

INFORME DE VIGILANCIA TECNOLÓGICA

*ESTUDIO DE COMPORTAMIENTO DE
TRATAMIENTOS PROTECTORES PARA PIEDRA
NATURAL FRENTE A AMBIENTES SALINOS*

Cehegín, Murcia, 1 de diciembre de 2021

ÍNDICE

OBJETIVO DEL INFORME	3
PERFIL DE BÚSQUEDA.....	5
BASES DE DATOS DE PATENTES	5
BASES DE DATOS DE REVISTAS Y ARTÍCULOS CIENTÍFICOS	5
PROYECTOS DE INVESTIGACIÓN.....	5
OFERTAS Y DEMANDAS TECNOLÓGICAS	6
RESULTADOS DE LA INVESTIGACIÓN.....	7

En Cehegín, Murcia, a 1 de diciembre de 2021

1. OBJETIVO DEL INFORME

El presente informe tiene como finalidad informar a las empresas del sector del mármol, piedra y materiales de las últimas novedades científico-tecnológicas que han sido desarrolladas en el ámbito temático del **estudio de comportamiento de tratamientos protectores para piedra natural frente a ambientes salinos**.

La creciente demanda de productos de piedra natural para el solado del entorno de las piscinas e incluso para el chapado del vaso de la propia piscina, responde a una tendencia del mercado hacia el lujo y la diferenciación, y confirma el gran prestigio que sigue poseyendo la piedra natural frente a los materiales artificiales. No obstante, la generalización en los últimos 20 años de los sistemas de depuración por electrólisis salina, han sustituido en las piscinas el cloro químico por la sal común (NaCl), mucho más saludables para las personas, pero en cambio, lesivas para la piedra. La imposibilidad de garantizar un comportamiento resistente frente a las sales implica en muchos casos, la pérdida para los productores de piedra de oportunidades de venta, a favor de productos cerámicos, y en otros una pérdida de prestigio para el sector en su conjunto, cuando los daños producidos por la sal arruinan el aspecto de la piedra y obligan a reemplazarla.

Si bien la concentración de sal en piscinas no es muy elevada, entre 2 y 6 g/l, el pavimento que rodea la piscina expuesto a salpicaduras y a la insolación, puede acumular una cantidad elevada de sal en su superficie, que puede terminar precipitando en el interior de los poros, lo que puede llegar a provocar su alteración en un período relativamente corto, de uno o dos años, mientras la piedra empleada

- 3 de 13 -

en el chapado del vaso, al permanecer sumergida, no sufre la precipitación de la sal en los poros, salvo que se encuentre por encima del nivel del agua.

El empleo de tratamientos consolidantes y/o hidrofugantes en las piedras empleadas en piscinas, es una técnica que se aplica con exceso de optimismo y desigual acierto, muchas veces motivada por la presión comercial de las empresas que fabrican o distribuyen estos tratamientos, y que, en una situación prolongada de crisis del sector de la piedra, provoca no pocos casos de litigio por fraude. Pero es aún más dañina la imagen negativa que se proyecta en el sector de la piedra en su conjunto.

En el informe se han analizado las técnicas de ensayo para la evaluación de la aptitud de los tratamientos protectores de la piedra natural para su uso en piscinas de cloración salina. Se ha evaluado su eficacia frente a la exposición a sales y la durabilidad de esta protección frente a la radiación solar.

2. PERFIL DE BÚSQUEDA

- BASES DE DATOS DE PATENTES

INVENES: base de datos de invenciones en español de la Oficina Española de Patentes y Marcas (OEPM). Con el objetivo de difundir la información tecnológica contenida en los documentos de patentes y una cobertura nacional, INVENES contiene información sobre patentes y modelos de utilidad españoles y latinoamericanos así como sobre diseños industriales españoles.

ESPACENET: Base de datos de la Oficina Europea de Patentes que proporciona acceso gratuito a más de 80 millones de documentos de patente (solicitudes, patentes concedidas, traducciones, modelos de utilidad, etc.) publicados desde 1836, en más de 90 países.

