocity measurements are theoretically very numerous, however, there are many variables that act in situ that can modify, even invalidate, the results, as we have been able to check in this project. In order to perform a correct Pre-T/Post-T comparison of results, it is necessary to take these variables into account as well as an accurately record and document the conditions under which the measurements are made (environmental and substrate temperature and humidity, method of measurement, distance between transducers, if a prior surface cleaning has been carried out, existence of superficial deposits or films, etc.). In addition, there are consistent questions about the depth of penetration of the ultrasonic waves in indirect mode, and therefore serious doubts about whether the treated surface layer, or*

profundidad de penetración de las ondas ultrasónicas en modo indirecto, y por lo tanto serias dudas sobre si se está midiendo la capa superficial, tratada, o capas más profundas, sanas o sin tratamiento. Estas dudas aumentan en la pintura mural, donde la estratigrafía de cada capa puede ser más heterogénea que en la piedra natural. Este es un campo de estudio que requiere de mayor investigación.

- La fórmula de Aoki y Matsukura para el cálculo de la resistencia a compresión uniaxial (RCU) evita la necesidad de realizar los tradicionales ensayos destructivos, pero requiere de recogida de muestra para la obtención de los parámetros de porosidad.

Propiedades hídricas: puesto que el agua es uno de los agentes de degradación más peligrosos, la evaluación de los cambios en las propiedades hídricas de los materiales es siempre necesaria, sobre todo cuando se trata de evaluar tratamientos protectores/hidrofugantes. Existen diversas técnicas o ensayos que permiten medir las modificaciones que tiene lugar a nivel superficial, por el contrario, es más complejo medir los efectos de los tratamientos a nivel de volumen interno. Los resultados obtenidos en laboratorio demuestran que los principales cambios en la piedra natural analizada tienen lugar en la superficie del material, sin afectar apenas al volumen interno, debido a su escasa porosidad. Sin embargo, existen muchas más limitaciones para realizar esta evaluación *in situ* de forma no destructiva. Encontramos aquí otro campo de investigación abierto relacionado con el desarrollo de metodologías de medición de las propiedades hídricas de los materiales conservados *in situ*. En esta tesis se ha planteado una propuesta teórica que podría permitir la realización *in situ* de ensayos de capilaridad y desorción.

En el caso de la pintura mural las limitaciones son aún mayores, dada la solubilidad de algunos pigmentos, si bien el ensayo de ángulo

deeper healthy layers are being measured. These doubts increase in mural painting, where the stratigraphy of each layer may be more heterogeneous than in natural stone. This is a field of study that requires further research.

- *The Aoki and Matsukura formula for calculating uniaxial compression strength (UCS) avoids the need to perform traditional destructive tests, but requires sample collection to obtain porosity parameters.*

Hydric properties: *since water is one of the most dangerous degradation agents, the evaluation of changes in hydric properties of materials is always necessary, especially when evaluating protective/water-repellent treatments. There are several techniques or tests that allow measuring the modifications that take place at superficial level. Besides, it is much more complex to measure the effects of treatments at internal volume level. Results obtained in laboratory show that main changes affecting natural stone take place on the surface of the material, without affecting the internal volume, due to its low porosity. However, there are much more limitations to perform this evaluation on-site using NDT. We find here another open field of research related to the development of methodologies for measuring hydric properties of materials preserved in situ. In this thesis a theoretical proposal has been formulated for the development of capillary and desorption tests.*

In the case of mural painting limitations are even larger, given the solubility of some pigments, nevertheless, the static contact angle test is quite conclusive showing the protective capacity of applied treatments. As a result of the lack of tests, there are a several unsolved questions, for example, how the modification of surface properties affects the internal porous system?, or can

de contacto estático es bastante concluyente en cuanto a la capacidad protectora de los tratamientos aplicados. Como consecuencia de la escasez de ensayos quedan varios interrogantes sin resolver, por ejemplo, determinar cómo afecta la modificación de las propiedades hídricas superficiales al sistema poroso interno, o si la interfaz entre la capa consolidada, menos porosa, y la interna, más porosa, puede derivar en alteraciones y deterioro.

A pesar de estas limitaciones, todos los tratamientos aplicados han demostrado, de manera uniforme, ser eficaces en cuanto a la protección frente al agua, aunque su durabilidad está limitada a medio plazo.

Teniendo en cuenta tanto los resultados obtenidos, como las ventajas, desventajas y limitaciones en de la metodología empleada en esta tesis, se presenta en el Anexo XIII una propuesta metodológica para la evaluación sistemática e integral de tratamientos de restauración aplicados sobre material pétreo en contextos arqueológicos y/o arquitectónicos. En dicha propuesta se incluyen exclusivamente TND y portátiles, así como alternativas a algunos métodos destructivos. La selección de métodos y técnicas se ha realizado en base a criterios de pragmatismo, sencillez y rapidez, con el fin de presentar una propuesta viable que abarque el máximo análisis posible.

the difference between the interface of less porous consolidated layer and the more porous inner layer, lead to alterations and deterioration.

Despite these limitations, all applied treatments have demonstrated to be effective in protecting the surface against water, although their durability is limited to the mid-term.

Taking into account both the results obtained, as well as advantages, disadvantages and limitations of the methodology used in this thesis, a methodological proposal for the systematic and integral evaluation of restoration treatments applied on stone material from archaeological and/or architectural sites is presented in Annex XIII. This proposal includes exclusively NDT and portable techniques, as well as alternative approaches to some destructive tests. The selection of methods and techniques has been based on criteria of pragmatism, simplicity and easy handling, in order to present a practical proposal that covers the maximum analysis possible.

Futuras líneas de investigación / Future lines of research

Durante el desarrollo de este proyecto de investigación se han aclarado algunas incógnitas, pero se han abierto también nuevos interrogantes que nos permiten formular futuras líneas de investigación interesantes.

En lo relativo a la detección de

Throughout this research project some unknowns have been clarified, but also new questions have come out which allow us to formulate some interesting future lines of research.

Regarding the detection of treatments, some unanswered questions have arisen

tratamientos, han surgido algunas preguntas sin respuesta sobre la transformación del producto aplicado en 1996 sobre el frente escénico: ¿qué ocurre exactamente con la capa superficial del producto aplicado? ¿Desaparece o se transforma en otros compuestos? ¿Por qué no hay apenas señales de los productos aplicados? La monitorización continua en largos periodos de tiempo (hasta, al menos, 10 años) permitiría arrojar luz sobre este punto.

Se ha mencionado en varias ocasiones el vacío existente en el conocimiento de la interacción entre diferentes tratamientos superpuestos sobre una misma superficie. El problema del retratamiento es sin duda una interesante línea a desarrollar.

Se ha podido constatar que el Estel[®]1000 provoca ciertos cambios que impiden la evaporación de agua retenida en el interior. Sin embargo, habría que profundizar en los mecanismos precisos que dan lugar a dichos cambios y valorar los posibles daños a largo plazo en materiales pétreos con contenido en sales higroscópicas (frecuente en contextos arqueológicos) tratados con dicho producto.

Aunque se han citado algunos estudios relacionados con la capacidad de penetración de las ondas ultrasónicas en la técnica VPU en modo indirecto, existe todavía una indeterminación en cuanto a la profundidad que se alcanza en cada caso. Este parámetro es crucial a la hora de analizar los cambios en las propiedades superficiales de los materiales, y en particular en materiales con varios estratos como la pintura mural.

La mayoría de los tratamientos superficiales analizados se han valorado negativamente y se ha confirmado la existencia de alteraciones o procesos de deterioro derivados pero, ¿se pueden revertir dichos efectos?, o lo que es lo mismo ¿cómo restaurar las anteriores restauraciones?. La metodología para la conservación de materiales porosos degradados por antiguas

about the transformation of the product applied in 1996 on the front stage: what exactly happens to the surface layer of the applied product? Does it disappear or is it transformed into other compounds? Why are there very few signals of the applied products? Continuous monitoring over long periods of time (up to, at least, 10 years) would shed light on this point.

The lack of knowledge regarding the interaction between different overlapped treatments applied on the same surface has been mentioned several times. The problem of retreatment is certainly an interesting research line to go forward.

It has been verified that the Estel[®]1000 causes certain changes that hinder the evaporation of inner water retained within the porous system. Nevertheless, the precise mechanisms that lead to these changes have yet to be determined. It is also necessary to assess possible long-term damages in stone materials with hygroscopic salts content (usually present in archaeological contexts) treated with this product.

Although some studies related to the penetration capacity of the ultrasonic waves in the UPV technique in indirect mode have been cited, there is still unspecified data regarding the reached depth in each case. This parameter is crucial when analysing changes in surface properties of materials, and particularly in multi-layer materials such as mural painting.

Most of the analysed superficial treatments have been negatively assessed and it has been confirmed the existence of alterations or deterioration processes directly related to these treatments. But, can these effects be reversed? to say it in another way, how to restore former restorations?. The methodology for the conservation of porous materials deteriorated by consolidation and

tratamientos de consolidación y protección no está a día de hoy bien definida.

La escasez de métodos y técnicas portátiles y no destructivas que permitan evaluar las propiedades hídras de los materiales en el contexto arqueológico requiere de mayor investigación. Se ha planteado aquí una propuesta metodológica novedosa a partir del uso de termografía IR sobre la que sería interesante profundizar.

Por último, es particularmente útil profundizar en la evaluación de nuevos tratamientos experimentales, en particular aquellos basados en nanotecnología, para plantear alternativas al uso de productos tradicionales como los aplicados en nuestro caso de estudio.

protection treatments is not yet well defined.