- BASES DE DATOS DE REVISTAS Y ARTÍCULOS CIENTÍFICOS

ScienceDirect: Science Direct es una colección multidisciplinar que ofrece acceso al texto completo de más de 12 millones de artículos y a más de 59 millones de resúmenes de artículos de todos los campos de la ciencia.

ICYT: base de datos del CSIC que recoge la literatura científica contenida en publicaciones españolas de ciencia y tecnología.

- PROYECTOS DE INVESTIGACIÓN

TESEO: tesis doctorales leídas en las universidades españolas.

Tesis en Red: tesis doctorales de treinta universidades españolas a texto completo.

Biblioteca Virtual Miguel de Cervantes: ofrece acceso a aquellas tesis o sobre lenguas hispánicas defendidas con éxito en cualquier país del mundo.

DART-Europe: acceso global a las tesis doctorales europeas.

OPENTHESIS

OATD: open access theses and dissertations.

CDTI:<https://www.cdti.es/index.asp?MP=7&MS=25&MN=3&IDR>

CORDIS: constituye el principal portal y repositorio público de la Comisión Europea para difundir información sobre todos los proyectos de investigación financiados por la Unión Europea y sus resultados de toda clase.

- OFERTAS Y DEMANDAS TECNOLÓGICAS

SEIMED: es la parte de la Red Enterprise Europe Network que ofrece sus servicios a las pequeñas y medianas empresas de la Comunidad Valenciana y la Región de Murcia.

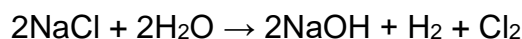
Su objetivo es ayudar a las PYME a desarrollar su pleno potencial y su capacidad innovadora a través de la internacionalización, la transferencia de tecnología y el acceso a financiación.

- RESULTADOS DE LA INVESTIGACIÓN

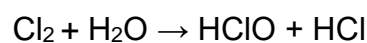
Los materiales de construcción, entre ellos la piedra natural, están sometidos a la potencial degradación por una variedad de ambientes salinos, tales como los pavimentos exteriores en presencia de sales de descongelación, los muros de fábrica en contacto con la humedad capilar del suelo, los pavimentos interiores instalados sobre soleras frescas de hormigón autocompactante, los elementos, sobre todo verticales, expuestos al aire marino, o los revestimientos e instalaciones en el entorno de piscinas. Cada uno de estos ambientes implica unos procesos distintos, que tienen que ver con la composición salina presente, la forma y cantidad en que las sales se introducen en la piedra y las condiciones ambientales del emplazamiento (temperatura, humedad, insolación, etc.). Todos ellos tienen en común la existencia de una sal soluble y la presencia de humedad, y en todos ellos la causa de alteración es debida a la precipitación de la sal en el interior de poros abiertos, a través de los cuales penetra y circula la solución salina. No obstante, la diversidad de los procesos de alteración señalados es inabordable en un estudio como el presente, por lo que se centrará en uno que han suscitado un especial interés en los últimos años, como es el de las piscinas.

El caso de los aplacados de zonas costeras expuestos a la brisa marina guarda similitudes con este último, cuando se produce en ambientes templados, en los que la sal que actúa es también el NaCl, si bien la afección puede variar mucho en función de la cercanía al mar o de la orientación del elemento constructivo frente a los vientos dominantes. En estos ambientes, también los pavimentos pueden recibir un aporte de sal debido al lavado de los elementos verticales y el arrastre de NaCl hacia zonas de poco drenaje.

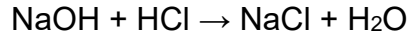
En cuanto a las piscinas de cloración salina, estas emplean concentraciones de NaCl de entre 3 y 6 g/l, muy inferiores a las del agua marina. El funcionamiento de los sistemas de cloración salina mediante electrólisis hace uso de un electrodo normalmente de carbono o de titanio con corriente continua. Durante la electrólisis salina, el agua y la sal forman hidróxido sódico, gas hidrógeno y gas cloro:



El cloro se disuelve en el agua y forma por un lado el ácido hipocloroso encargado de la desinfección y el ácido clorhídrico:



Finalmente, el hidróxido sódico y el ácido clorhídrico se neutralizan regenerando la sal:



Entre las ventajas de los sistemas de cloración salina está la eliminación de la presencia de las cloraminas, un mayor confort para los bañistas ya que no irrita la piel ni las mucosas y su menor coste frente a la cloración química (Meseguer Sánchez, M., 2020).

La alteración de la piedra en las piscinas de cloración salina se produce debido a la presión ejercida por los cristales de sal hacia las paredes interiores del poro, que puede alcanzar centenares de atmósferas. Cuando la cristalización tiene lugar en poros muy próximos a la superficie (subeflorescencias), pueden tener lugar desprendimientos o descamaciones, incluso en rocas compactas, como los mármoles. En rocas porosas poco competentes, como las areniscas, puede tener lugar la descohesión granular por tanto desde la erosión superficial (redondeamiento o alveolización) hasta el colapso estructural.

La precipitación de los cristales de sal tiene lugar cuando la solución salina alcanza la saturación. En el caso de la halita (NaCl), la variación de la constante de equilibrio con la temperatura es baja, y por tanto la saturación tiene lugar a través de la evaporación, no teniendo gran relevancia la humedad relativa a causa de su naturaleza anhidra (Benavente, 2002), y por tanto la precipitación estará controlada sobre todo por la insolación y, por tanto, los ciclos de precipitación pueden tener una periodicidad diaria.

Para que se produzca la precipitación, la humedad relativa ambiental debe ser menor que la humedad relativa de equilibrio. En el caso de la halita, la humedad relativa de equilibrio a 25°C es 75,3, por lo que para que se produzca la precipitación de la halita la humedad relativa ambiental ha de ser menor del 75,3%.

Sal	0°C	5°C	10°C	15°C	20°C	25°C	30°C
Halita NaCl	75.5	75.7	75.7	75.6	75.5	75.3	75.1
Thernardita Na ₂ SO ₄					82.0	82.2	84.3
Miralbita Na ₂ SO ₄ ·10H ₂ O				95.2	93.6	91.4	87.9

Tabla 1. Humedades relativas del aire en equilibrio con soluciones saturadas de las sales de interés

Además, la halita es altamente higroscópica, por lo que incluso en ambientes secos, podrán darse ciclos de cristalización/disolución. Al deberse a la evaporación, la sobresaturación y, en consecuencia, la precipitación de la halita tendrá lugar tanto en la superficie (eflorescencias) como cerca de ésta (subeflorescencias).

Varios estudios realizados en relación con el poder degradante de las sales han establecido el siguiente orden de agresividad: mirabilita [Na₂SO₄·10H₂O] > epsomita [MgSO₄·7H₂O] > natrón [Na₂CO₃·10H₂O] > halita [NaCl] > yeso [CaSO₄·2H₂O] (Goudie, 1993).