The lack of portable and non-destructive methods and techniques for the evaluation of hydric properties of the materials in the archaeological context requires further investigation. A new methodological proposal has been suggested here, based on the use of IR thermography, on which it would be interesting to go deeper.

Finally, it is particularly useful to deepen the evaluation of new experimental treatments, in particular those based on nanotechnology, to propose alternatives to the use of traditional products such as those applied in our case study.

CAPÍTULO V

BIBLIOGRAFÍA

13. BIBLIOGRAFÍA

- A.A.V.V. (1931) *Carta de Atenas sobre la conservación de los monumentos de Arte e Historia* [en línea], Dirección URL: <http://ge-iic.com/>
- A.A.V.V. (1986) *La conservazione sullo scavo archeologico: con particolare inferimento all'area di conservazione archeologica*. ed. Centro di Conservazione Archeologica, Roma.
- A.A.V.V. (1990) *Carta internacional para la gestión del patrimonio arqueológico (1990)* [en línea], ICOMOS. Dirección URL: <http://www.icomoscr.org/>
- A.A.V.V. (1992). *Convenio Europeo sobre la protección del Patrimonio Arqueológico*. [en línea]. Dirección URL: <http://ge-iic.com/>
- A.A.V.V. (2000). *Principios para la Conservación y Restauración del Patrimonio Construido* [en línea], URL: <http://ge-iic.com/>
- A.A.V.V. *Carta del Restauro* (1972) [en línea], Dirección URL: <http://ge-iic.com/>
- AA. VV. (1993) *La minería en Extremadura*. Junta de Extremadura, Mérida.
- AA. VV. (2007) Entrevista Paolo Marconi: "Hay que hablar la misma lengua que el contexto urbano donde se proyecta" [en línea]. En *PH Boletín del Instituto Andaluz del Patrimonio Histórico*, nº 61 I febrero 2007, pp. 130-145.
- AA. VV. (2008) *III JORNADAS TÉCNICAS: Durabilidad y conservación de materiales tradicionales naturales del patrimonio arquitectónico*. Cáceres, 17 de Abril de 2008. Ed. Instituto Tecnológico de Rocas Ornamentales y Materiales de Construcción (INTROMAC)
- AA.VV (2014) *Proyecto COREMANS. Criterios de intervención en materiales pétreos*. Ed: MINISTERIO DE EDUCACION, CULTURA Y DEPORTE. ISBN/ISSN: 978-84-8181-562-7.
- AENOR (1999). *Métodos de ensayo para piedra natural. Determinación de la resistencia a la cristalización de sales*. UNE-EN 12370:1999. Madrid: AENOR
- AENOR (2003). *Métodos de ensayo para piedra natural. Determinación de la resistencia al envejecimiento por choque térmico*. UNE-EN 14066:2003. Madrid: AENOR
- AENOR (2007). *Métodos de ensayo para piedra natural. Determinación de la densidad real y aparente y de la porosidad abierta y total*. UNE-EN 1936:2007. Madrid: AENOR
- AENOR (2009). *Conservación de edificios. Limpieza de elementos constructivos. Parte 4: Técnicas de limpieza con láser*. UNE 41806-4:2009 IN. Madrid: AENOR
- AENOR (2009). *Conservación del patrimonio cultural. Métodos de ensayo. Determinación de la absorción de agua por capilaridad*. UNE-EN 15801:2009. Madrid: AENOR

- AENOR (2010). *Conservación del patrimonio cultural. Métodos de ensayo. Determinación del ángulo de contacto estático*. UNE-EN 15802: 2010. Madrid: AENOR
- AENOR (2011). *Conservación del patrimonio cultural. Métodos de ensayo. Medición del color de superficies*. UNE-EN 15886:2011. Madrid: AENOR
- AENOR (2011). *Conservación del patrimonio cultural. Procedimientos e instrumentos para la medición de las temperaturas del aire y de las superficies de los objetos*. UNE-EN 15758:2011. Madrid: AENOR
- AENOR (2011). *Métodos de ensayo para piedra natural. Determinación de la resistencia a la heladicidad*. UNE-EN 12371:2011. Madrid: AENOR
- AENOR (2012). *Conservación del patrimonio cultural. Principales términos generales y definiciones*. UNE-EN 15898: 2012. Madrid: AENOR
- AENOR (2013) *Natural stone test methods - Determination of resistance of marble to thermal and moisture cycles*. UNE-EN 16306:2013. Madrid: AENOR
- AENOR (2016). *Conservación del patrimonio cultural. Líneas directrices para caracterizar la piedra natural utilizada en el patrimonio cultural*. UNE-EN 16515:2016. Madrid: AENOR
- AENOR (2016). *Conservación del patrimonio cultural. Métodos de ensayo. Medición de la absorción de agua por el método de la pipeta*. UNE-EN 16302:2016. Madrid: AENOR
- AENOR (2016). *Conservación del patrimonio cultural. Protección superficial para materiales inorgánicos porosos. Métodos de ensayo de laboratorio para la evaluación de las prestaciones de los productos hidrófugos*. UNE-EN 16581: 2016. Madrid: AENOR
- AGUILAR, J. (1995): *Teatro Romano. Proyecto de intervención en el escenario de Mérida*. Consejería de Cultura de la Junta de Extremadura. Inédito.
- AGUILAR, J. (1996): *Memoria. Trabajos de conservación y restauración. Escenario del Teatro Romano de Mérida*. Consejería de Cultura de la Junta de Extremadura. Inédito.
- AHMED, H., TÖRÖK, A., Y LÓCSEI, J. (2006) "Performance of some commercial consolidating agents on porous limestones from Egypt". En Fort, R., Alvarez de Buergo, M., Gomez-Heras, M., Vazquez, C. (eds): *Heritage, Weathering and Conservation*, vol. II, pp. 735-740. Taylor and Francis/Balkema, Londres.
- ALCALDE MORENO, M., VILLEGAS, R. (1996) "Guía para el estudio de la alteración de la piedra de los monumentos y de medidas de conservación". *PH Boletín*15, IAPH, pp. 62-67
- ALESSANDRINI, G., BISCONTIN, G., PERUZZI, R. (2009) "La conservazione dei materiali lapidei: diagnosi di degrado e di intervento". *Tecniche della conservazione*. Ed. Bellini, A. ISBN: 9788820497767
- ALMAGRO GORBEA, A. (1992), "Los aglomerantes tradicionales en restauración", *Técnicas tradicionales de construcción y patrimonio*, *Actas de las primeras jornadas*, Zaragoza, pp 11-30.

- ALONSO, F., ESBERT, R. (1994) "Saline spray action on a treated dolomitic stone". En: Fassina, V., Ott, H., Zezza, F. (Eds.), *La conservazione dei monumenti nel bacino del Mediterraneo*. Soprintendenza ai beni artistici e storici di Venezia, Venecia, pp. 867-870.
- ALONSO, J., ESBERT, R. M^a, ORDAZ, J. Y VÁZQUEZ, P., (2006), "Análisis del deterioro en los materiales pétreos de edificación", *ReCoPaR*, revista electronica No. 3, Septiembre.
- ALVAREZ DE BUERGO, M.; GOMEZ-HERAS, M.; FORT, R.; ASCASO, C.; DE LOS RIOS, A.; ORTEGA, SP.; SPERANZA, M.; WIERZCHOS, J.; SANZ, M.; OUJJA, M.; CASTILLEJO, M. (2013). "Assessment of laser treatment on dolostones colonized by microorganisms and lichens" *Science and Technology For the Conservation of Cultural Heritage*, pp. 173-177.
- ÁLVAREZ MARTÍNEZ, J. M. (2010) "Cien años de arqueología en Mérida. 1910-2010". *Revista de Estudios Extremeños*, Tomo LXVI, N^o II, pp. 627-676.
- ÁLVAREZ MARTÍNEZ, J. M. (2010) "Cien años de arqueología en Mérida. 1910-2010". *Revista de Estudios Extremeños*, Tomo LXVI, N^o II, pp. 627-676.
- AMOROSO, G.G. FASSINA, V. (1983) *Stone decay and conservation*, Elsevier, New York.
- AOKI, H., MATSUKURA, Y. (2008) "Estimating the unconfined compressive strength of intact rocks from Equotip hardness". *Bulletin of Engineering Geology and the Environment*. Feb. 2008, Vol. 67, Issue 1, pp. 23-29. Springer. DOI 10.1007/s10064-007-0116-z
- APPOLONIA, L., FASSINA, V., MATTEOLI, U., MECCHI, A.M., NUGARI, M.P. *et al.* (1995) "Methodology for the evaluation of protective products for stone materials. Part II: experimental tests on treated samples". *Proceedings of the international colloquium on methods of evaluating products for the conservation of porous building materials in monuments*. Italia: Roma, ICCROM, pp. 301-16.
- ASCASO, C., WIERZCHOS, J., SOUZA-EGIPSY, V., DE LOS RÍOS A., DELGADO RODRIGUEZ, J. (2002) "In situ evaluation of the biodeteriorating action of microorganisms and the effects of biocides on carbonate rock of the Jeronimos Monastery (Lisbon)". *International Biodeterioration and Biodegradation* 49: 1-12
- ASEF, MR. (1995) *Equotip as an index list for rock strength properties*. Tesis ITC Delft, 1995.
- ASTM E313: 2013 *Estándar práctico para calcular los índices de amarillamiento y blancura a partir de coordenadas de color medidas instrumentalmente*.
- BAGLIONI, P., CHELAZZI, D., GIORGI, R., POGGI, G. (2013) "Colloid and materials science for the conservation of cultural heritage: cleaning, consolidation, and deacidification". *Langmuir*. 2013 Apr 30; 29(17):5110-5122. ACS Publications. doi: 10.1021/la304456n. Epub 2013 Mar 12.
- BAGLIONI, P., DEI, L., PIQUE, F., SARTI, G., FERRONI, E. (1997) "New autogenous lime-based grouts used in the conservation of lime-based wall paintings", *Studies in Conservation* 42, pp. 43-54.
- BARBERENA FERNÁNDEZ, A.M., CARMONA-QUIROGA, P. M.; BLANCO VARELA, M.T. (2015) "Interaction of TEOS with cementitious materials: Chemical and physical effects". *Cement*

- and Concrete Composites Volumen 55, (Enero), pp. 145–152. DOI:10.1016/j.cemconcomp.2014.09.010. URI: <http://hdl.handle.net/10261/121955>
- BARROSO MARTÍNEZ, Y. y MORGADO PORTERO, F. (1998) *Desde las siete sillars...La recuperación del Teatro Romano de Mérida*. Mérida: Consorcio de la Ciudad Monumental, Histórico-Artística y Arqueológica de Mérida.
- BARROSO MARTÍNEZ, Y. y MORGADO PORTERO, F. (2002) *Mérida, Patrimonio de la Humanidad. Conjunto monumental*. Tercera Edición: Consorcio de la Ciudad Monumental Histórico-Artística y Arqueológica de Mérida.
- BENAVENTE, D. (2006) “Propiedades físicas y utilización de rocas ornamentales”. En: *Utilización de rocas y minerales industriales* / ed. M^a Ángeles García del Cura y Juan Carlos Cañaveras. Alicante: Universidad de Alicante, 2006. (Seminarios de la Sociedad Española de Mineralogía; 2). pp. 123-153
- BENAVENTE, D., MARTINEZ-VERDU, F., BERNABEU, A., VIQUEIRA, V., FORT, R., GARCIA DEL CURA, M. A., ILLUECA, C., ORDOÑEZ, S. (2003) “Influence of surface roughness on color changes in building stones”. *Color Research & Application*, Volumen 28, Issue 5, pp. 343–351.
- BERRY, J. (1994) “The encapsulation of salts by consolidants used in stone conservation”. *Papers from the Institute of Archaeology* 5, pp. 29-37.
- BIRCH, F. (1961) “The velocity of compressional waves in rocks to 10 kilobars, part 2”. *J Geophys. Res.*, Vol. 66, pp. 2199-2224.
- BLASCO, C., DURAN, R., BENDALA, M., BENÉITEZ, P., ARRIBAS, J. G., MILLÁN A., CALDERÓN, T. (1993) “Datación por termoluminiscencia de la arquitectura de ladrillo. El caso de Mérida, resultados y problemática”. *CuPAUAM*, 20, pp. 239-254. Universidad Autónoma de Madrid.
- BLASCO, C., DURAN, R., BENDALA, M., BENÉITEZ, P., ARRIBAS, J. G., MILLÁN A., CALDERÓN, T. (1993) “Datación por termoluminiscencia de la arquitectura de ladrillo. El caso de Mérida, resultados y problemática”. *CuPAUAM*, 20, pp. 239-254. Universidad Autónoma de Madrid.
- BOOTH, J., VILES, H., FLETCHER, PH. (2012) “An assessment of three consolidants for use on museum artefacts in comparison to organo silanes”. En *12th International Congress on the Deterioration and Conservation of Stone*, Columbia University, New York, 2012. ICOM-CC, 4 Vol., ca. 750 p.
- BRAVO CABREJOS, J. A., MEJÍA SANTILLÁN, M. E. (2013) “Monitoreo del contenido de argón en los materiales”. *Revista de Investigación de Física* 16, 131601201.
- BUSTAMANTE MONTORO, R. (2012) “Nueva estructura y avance normativo del CEN/TC 346 conservación del patrimonio cultural”. *ReCoPar Politécnica*. ISSN 1886-2487 MADRID, No. 9. DICIEMBRE 2012

- BUSTAMANTE, R., ALONSO, F.J. (2012) "Normalización del análisis de la piedra y conservación del patrimonio cultural". *Actas del VIII Congreso Geológico de España*. Sociedad Geológica de España y Universidad de Oviedo. ISSN 1576-5172
- CALIA, A., LETTIERI, M., MECCHI, A., QUARTA, G. (2015) "The role of the petrophysical characteristics on the durability and conservation of some porous calcarenites from Southern Italy". EN Prikryl, R., Török, A., Gomez-Heras, M., Miskovsky K., Theodoridou, M. (eds) *Sustainable Use of Traditional Geomaterials in Construction Practice*. Geological Society, London, Special Publications, 416, <http://dx.doi.org/10.1144/SP416.10>
- CAMAITI, M., CASIERI, C., DE LUCA, F., FANTAZZINI P.,TERENZI, C. (2007) "The Use of Portable Single-Sided Relaxometry and Laboratory Imaging NMR Devices in Stone Conservation". *Studies in Conservation* 52, pp. 37- 49.
- CÁMARA, B., ÁLVAREZ DE BUERGO, M., BETHENCOURT, M., FREIRE-LISTA D., FORT R. (2016) "Analyzing deterioration of marble stones exposed to underwater conditions". Póster presentado en el Congreso EGU 2016. Viena, Austria (23-28 de Abril 2016).
- CAMPBELL, A. HAMILTON, A. STRATFORD, T. MODESTOU, S. Y IOANNOU, I. (2011) "Calcium Hydroxide Nanoparticles for Limestone Conservation: Imbibition and Adhesion". En *Proceedings of Symposium 2011 – Adhesives and Consolidants for Conservation*, pp. 17-21 Octubre, Ottawa (Canadá), 2011.
- CAMPO FRANCÉS, G., HEREDERO RODRÍGUEZ, M^a A., NUALART TORROJA, A. (2005) "Problemas de conservación-restauración en pintura mural arrancada: Alteraciones causadas por el envejecimiento acetato de polivinilo como adhesivo de traspaso". En *Actas del II Congreso del Grupo Español del International Institute for Conservation of Artistic Works. La investigación en conservación-restauración*, pp. 243 - 250. Museu Nacional d'Art de Catalunya. ISBN: 84-8043-154-7.
- CANTO, A. M. (1990) "Las tres fundaciones de *Augusta Emerita*". En TRILLMICH, W.; ZANKER, P. (eds.): *Stadtbild und Ideologie. Die Monumentalisierung hispanischer Städte zwischen Republik und Kaiserzeit. Koiloquium in Madrid, vom 19. bis 23. Oktober 1987*, pp. 289-297.
- CANTO, A. M. (1990) "Las tres fundaciones de *Augusta Emerita*". En TRILLMICH, W.; ZANKER, P. (eds.): *Stadtbild und Ideologie. Die Monumentalisierung hispanischer Städte zwischen Republik und Kaiserzeit. Koiloquium in Madrid, vom 19. bis 23. Oktober 1987*, pp. 289-297.
- CAPITANI, D. DI TULLIO, V., PROIETTI, N. (2012) "Nuclear Magnetic Resonance to characterize and monitor Cultural Heritage". *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy* 64, pp.29–69.doi:10.1016/j.pnmrs.2011.11.001
- CARRERA RAMÍREZ, F. (2010), "Conservación de materiales arqueológicos pétreos", *Actas de los XX Cursos Monográficos sobre el Patrimonio Histórico (Reinosa, julio 2009)*, Universidad de Cantabria, pp. 135-158.
- CHAROLA, E. A.; MCNAMARA, CH.; KOESTLER, R. J. (2011), *Biocolonization of Stone: Control and Preventive Methods: Proceedings from the MCI Workshop Series* [en línea]. Smithsonian Contributions to Museum Conservation, no. 2. URL: <https://repository.si.edu/handle/10088/16617>