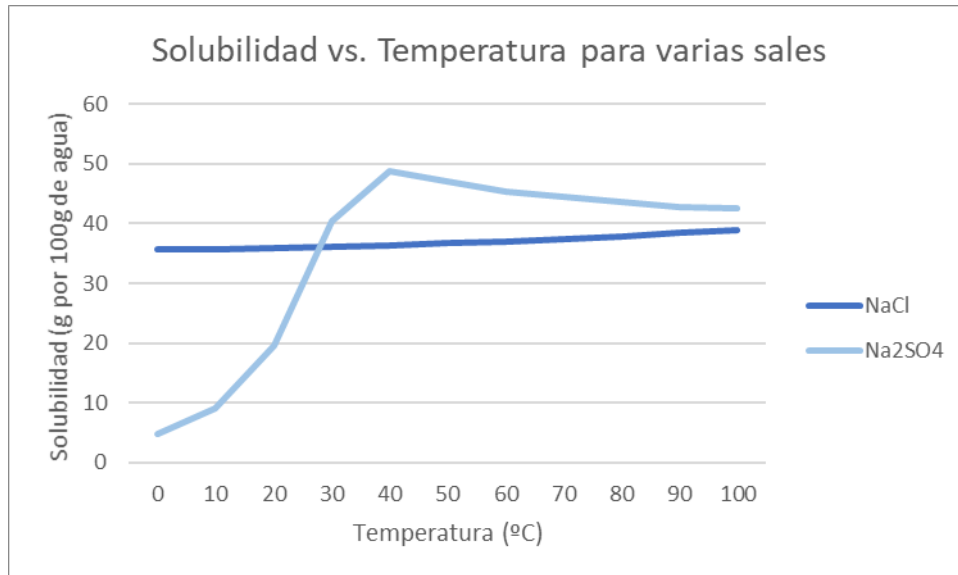


Figura 1. Variación de la solubilidad con la temperatura para NaCl y Na₂SO₄/Na₂SO₄·10H₂O

La característica de las rocas que más influye en la cristalización de sales es la porosidad. Cuanta mayor porosidad (abierta), mayor será la permeabilidad al vapor de agua, y por tanto se alcanzará la saturación más rápidamente y a mayor profundidad. La presión de cristalización será también mayor en poros de tamaño pequeño que en cavidades mayores que estarán siempre parcialmente ocupadas por aire.

La determinación de la resistencia de la piedra a la cristalización de las sales se realiza mediante ensayos en los que se somete a la piedra a ciclos repetidos de inmersión en una solución saturada, próxima a temperatura ambiente (20°C) seguida del secado por calentamiento en aire. El método más empleado es el de la norma europea EN 12370, en el que la sal utilizada es el sulfato sódico, en su forma decahidratada Na₂SO₄·10H₂O (14% en peso) y la temperatura de secado es de 105°C. Un método alternativo es el de la norma australiana AS-NZS 4456.10, en el que se utilizan, bien sulfato sódico anhidro Na₂SO₄ (62 g/l) o bien, NaCl (140 g/l), en el que la temperatura de secado es de 65°C. Otros métodos basados en el uso de NaCl, como la norma anulada EN 14147 (envejecimiento de piedra natural

por niebla salina) en la que se pulveriza una disolución de 100 g/l a 35°C, ha mostrado ser ineficaz para producir degradación en rocas porosas de baja resistencia.

El sulfato sódico se puede presentar en dos formas estables, la fase anhidra denominada thenardita (Na_2SO_4) y la fase hidratada denominada mirabilita ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$). Es importante destacar la influencia de la temperatura sobre el grado de saturación de la mirabilita. En cambio, la thenardita pasa a ser estable en disolución a temperaturas superiores a 32,4°C disminuyendo su dependencia con la temperatura. (Gmelin, 1996). En condiciones de alta humedad y temperaturas inferiores a 32,4°C puede precipitar mirabilita, produciendo presión de cristalización tanto durante la fase inicial del secado como durante la fase de inmersión, por transformación de la fase anhidra (disolución y precipitación de la fase hidratada). La presencia de sobresaturación en una disolución no garantiza que la fase sólida se forme a pesar de ser estable, siendo la sobresaturación una condición necesaria pero no suficiente para la formación de un mineral a partir de una disolución. Para formarse un mineral, además de estar saturada la disolución, debe ser capaz de nuclearse y crecer. Hay dos tipos de nucleación: la nucleación homogénea que tiende a producirse en grados de sobresaturación altos. (Prieto, 1991) y la nucleación heterogénea que es el mecanismo más frecuente (Lasaga, 1998) y más fácil de alcanzar porque la energía libre requerida es menor.