- CHIANTORE, O. Y LAZZARI, M. (2001) "Photo-oxidative stability of paraloid acrylic protective polymers", *Polymer*, vol. 42, no. 1, pp. 17-27.
- CIRUJANO GUTIÉRREZ, C Y LABORDE MARQUEZE, A. (2001) "La conservación arqueológica". *Revista Arbor CLXIX*, Julio-Agosto, pp 691-709.
- CORDERO CORDERO, M. Y ALTIERI SÁNCHEZ, J. (1989) *Proyecto de restauración de las pinturas murales de la Casa romana del Mitreo, Mérida*. Inédito
- COSTA, D., DELGADO RODRIGUES, J. (2008a). "Consolidation treatment of salt laden materials: Methodology for their laboratory study". En *Proceedings of the 11th International Congress on Deterioration and Conservation of Stone, 15–20 September 2008, Torun', Poland*, pp. 827–35. Ed. J. W. Lukaszewicz y P. Niemcewicz, Torun', Poland: Nicolaus Copernicus University.
- COSTA, D., DELGADO RODRIGUES, J. (2008b). "Evaluation of consolidation treatments applied to granitic materials: Experience and critical overview of laboratory testing". En *Stone Consolidation in Cultural Heritage: Research and Practice; Proceedings of the International Symposium, Lisbon, 6–7 May 2008*, pp. 389-398. Ed. J. Delgado Rodrigues y J. M. Mimoso,. Lisboa, LNEC (Laboratorio Nacional de Engenharia Civil).
- CREMERS, D. A., RADZIEMSKI, L. J., WILEY, J. (2006) *Handbook of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy*, John Wiley & Sons.
- D'ANGELO, D. Y MORETTI, S. (2004) *Storia del restauro archeologico: appunti*. Florencia: Alinea Editrice. ISBN: 88-8125-721-1
- DANIELLE, V., TAGLIERI, G. (2010) "Nanolime suspensions applied on natural lithotypes: The influence of concentration and residual water content on carbonatation process and on treatment effectiveness". *Journal of Cultural Heritage* 11, pp. 102–106. DOI: 10.1016/j.culher.2009.04.001
- D'ARMADA, P., HIRST E. (2012) "Nano-Lime for Consolidation of Plaster and Stone". *Journal of Architectural Conservation*, 18:1, pp. 63-80, DOI: 10.1080/13556207.2012.10785104
- DARWISH, S.S. (2013) "Evaluation of the effectiveness of some consolidants used for the treatment of the XIXth century egyptian cemetery wall painting". *International Journal of Conservation Sciences*, Volume 4, Issue 4, October-December 2013: pp. 413-422
- DE FERRI, L., LOTTICI, P.P., LORENZIC, A., MONTENEROC, A., SALVIOLI-MARIANI, E. (2011) "Study of silica nanoparticles – polysiloxane hydrophobic treatments for stone-based monument protection". *Journal of Cultural Heritage* 12, pp. 356-363. Elsevier DOI:10.1016/j.culher.2011.02.006.
- DE LOS RÍOS, A., PÉREZ-ORTEGA, S., WIERZCHOS, J., ASCASO, C. (2012) "Differential effects of biocide treatments on saxicolous communities: case study of the Segovia Cathedral Cloister (Spain)". *International Biodeterioration and Biodegradation* 67: 64-72.
- DELGADO RODRIGUES, J., GROSSI, A. (2007). "Indicators and ratings for the compability assesment of conservation actions". *Journal of Cultural Heritage* 8(1), pp. 32-43.

- Diario ABC. "La máscara de Tutankamón mal pegada y otras polémicas restauraciones" [en línea]. ABC. 23 de enero de 2015 (Consulta 26.01.2015) Disponible en Web: http://www.abc.es/cultura/20150123/abci-mascara-tutankamon-pegada-otras-201501231029_1.html
- DOEHNE, E., PRICE, C.A. (2010) *The Stone Conservation. An Overview of Current Research*. 2ª Ed. Getty Conservation Institute. Los Angeles. ISBN 978-1-60606-046-9
- DRDÁCKY M, CERNÝ M, SLÍZKOVÁ Z, ZÍMA P. (2011) "Micro tube device for innovative digital water uptake measurements". *Proceedings of the EWCHP-2011 workshop and training day*, Berlin, 26-28 september 2011, pp.126-130.
- DURÁN CABELLO, R. (1990) "Sobre el opus quadratum del Teatro romano de Mérida y las grapas de sujeción". *CuPAUAM*. 17-1990, pp. 91-120
- ECCO (2002) *Directrices profesionales de ECCO: la profesión y su código ético* [en línea], Confederación Europea de Organizaciones de Conservadores-Restauradores. Dirección URL: <http://ge-iic.com/>
- EDREIRA, M.C., FELIU, M.J. FERNÁNDEZ-LORENZO, C. MARTÍN J. (2003) "Spectroscopic analysis of roman wall paintings from Casa del Mitreo in Emerita Augusta, Mérida, Spain". *Talanta* 59, pp. 1117-1139. Elsevier Science B.V. DOI:10.1016/S0039-9140(03)00020-1
- EDWARDS, H.G.M., CHALMERS, J. M. (Eds.)(2005) *Raman Spectroscopy in Archaeology and Art History*. The Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK, 508 p. ISBN: 0 85404 522 8
- 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, pp. 87–97. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2014.11.021
- ESBERT, R. M., ALONSO, F. J., ORDAZ, J. (2008) "La petrofísica en la interpretación del deterioro y la conservación de la piedra de edificación". *Trabajos de Geología*, pp. 87-95. Universidad de Oviedo.
- ESPINOSA GAITÁN, J., SAMEÑO PUERTO, M., GUTIÉRREZ MONTERO, F. (2001) "Esculturas del Cerrillo Blanco de Porcuna (Jaén). Caracterización de los materiales y evaluación de productos de tratamiento". En *III Congreso Nacional de Arqueometría* (3. 1999. Sevilla)/ coord. por María Luisa Pardo Rodríguez, Blanca María Gómez Tubío, Miguel Ángel Respaldiza Galisteo, pp. 369-378. ISBN 84-472-0552-5.
- FASSINA, V. (1995) "New findings on past treatments carried out on stone and marble monuments' surfaces". *The Science of the Total Environment* 167, pp.185-203.
- FASSINA, V. (2015) "CEN TC 346 Conservation of Cultural Heritage-Update of the activity after a eight year period". En *Engineering Geology for Society and Territory - Volume 8, Preservation of Cultural Heritage* (Eds. Lollino, G., Giordan, D., Marunteanu, C., Christaras, B., Yoshinori, I., Margottini, C.). Springer International Publishing. DOI 10.1007/978-3-319-09408-3
- 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*, vol. 91, no. 12, pp. 3083-3096.
- FERMO, P., CAPPELLETTI, G., COZZI, N., PADELETTI, G., KACIULIS, S., BRUCALE, M., MERLINI, M. (2014) "Hydrophobizing coatings for cultural heritage. A detailed study of resin/stone surface interaction". *Applied Physics A* 116, pp. 341–348. DOI 10.1007/s00339-013-8127-z
- FERREIRA PINTO, A.P., DELGADO RODRIGUES, J. (2008) "The action of inorganic consolidants in limestones". *11th Int. Congress on Deterioration and Conservation of Stone*, Torun, 2008, pp. 873-880. ISBN: 9788323122371.
- FERREIRA PINTO, A.P., DELGADO RODRIGUES, J. (2008). "Stone consolidation: The role of treatment procedures". *Journal of Cultural Heritage* 9, pp. 38-53. doi:10.1016/j.culher.2007.06.004.
- FERREIRA PINTO, A.P., DELGADO RODRIGUES, J. (2014) "Impacts of consolidation procedures on colour and absorption kinetics of carbonate stones". *Studies in conservation*, vol. 59, n. 2, pp. 79-90
- FORT, R. (1996) "El agua en los materiales pétreo: el comportamiento hídrico". En *Degradación y conservación del patrimonio arquitectónico*. Ed. Mingarro, F. Editorial Complutense, pp. 237-248.
- FORT, R. (2007) "Polímeros sintéticos para la conservación de materiales pétreos". En: *Ciencia, Tecnología y Sociedad para una conservación sostenible del patrimonio pétreo*. 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.
- FORT, R. (2008) "Aplicación de la Técnica de propagación de ondas ultrasónicas en el patrimonio pétreo". *Actas de las III Jornadas Técnicas Durabilidad y conservación de materiales tradicionales naturales del patrimonio arquitectónico*. Ed. Instituto Tecnológico de Rocas Ornamentales y Materiales de Construcción (INTROMAC). Junta de Extremadura, pp. 107-133.
- FORT, R., ÁLVAREZ DE BUERGO, M., VÁZQUEZ-CALVO, M.C., GÓMEZ-VILLALBA, L. (2013) "Análisis de la micro-rugosidad mediante técnicas portátiles: aplicaciones y casos de estudio en patrimonio". En *La Ciencia y el Arte IV: Ciencias experimentales y conservación del patrimonio*. Madrid: Ministerio de Educación, Cultura y Deporte, 2013. 315 p
- FORT, R., FERNÁNDEZ-REVUELTA, B., VARAS, M. J., ÁLVAREZ DE BUERGO, M., TABORDA-DUARTE, M. (2008) "Influencia de la anisotropía en la durabilidad de las dolomías Cretácicas de la Comunidad de Madrid frente a la cristalización de sales". *Materiales de Construcción* Vol. 58, 289-290, 161-178 enero-junio 2008. ISSN: 0465-2746 eISSN: 1988-3226
- FORT, R., PEREZ MONTSERRAT, E.M (Coord.) (2012) *La conservación de los geomateriales utilizados en el patrimonio*. Universidad Complutense de Madrid. ISBN 978-84-615-7660-9. Dirección URL:<http://digital.csic.es/handle/10261/46731>

- FRANCO, B., GISBERT, J., NAVARRO, P., MATEOS, I. (2002) "Deterioro de los materiales pétreos por sales: cinética del proceso, cartografía y métodos de extracción" en *Actas del I Congreso del GEIIC*, Valencia.
- FRANZONI E, PIGINO B, LEEMANN A, LURA P. (2014) "Use of TEOS for fired-clay bricks consolidation". *Materials and Structures/Materiaux et Constructions* 47 (7), pp. 1175-1184. DOI: 10.1617/s11527-013-0120-7
- 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*. DOI: 10.1617/s11527-014-0417-1
- FUSCO, A, MAÑAS, I. (2009) "Canteras de Lusitania: un análisis arqueológico" - *Marmora hispana. Explotación y uso de los materiales pétreos en la Hispania Romana* (T. Nogales Basarrate y J. Beltrán Fortes eds.). L'Erma di Bretschneider
- FUSCO, A., MAÑAS, I. (2006) *Mármoles de Lusitania. Catálogo de la exposición*. Museo Nacional de Arte Romano-Caja San Fernando.
- GALLELLO, G., GHORBANI S., GHORBANI, S., PASTOR A., DE LA GUARDIA, M. (2016) "Non-destructive analytical methods to study the conservation state of Apadana Hall of Persepolis". *Science of the Total Environment* 544: pp. 291–298.
- GARCÍA DE MIGUEL, J. M^a. (2011) "La conservación del patrimonio de la obra civil al inicio del siglo XXI y sus riesgos", *Ingeniería y territorio. Revista del Colegio de ingenieros de caminos, canales y puertos*, N^o 92, pp. 4-11. ISSN 1695-9647.
- GARCÍA DE MIGUEL, J.M. (2009) *Tratamiento y conservación de la piedra, el ladrillo y los morteros: En monumentos y construcciones*. Ed. Consejo General de la Arquitectura Técnica de España, 686 p.
- GARCÍA GONZÁLEZ, A. L. (2015) *Informe de intervención: Conservación y restauración de los mármoles del frente escénico del Teatro romano de Mérida*. Informe Inédito. Consejería de Cultura de la Junta de Extremadura.
- GARCÍA MORALES, S. (1995) *Metodología de diagnóstico de humedades de capilaridad ascendente y condensación higroscópica en edificios históricos*. Tesis Doctoral, UPM. Dirección URL: http://oa.upm.es/10159/1/SOLEDAD_GARCIA_MORALES.pdf
- GARCÍA PASCUA, N., SÁNCHEZ DE ROJAS, M. I. Y FRÍAS, M. (1999) "Medidas de color en diferentes materiales de construcción. La restauración en edificios de arenisca". En *Rev. Materiales de construcción*, Vol. 49, n^o253, enero/febrero/marzo 1999.
- GARCÍA SANDOVAL, E. (1969) "El mosaico cosmogónico de Mérida", *BSEAA*, XXXIV-XXXV, pp. 9-29.
- GIAKOUMAKI, A., MELESSANAKI, K., ANGLOS, D. (2007) "Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) in archaeological science—applications and prospects". *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, vol. 387, n. 3: pp. 749–760. doi:10.1007/s00216-006-0908-1

- GINELL W. S., COFFMAN, R. (1998) "Epoxy Resin-Consolidated Stone: Appearance Change on Aging". *Studies in Conservation*, Vol. 43, No. 4, pp. 242-248. DOI: 10.2307/1506733. Dirección URL: <http://www.jstor.org/stable/1506733>
- 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, pp. 154–61.
- GIUZIO, B., ALVAREZ DE BUERGO, M., FORT, R., MASINI, N. (2015) "Influence of coupling substances in the measurement of ultrasound velocity in stone materials". EGU General Assembly 2015, 12-17 Abril, 2015 Vienna, Austria. *Geophysical Research Abstracts* Vol. 17, EGU2015-6623-1, 2015URL: <http://adsabs.harvard.edu/abs/2015EGUGA..17.6623G>
- GÓMEZ ALARCÓN, G., SAIZ JIMÉNEZ, C. (2013) "Biodeterioro de monumentos y biorremediación: estado actual y perspectivas futuras". *An. Real Acad. Farm.* Vol 79, Nº 4, pp. 562-579. ISSN 0034-0618, ISSN-e 1697-4271
- GÓMEZ DE TERREROS GUARDIOLA, M. V. (1994) "Reconstrucción de la escena del Teatro romano de Mérida. La intervención de Antonio Gómez Millán". En *Revista de Expresión Gráfica Arquitectónica (EGA)*, año 2, nº 2, Valladolid. 129-135.
- GÓMEZ DE TERREROS GUARDIOLA, M.G, ALCALDE MORENO, M. (2000) *Metodología de estudio de la alteración y conservación de la piedra monumental*. Textos de doctorado, serie: Arquitectura, nº 13. Secretariado de Publicaciones de la Universidad de Sevilla, IUCC.
- GÓMEZ, P., LÓPEZ-ARCE, ÁLVAREZ DE BUERGO, M. Y FORT, R. (2009): "La consolidación de materiales pétreos mediante nanopartículas". *10ª Reunión de la Red Temática del CSIC de Patrimonio Histórico y Cultural (RTPHC)*, Granada, España.
- GOMEZ-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 (3), pp 505-509.
- GÓMEZ-HERAS, M., MCALLISTER, D., GÓMEZ-FLECHOSO, M^a A., FORT, R., GARCÍA-MORALES, S. (2014) "Ejemplos de análisis cuantitativo de imágenes de infrarrojos obtenidas por termografía activa para la detección de patologías de humedades". *REHABEND 2014, Congreso Latinoamericano sobre patología de la construcción, tecnología de la rehabilitación y gestión del patrimonio*. 1-4 Abril de 2014, Universidad de Cantabria, Santander, España. ISBN 978-84-616-8862-3
- GÓMEZ-VILLALBA, L.S. (2012) "Nanopartículas para la conservación del patrimonio". En *La conservación de geomateriales utilizados en el patrimonio*. Programa Geomateriales, Instituto de Geociencias (CSIC-UCM), pp. 171-180. ISBN: 978-84-615-7660-9
- GÓMEZ-VILLALBA, L.S., LÓPEZ-ARCE, P., FORT, R., ÁLVAREZ DE BUERGO, M. Y ZORNOZA, A. (2011) "Aplicación de nanopartículas a la consolidación del patrimonio pétreo." *La Ciencia y el Arte III*. pp. 39-59.
- GÓMEZ-VILLALBA, L.S., LÓPEZ-ARCE, P., FORT, R., GONZÁLEZ, R., ÁLVAREZ DE BUERGO, M. (2010). "La aportación de la nanociencia a la conservación de bienes del patrimonio cultural". *Patrimonio Cultural de España*, 4, pp. 43-56. ISSN 1889-3104.

- GONZÁLEZ MORENO-NAVARRO, A. (1993) "Restauración: método y arquitectura (a propósito del teatro de Sagunto)". *Informes de la Construcción*, Vol. 45 n. 428, noviembre/diciembre 1993, pp. 3-8.
- 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*. DOI: 10.1186/s40494-014-0031-0.
- GRUNAU, E. B. (1970) *La lutte contre l'humidité dans les façades*. Ed. Eyrolles, Paris.
- GUYDADER, J., DENIS, A. (1986) "Propagation des ondes dans les roches anisotropes sous contrainte évaluation de la qualité des schistes ardoisiers". *Bull. Eng. Geo. Vol. 33*, pp. 49-55.
- HAN, B., CUI, C.W., LUO, M.R. (2003) "Texture effect on evaluation of colour difference". *Proceedings of AIC Color 2003*. Ed. by A. Hansuebsai. Bangkok: Chulalongkorn University.
- HANSEN, E., DOEHNE, E., FIDLER, J., LARSON, J., MARTIN, B., MATTEINI, M., RODRIGUEZ-NAVARRO, C., SEBASTIAN, E., PARDO, PRICE, C., DE TAGLE, A., J.-M., TEUTONICO, WEISS, N. R. (2003) "A review of selected inorganic consolidants and protective treatments for porous calcareous materials". *Reviews in Conservation* 4, pp. 13–25.
- ICOMOS *Principios para el análisis, conservación y restauración de las estructuras del patrimonio arquitectónico* (2003) [en línea], ICOMOS Dirección URL: http://www.international.icomos.org/charters/structures_sp.pdf
- IÑIGO, A. C., VICENTE-TAVERA, S., VICENTE, M. A., Y RIVES, V. (2001). "Effect of treatments on pore network of granites". *Journal of Materials in Civil Engineering* 13 (3), pp. 166–68.
- IÑIGO, A., SUPIT, J., PRIETO, O., AND RIVES, V. (2007) "Change in Microporosity of Granitic Building Stones upon Consolidation Treatments". *J. Mater. Civ. Eng.* 19, pp. 437-440. DOI: 10.1061/(ASCE)0899-1561(2007)19:5(437)
- IÑIGO, A.C., VICENTE-TAVERA, S., RIVES, V. & VICENTE, M.A. (1997) "Color Changes in the Surface of Granitic Materials by Consolidated and/or Water Repellent Treatments". *Color Research & Application*, 22(2): 133–41.
- JI-DONG, G. (2003) "Microbiological deterioration and degradation of synthetic polymeric materials: recent research advances", *International Biodeterioration & Biodegradation*, vol. 52, no. 2, pp. 69-91.
- JIMÉNEZ ÁVILA, F. J. (Aut.), MATEOS CRUZ, P. (Coord.) (1999) *Extremadura restaurada: quince años de intervenciones en el patrimonio histórico de Extremadura*, Vol.2. Editora Regional de Extremadura.
- JIMÉNEZ-LOPEZ, C., RODRÍGUEZ-NAVARRO, C., PINAR, G., CARRILLO-ROSUA, F.J., RODRÍGUEZ-GALLEGO, M., GONZÁLEZ-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), pp 1929–36.

- KARAS, N. (2011). *An Evaluation of acrylic resin, ethyl silicate, and methyltrimethoxysilane treatment at San Antonio Missions National Historic Park, San Antonio, Texas*. (Masters Thesis). University of Pennsylvania, Philadelphia, PA.
- KARATASIOS, I. (2009) "Evaluation of consolidation treatments of marly limestones used in archaeological monuments" *Construction and Building Materials* 23, pp. 2803–2812.
- KAWATRA, S. K. (ed), *Comminution Practices*. Published by the Society for Mining, Metallurgy and Exploration, Littleton, CO, 1997, 352 pp.
- LABORDE MARQUEZE, A. (ed) (2013) *Proyecto COREMANS: criterios de intervención en materiales pétreos*. Edita: Secretaría General Técnica, Subdirección General de Documentación y Publicaciones, Ministerio de Educación, Cultura y Deporte. ISBN: 978-84-8181-562-7
- LAMBERT, S. (2009) "Is conservation science doing all it could? The case of ethyl silicate (TEOS)". En *Conservation in Wales. The Role of Science in Conservation*. Ed: Jane Henderson, Cardiff University. Federation of Museums and Art Galleries of Wales and National Museum Wales, pp. 15-19. ISBN 978-0-7504 5757-6
- LAZZARI, M. SCALARONE, D. MALUCELLI, G. CHIANTORE O. (2011) "Durability of acrylic films from commercial aqueous dispersion: Glass transition temperature and tensile behavior as indexes of photooxidative degradation" *Progress in Organic Coatings*, 70, pp. 116-121. doi:10.1016/j.porgcoat.2010.11.002
- LAZZARINI, L. LAURENZI TABASSO, M. (1986) *Il restauro della pietra*, CEDAM, Padua.
- LENZA, R.F.S., VASCONCELOS, W.L. (2001) "Structural evolution of silica sols modified with formamide". *Materials Research*, vol. 4 (n.3), pp. 175-179. ISSN 1516-1439
- LÓPEZ-ARCE, P., GÓMEZ-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, pp. 168–184.
- LUXÁN GÓMEZ DEL CAMPILLO, M^a. P. (2003) *Silicato de litio y Silicato de potasio. Investigación y evaluación como consolidantes de dos nuevos silicatos inorgánicos*. Informe nº 17.666 del Instituto de Ciencias de la Construcción Eduardo Torroja, CSIC.
- MAHMOUD, H.H.M. (2012) "The Efficiency of Polymeric Coatings for the Conservation of Ancient Egyptian Wall Paintings, El-Qurna Necropolis, Upper Egypt". *Ge-conservación*, nº , pp. 89-104. Revista del Grupo español del IIC. ISSN: 1989-8568
- MAÑAS, I. (2012) "Marmora de las canteras de Estremoz, Alconera y Sintra: su uso y difusión". En *El marmor en Hispania: explotación, uso y difusión en época romana*. Virginia García-Entero (Ed.), UNED.
- MARAVELAKI, P. V. ZAFIROPOULOS, V., KILIKOGLU, V., KALAITZAKI, M., FOTAKIS, C. (1997) "Laser-induced breakdown spectroscopy as a diagnostic technique for the laser cleaning of marble" *Spectrochimica Acta Part B*, vol. 52, no. 1, pp. 41–53.

- MARAVELAKI-KALAITZAKI P., KALLITHRAKAS-KONTOS N., AGIOUTANTIS Z., MAURIGIANNAKIS S. Y KORAKAKI D. (2008). "A comparative study of porous limestones treated With silicon-based strengthening agents". *Progress in Organic Coatings* 62 (1), pp. 49-60.
- 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* 57 140-148
- MARAVELAKI-KALAITZAKI, P., ANGLOS, D., KILIKOGLU, V., ZAFIROPUOS, V. (2001) "Compositional characterization of encrustation on marble with laser induced breakdown spectroscopy". *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 56, pp. 887-903. Elsevier.
- MARAVELAKI-KALAITZAKI, P., KALLITHRAKAS-KONTOS, N., KORAKAKI, D., AGIOUTANTIS, Z., MAURIGIANNAKIS, S. (2006) "Evaluation of Silicon-based Strengthening Agents on Porous Limestone". *Progress in Organic Coatings*, 57: pp. 140–48.
- MARCONI, P. (2006) "La calidad de la restauración entre la regla y la transgresión de la misma [en línea]. Máster Oficial en Conservación y Restauración del Patrimonio" (Movilidad internacional de profesores, Clase Magistral) Madrid, 10-12 mayo 2010. Traducción a cargo de Valentina Pica y Mónica Castro de Lera relativa al informe del autor para el Congreso ARCO de Mantova, 30 noviembre 2006. Recuperada en <http://digital.csic.es/>
- MATEOS CRUZ, P. (2001a) "Augusta Emérita. La investigación arqueológica en una ciudad de época romana", en *AEspA Nº 74*, pp. 183-208.
- MATEOS CRUZ, P. (2001b) "La Casa del Mitreo. Nuevas obras para su acondicionamiento y conservación". *Boletín Foro nº 22*, enero 2001, pp. 3.
- MATTEINI, M. (2008) "Inorganic treatments for the consolidation and protection of stone artefacts and mural paintings". *Conservation Science in Cultural Heritage*, 8, pp. 13-27.
- MATTEINI, M., RESCIC, S., FRATINI, F., BOTTICELLI G. (2011) "Ammonium phosphates as consolidating agents for carbonatic stone materials used in architecture and cultural heritage: preliminary research". *International Journal of Architectural Heritage*, 5: pp. 717-736. Taylor & Francis Group, LLC. ISSN: 1558-3058 print / 1558-3066 online. DOI: 10.1080/15583058.2010.495445
- MAURÍCIO, A., PACHECO, A., BRITO, P., CASTRO, B., FIGUEREIDO, C., AIRES-BARROS, L. (2005) "An ionic conductivity-based methodology for monitoring salt systems in monuments stones". *Journal of cultural heritage* 6, pp. 287-288.
- MELO, M.J., BRACCI, S., CAMAITI, M., CHIANTORE, O. Y PIACENTI, F. (1999) "Photodegradation of acrylic resins used in the conservation of stone", *Polymer Degradation and Stability*, vol. 66, no. 1, pp. 23-30.
- MENÉNDEZ-PIDAL, J. (1976) "Algunas notas sobre la restauración y atención prestadas a los monumentos emeritenses". En *Augusta Emerita. Actas del Bimilenario de Mérida*. Madrid: Dirección General del Patrimonio Artístico y Cultural del Ministerios de Educación y Ciencia y Patronato de la Ciudad de Mérida.

- MESA HURTADO, R. y MARTÍNEZ VERGEL, J. (1989) *Proyecto de restauración de cubrición de la Casa del Mithraeum de Mérida*. SIGNATURA: PI 0714.01
- MEULENKAMP, F., ALVAREZ GRIMA M. (1999) "Application of neural networks for the prediction of the unconfined compressive strength (UCS) from Equotip hardness". *International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences* 36, pp. 29-39. Elsevier Sciences.
- MINGARRO, F. (2000), "Procesos de degradación de la piedra en el Patrimonio Histórico". *Patrimonio Histórico de Castilla y León*, Año I, Número 2 (Julio-Agosto-Septiembre), Fundación del Patrimonio Histórico de Castilla y León.
- MOHAMED SUTAN, N., MEGANATHAN, M. (2003) "A comparison between direct and indirect method of ultrasonic pulse velocity in detecting concrete defects". *NDT.net*, Vol. 8 No.05. Dirección URL: <http://www.ndt.net/article/v08n05/sutan/sutan.htm> (Consulta: 31.10.2016)
- MOL, L. (2014) "Measuring rock hardness in the field". *Geomorphological Techniques*, Chap. 1, Sec. 3.2. *British Society for Geomorphology*. ISSN 2047-0371
- MOLINA, E., CULTRONE, G., SEBASTIAN, E., ALONSO, F. J. (2013) "Evaluation of stone durability using a combination of ultrasound, mechanical and acceleratedvaging tests". *JOURNAL OF GEOPHYSICS AND ENGINEERING* 10 doi:10.1088/1742-2132/10/3/035003
- MONJO CARRIÓN, J. (1999) "La patología y los estudios patológicos". En *Tratado de Rehabilitacion (t. 2): (Metodología de la restauracion y de la rehabilitacion)*, pp. 105-218. DCTA - Universidad Politécnica de Madrid. Ed. Munillalera, ISBN 9788489150331
- MONTAG, E.D., BERNIS, R.S. (2000) "Lightness dependencies and the effect of texture on suprathreshold lightness tolerances". *Color Research & Application* 25: pp. 241–249.
- MONTES, F.J. (2009) *Efecto de la rugosidad y heterogeneidad superficial en fenómenos de mojado*. Tesis Doctoral. Universidad de Granada. Departamento de Física Aplicada.
- MONZÓN, I. (2014) "Egipto se enfrenta a los arqueólogos por la restauración de la pirámide de Saqqara" [en línea]. *El país*. 17 de septiembre de 2014 ed. (Consulta 30.03.2015) Dirección URL: http://cultura.elpais.com/cultura/2014/09/17/actualidad/1410952789_734121.html
- MONZÓN, I. (2015) "La chapuza de Tutankamón fuerza el despido de la directora de restauración" [en línea]. *El país*. 28 de enero de 2015 ed. (Consulta 30.03.2015) Dirección URL: http://cultura.elpais.com/cultura/2015/01/28/actualidad/1422466549_231546.html
- MORALES, M. "El tratamiento que puso en peligro las pinturas rupestres de Lascaux" [en línea]. *El país*. 24 de mayo de 2012 ed. (Consulta 26.01.2015) Dirección URL: http://cultura.elpais.com/cultura/2012/05/23/actualidad/1337804610_596213.html
- MORÁN SÁNCHEZ, C. J. (2009) "Piedras, ruinas, antiguallas. Visiones de los restos arqueológicos de Mérida: siglos XVI a XIX". *Memorias de Arqueología Extremeña* 11. Mérida: Junta de Extremadura.

- MOREAU, C., VERGÈS-BELMIN, V., LEROUX, L., ORIAL, G., FRONTEAU, G., BARBIN, V. (2008) "Water-repellent and biocide treatments: Assessment of the potential combinations". *Journal of Cultural Heritage* 9 (4), pp. 394–400.
- MOROPOULOU A, HARALAMPOPOULOS G, TSIOURVA T, AUGER F, BIRGINIE JM. (2003) "Artificial weathering and non-destructive tests for the performance evaluation of consolidation materials applied on porous stones". *Mater Struct*; 36, pp. 210-217.
- MOSQUERA DÍAZ, M.J. (2001) "Porosimetría de intrusión de mercurio. Algunas consideraciones sobre su utilización en el estudio del patrimonio histórico". En *III Congreso Nacional de Arqueometría* (3. 1999. Sevilla)/ coord. por María Luisa Pardo Rodríguez, Blanca María Gómez Tubío, Miguel Ángel Respaldiza Galisteo, pp. 59-68. ISBN 84-472-0552-5.
- MOSQUERA, M.J. (2013) "Nuevos Productos para Restauración y Conservación del Patrimonio Cultural". *RIIPAC: Revista sobre Patrimonio Cultural* (Regulación, Propiedad Intelectual e Industrial) ISSN-e 2255-1565, Nº. 3 (Diciembre), pp. 153-172
- MOTA LÓPEZ. M. I (2015) *Caracterización y procedencia de los materiales geológicos utilizados en el Teatro y Anfiteatro de la ciudad de Mérida en época romana*. Tesis doctoral. Directores: Rafael Fort González, Mónica Álvarez de Buergo y Antonio Pizzo. Universidad Complutense de Madrid, Facultad de Ciencias Geológicas, Departamento de Petrología y Geoquímica. Madrid, 2015.
- MYRIN, M. (2006) "Conservation of Gotland Sandstone - Overview of Present Conditions I Evaluation of Methods". *Göteborg Studies in Conservation* 19. Acta Universitatis Gothoburgensis
- MYRIN, MALIN; MALAGA, KATARINA (2008). "Evaluation of consolidation treatments of sandstone by use of ultrasonic pulse velocity". En *11th International Congress on the conservation and deterioration of Stone: proceedings* 15-20 septiembre, vol 1, edited by Jadwiga W. Lukaszewicz and Piotr Niemcewicz. Torun Uniwersytetu Mikolaja Kepernika
- NAIDU, S., SCHERER, G.W. (2014) "Nucleation, growth and evolution of calcium phosphate films on calcite". *Journal of Colloidal and Interface Science*, 435, pp. 128-137
- NAVARRO GASCÓN, J. V. (2012) "Diagnosis, alteraciones y evaluación de tratamientos en calizas y areniscas". Ponencia del *II Encuentro de Conservación y Restauración. Del laboratorio a la obra: aplicación práctica del conocimiento científico para conservación-restauración de materiales pétreos*. España: Laboratorio de análisis de materiales. Instituto del Patrimonio Cultural de España. URL: www1.museo.depo.es/resumenes/Jose_Vicente_Navarro.pdf (Consulta 09/05/2016)
- NOGALES BASARRATE, T., ÁLVAREZ MARTÍNEZ J. M^a. (2014) "*Colonia Augusta Emerita*. Creación de una ciudad en tiempos de Augusto". *Stud. hist., H.^a antig.*, 32, pp. 209-247.
- OLIMPUS NDT (2009) *Ultrasonic Transducers. Wedges, cables, test blocks*. Catálogo Pana_UT_EN_200901 de PanametricsNdt.

- ONTIVEROS ORTEGA, E., GÓMEZ MORÓN, A., CARRETERO LEÓN, M^a I. (2008) "Influencia de una Restauración en la alteración del Convento de San Francisco de Baeza (Jaén)", en *Macla. Revista de la sociedad española de mineralogía*, nº 9 (Septiembre), pp. 175-176.
- PARDINI, C., TIANO, P. (2004) "Valutazione in situ dei trattamenti protettivi per il materiale lapideo. Proposta di una nuova semplice metodologia ". *Arkos 5*, CNR-ICVBC, Florencia, enero/marzo 2004, pp. 30-36.
- PARDO FERNÁNDEZ, M. A. (2013) "El arquitecto José Menéndez-Pidal y sus criterios de restauración monumental sobre los conjuntos históricos artísticos". *Laboratorio de Arte* 25 (2013), pp. 811-827. ISSN 1130-5762
- PARDO FERNÁNDEZ, M.A. (2006) *Un siglo de restauración monumental en los conjuntos históricos declarados de la provincia de Badajoz, 1900-2000*. Tesis doctoral Universidad de Extremadura. Directora Dña. P. Mogollón Cano-Cortés. ISBN: 978-84-7723-792-1.
- PASCUA, N.G., ROJAS, M.I.S., FRIAS, M. (1996) The Important Role of the Colour Measurement in Restoration Works. Use of Consolidants and Water-repellents in Sandstone. In: J. Riederer, ed. *Proceedings of the 8th International Congress on Deterioration and Conservation of Stone*. Berlin, Germany, 30 September–4 October 1996. Berlin: Möller Druck und Verlag, pp. 1351–61.
- PEDELI, C., PULGA, S. (2002) *Pratiche conservative sullo scavo archeologico. Principi e metodi*. Florencia: Futuro Anteriore, 1, MIC.
- PEREZ EMA, N. (2015) "Degradación del material pétreo en yacimientos arqueológicos". Revista *ReCoPar*, nº11. Red Temática de Conservación, Restauración y Rehabilitación del Patrimonio Arquitectónico (ReCoPaR), pp. 39-58. URL: <http://www.aq.upm.es/Departamentos/Construccion/recopar/>. ISSN-e 1886-2497
- PERUZZI, R. POLI, T. TONIOLO, L. (2003) "The experimental test for the evaluation of protective treatments: critical survey of the capillary absorption index". *Journal of Cultural Heritage* 4, pp. 251–254.
- 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, pp. 2723–2732.
- PITA FERNÁNDEZ, S., PÉRTEGAS DÍAZ, S. (2001) "Investigación: Relación entre variables cuantitativas". En *Atención Primaria en la Red*, Dirección URL: www.fisterra.com. Consulta: 02/09/2016
- PIZZO, A. (2007) "El aprovisionamiento de los materiales constructivos en la arquitectura de Augusta Emerita. Las canteras de granito". En *Los procesos constructivos en el mundo romano: Italia y provincias orientales: (Certosa di Pontignano, Siena, 13-15 de noviembre de 2008)* / coord. por Stefano Camporeale, Hélène Dessales, Antonio Pizzo, pp. 571-588. ISBN 978-84-00-09279-5
- PIZZO, A. (2010) "Las técnicas constructivas de la arquitectura pública de Augusta Emerita". *Anejos de Archivo Español de Arqueología LVI*, Mérida.

- PORTO TENREIRO, Y. (2000) “Medidas Urgentes de Conservación en Intervenciones Arqueológicas”. *CAPA 13. Criterios e Convencións en Arqueoloxía da Paisaxe*. Ed. Universidad de Santiago de Compostela. URL: <http://hdl.handle.net/10261/5632>. ISBN: 84-699-3845-2.
- PRIETO, B., SANMARTÍN, P., SILVA, B., MARTÍNEZ-VERDÚ, F. (2010) “Measuring the Color of Granite Rocks: A Proposed Procedure”. *Color Research & Application*, 35(5): 368–75.
- PROCEQ S.A (2013). *Equotip® 3. Durómetro portátil*. Manual de instrucciones.
- ROBERT, P., FABRE, C., DUBESSY, J., FLIN, M., BOIRON. M-C. (2008) “Optimization of micro-Laser Induced Breakdown Spectroscopy analysis and signal processing”. *Spectrochimica Acta Part B* 63, pp. 1109–1116. Elsevier.
- RODRIGUES DA COSTA, D. M., DELGADO RODRIGUES, J. (2011) “The Effect of Water on the Durability of Granitic Materials Consolidated With Ethyl Silicates”. En: *Adhesives and Consolidants in Conservation: Research and Application*. CCI Symposium-Ottawa, Canada. URL: <https://www.cci-icc.gc.ca>
- RODRÍGUEZ PEDRAZA, D., SABATER GONZÁLEZ, J.V. (2010) “La termografía infrarroja en el patrimonio histórico”. En *Actas del X Congreso internacional de rehabilitación del patrimonio arquitectónico y edificación*. Dirección URL: http://www.todopatrimonio.com/pdf/cicop2010/121_Actas_Cicop2010.pdf
- SASSON, I. E., GRAZIANI G., FRANZONI E. (2015) “An innovative phosphate-based consolidant for limestone. Part 1: Effectiveness and compatibility in comparison with ethyl silicate”. *Construction and Building Materials*. DOI 10.1016/j.conbuildmat.2015.04.026
- SASSONI, E., NAIDU, S., SCHERER, G.W. (2011) “The use of hydroxyapatite as a new inorganic consolidant for damaged carbonate stones”. *Journal of Cultural Heritage* 12. Pp. 346-355
- SAVALIYA, K.D., THAKER, K. K., DAVE, U. V. (2014) “Comparison between Different Methods of Ultrasonic Pulse Velocity Tests on Concrete”. *International Journal of Engineering Research and Applications (IJERA)* ISSN: 2248-9622 National Conference on Advances in Engineering and Technology (AET- 29th March 2014).
- SCHERER, G.W., WHEELER, G.S. (2009) “Silicate Consolidants for Stone”. *Key Engineering Materials*, Vol. 391, pp. 1-25.
- SELWITZ, C. (1992), *Epoxy resins in stone conservation*. Getty Conservation Institute, Los Angeles. ISBN 0-89236-238-3.
- SMITH, B.J., GÓMEZ-HERAS, M., MC CABE, S. (2008) “Understanding the decay of stone-built cultural heritage”, *Progress in Physical Geography* 32(4), pp. 439–461.
- SPERANZA, M., DE LOS RÍOS, A., ASCASO, C. (2012) “Diagnóstico y control del biodeterioro de materiales pétreos”, En *La Conservación de los geomateriales utilizados en el patrimonio*. Programa Geomateriales, Instituto de Geociencias (CSIC-UCM). ISBN: 978-84-615-7660-9

- ST.CLAIR, L., SEAWARD, M. (2004) *Biodeterioration of Stone Surfaces Lichens and Biofilms as Weathering Agents of Rocks and Cultural Heritage*. Springer Netherlands, 292 pages. ISBN 978-1-4020-2845-8, DOI 10.1007/978-1-4020-2845-8
- SVAHN, H. (2006) *Final Report for the Research and Development Project, Non-Destructive Field Tests in Stone Conservation. Field and Laboratory Tests, Vol. 4*, (Rapport från Riksantikvarieämbetet), Riksantikvarieämbetet, Stockholm, Sweden, 118 p.
- THOMAS, C., LOMBILLO, I., SETIÉN, J., POLANCO, J. A., VILLEGAS, L. (2008) "Absorción por capilaridad y consolidación de materiales pétreos del patrimonio histórico construido impermeabilizados y reforzados con productos hidrofugantes y consolidantes comerciales". *Tecnología de la rehabilitación y la gestión del patrimonio construido (REHABEND) 2008*. ISBN: 978-84-692-5650-3
- TORRACA, G. (2009) *Lectures on Materials Science for Architectural Conservation*. The Getty Conservation Institute: Los Angeles. ISBN: 978-0-9827668-3-5.
- TUGRUL, A., ZARIF I.H. (1999) "Correlation of mineralogical and textural characteristics with engineering properties of selected granitic rocks from Turkey". *Engineering Geology* 51, pp.303-317.
- ULUSAY, R. (Ed.) International Society for Rock Mechanics (2015) *The ISRM Suggested Methods for Rock Characterization, Testing and Monitoring: 2007-2014*. Springer International Publishing. ISBN: 978-3-319-07712-3, DOI 10.1007/978-3-319-07713-0
- VALLET, JM., VALLET-COULOMB, C. (1999) "Characterisation of residual efficiency of ancient water repellent products applied on calcareous stones by using water adsorption measurements under low pressure (pipe method)". *6th International Conference on non-destructive testing and microanalysis for the diagnostics and conservation of the cultural and environmental heritage*. 17-20/05/1999, Rome, pp. 417-430.
- VAN HEES, R., VAN DER KLUGT, L., DE WITTE, E., DE CLERQ, H., BINDA, L., BARONIO, G.. (1995) "Test methods for the evaluation of the in situ performance of water-repellent treatments". *Proc. 1st Int. Sym. on Surface Treatment of Building Materials with Water Repellent Agents*, Delft, 1995, pp. 14/1-14/16
- VAN HEES, RPJ., BROCKEN, HJP. (2004) "Damage development to treated brick masonry in a long-term salt crystallisation test". *Construction of Building Materials* 18: pp. 331-8.
- VANDEVOORDE, D. CNUUDE, V. DEWANCKELE, J., BRABANT, L. DE BOUW, M., MEYNEN, V. VERHAEEVEN, E. (2013) "Validation of in situ applicable measuring techniques for analysis of the water adsorption by stone". *Procedia Chemistry* 8 (Special issue: Youth in Conservation of Cultural Heritage, YOCOCU 2012), pp. 317- 327.
- VARAS-MURIEL, M.J, PÉREZ-MONSERRAT A, E.M., VÁZQUEZ-CALVO, C. FORT, R. (2015) "Effect of conservation treatments on heritage stone. Characterisation of decay processes in a case study". *Construction and Building Materials* 95: pp. 611-622.
- VASCONCELOS, G., LOURENÇO, P. B., ALVES, C. A. S., PAMPLONA, J. (2007) "Prediction of the mechanical properties of granites by ultrasonic pulse velocity and schmidt hammer

- hardness". *NORTH AMERICAN MASONRY CONFERENCE*, 10, St. Luis, Missouri, 2007 [S.l. : s.n., 2007]. URL: <http://repositorium.sdum.uminho.pt/handle/1822/9166>
- VÁZQUEZ-CALVO, C., ÁLVAREZ DE BUERGO, M., FORT, R., VARAS-MURIEL, M.J. (2012) "The measurement of surface roughness to determine the suitability of different methods for stone cleaning". *Journal of Geophysics and Engineering* 9, pp. 108-117.
- VERGÈS-BELMIN, V. (Coord.) ICOMOS-ISCS. (2011) *Illustrated glossary on stone deterioration patterns / Glosario ilustrado de formas de deterioro de la piedra*. Dirección URL: http://iscs.icomos.org/pdf-files/spanish_glossary.pdf
- VERWAAL, W., AND MULDER, A. (1993). "Estimating rock strength with the Equotip hardness tester". *Int. J. Rock Mech. Min. Sci. Geomech. Abstr.* 30, pp. 659–662.
- VILA, A., MEDANO, M., LÓPEZ, A., JUAN A.A. "Correlación lineal y análisis de regresión". *Proyecto e-Math. Financiado por la Secretaría de Estado de Educación y Universidades (MECD)*. Material didáctico de la UOC. Dirección URL: www.uoc.edu/in3/emath/docs/RegresionLineal.pdf. Consulta: 05/09/16
- VILES, H., GOUDIE, A., GRAB, S., LALLEY, J. (2011) "The use of the Schmidt Hammer and Equotip for rock hardness assessment in geomorphology and heritage science: a comparative analysis", *Earth Surface Processes and Landforms*, Volume 36, Issue 3, pp. 320–333, 15 Marzo 2011. DOI: 10.1002/esp.2040
- VILLEGAS SÁNCHEZ, R., Y SEBASTIÁN PARDO, E. (2003) *Metodología de diagnóstico y evaluación de tratamiento para la conservación de los edificios históricos*. PH Boletín 8, IAPH. Ed. Junta de Andalucía. Consejería de Cultura. Instituto Andaluz del Patrimonio Histórico y Editorial Comares. ISBN: 84-8266-370-4
- VILLEGAS, R. (2007) "Ensayos y técnicas para evaluar la eficacia de los tratamientos". En *Jornada técnica sobre tratamientos de conservación aplicados a materiales pétreos en construcciones históricas*. Ed. Instituto Tecnológico de Rocas Ornamentales y Materiales de Construcción (INTROMAC), 49 p.
- WARD, G.W.R. (Ed.) (2008) *The grove encyclopedia of material and techniques in art*. Oxford; New York: Oxford University Press, 828 p. ISBN: 9780195313918
- WENDLER E, VON PLEHWE-LEISEN E. (2008) "Water repellent treatment of porous materials. A new edition of the WTA Leaflet". En: De Clercq, H., Charola, AE. (editors). *Proceedings of hydrophobe V, fifth international conference on water repellent treatment of building materials*. Belgium: Brussels, Aedificatio Publishers. pp. 155–68.
- WHEELER, G., GOINS, E.S. (2005) *Alkoxysilanes and the Consolidation of Stone. Research in Conservation*. Los Angeles: Getty Conservation Institute.
- YAŞAR, E., ERDOĞAN Y. (2004) "Estimation of rock physicochemical properties using hardness methods". *Engineering Geology* 71 (3), pp. 281-288.
- ZÁRRAGA R., CERVANTES, J., SALAZAR-HERNANDEZ, C., WHEELER, G. (2010) "Effect of the addition of hydroxyl-terminated polydimethylsiloxane to TEOS-based stone consolidants". *Journal of Cultural Heritage* 11, pp. 138–144. Elsevier. DOI:10.1016/j.culher.2009.07.002

- ZÁRRAGA, R., ÁLVAREZ-GASCA, D. E., CERVANTES, J. (2002) "Solvent effect on TEOS film formation in the sandstone consolidation process". En *Silicon Chemistry* 1, Kluwer Academic Publishers, pp. 397–402.
- ZENDRI, E., BISCONTIN, G., NARDINI, I., RIATO, S. (2007) "Characterization and reactivity of silicatic consolidants", *Construction and Building Materials*, vol. 21, no. 5, p p. 1098-1106.
- ZEZZA, U. (1990) "Physical-mechanical properties of quarry and building stones", In: *Advanced Workshop: Analytical Methodologies for the Investigation of Damaged Stone*, Veniale, F., Zezza, U. (Eds.), Pavia University, Pavia, Italia.

RECURSOS ONLINE:

- The RRUFF Project: Base de datos de espectros IR <http://rruff.info/>
- The Mineral Website-WEB MINERAL: <http://webmineral.com/>
- AEMET www.aemet.es
- URBIPEDIA: www.urbipedia.com
- Consorcio de Mérida www.consorciomerida.es
- SPANISH ARTS: www.spanisharts.com