Son numerosos los tratamientos presentes actualmente en el mercado para tratar la piedra contra su deterioro. Los tratamientos más populares hoy en día son los consolidantes y los hidrofugantes y junto a los tratamientos convencionales, recientemente han aparecido en el mercado tratamientos nanoparticulados, que no han sido estudiados en profundidad. No obstante, los pocos estudios realizados no han obtenido resultados favorables en los ensayos realizados frente a sales solubles, llegando algunos de ellos a tener un efecto contraproducente (Ripoll Casas, A., 2020). Además, algunos de los tratamientos pueden provocar cambios de color en la superficie del material pétreo o cambios en su manchabilidad (Soto et al. 2014).

La consolidación es el tratamiento destinado a disminuir la porosidad y aumentar la cohesión de la piedra y, por tanto, a aumentar su resistencia mecánica. Para que una consolidación funcione de forma deseada, el consolidante debe aplicarse de forma homogénea y debe penetrar en profundidad, dependiendo este segundo requisito de factores como la estructura porosa de la piedra, las propiedades químicas del consolidante y el sistema de aplicación.

Las ventajas de la aplicación de los compuestos inorgánicos son su gran afinidad con el material pétreo, su mayor duración y su resistencia al envejecimiento frente a radiación UV. Entre sus inconvenientes se encuentra su mayor fragilidad y menor elasticidad, y a la dificultad de obtener una buena penetración debida a la reactividad en el momento de aplicación, produciéndose en algunos casos la formación de costras delgadas y duras, un cambio de color de la superficie y la formación de sales solubles como subproductos, pudiendo crecer cristales que generen tensiones en el interior de los poros.

Los consolidantes orgánicos, por lo general, además de aportar a la piedra hidropelencia, como consecuencia de su naturaleza orgánica, mejoran la elasticidad del material pétreo tratado y son capaces de sellar espacios de mayor longitud que los consolidantes inorgánicos, gracias a la formación de capas continuas polimerizadas entre los granos del material tratado. Las principales desventajas de este tipo de consolidantes son su difícil penetración como consecuencia del elevado tamaño de las moléculas y la elevada viscosidad de las disoluciones, además del desfavorable envejecimiento por exposición a la luz UV, que ocurre con mayor velocidad que en el caso de los consolidantes inorgánicos.

El campo de los consolidantes a base de silicio es muy amplio y comprende diversos productos que van desde resinas silicónicas hasta silicatos alcalinos, siendo de este modo algunos de tipo orgánico, otros inorgánicos y otros mixtos. Otro tratamiento utilizado en la protección del material pétreo es la aplicación de hidrofugantes. Los hidrofugantes reducen la absorción de agua a través de la superficie de la piedra, modificando la tensión superficial de ésta, e impidiendo la penetración del agua en profundidad, pero permitiendo la salida del agua en forma de vapor hacia el exterior de la piedra.

La compatibilidad entre el sustrato, en este caso el material pétreo y el tratamiento a aplicar influye considerablemente sobre su eficacia. La diferente naturaleza química entre el tratamiento y la roca puede provocar una evolución diferente a la deseada en la alteración de la roca a medio y largo plazo (Feller, 1994; Favaro et al., 2006).

La eficacia de los tratamientos protectores se puede determinar mediante la comparación de los efectos producidos por ciclos de cristalización de sales, de muestras equivalentes con y sin tratamiento. Siendo el parámetro de comparación el número de ciclos necesarios para alcanzar un mismo estado de alteración.

Son muy numerosos los estudios sobre procesos de alteración de la piedra relacionados con las sales solubles, principalmente en el ámbito de la restauración y conservación del patrimonio. Igualmente, son muy numerosos los estudios enfocados a la protección de la piedra con el empleo de consolidantes e hidrofugantes, dirigidos tanto a la conservación de edificios históricos como a la mejora de prestaciones de los productos de la industria de la piedra. No obstante, no se ha abordado aún un estudio centrado en la problemática del uso de la piedra en piscinas de cloración salina, a pesar de que este tipo de ambiente no representa una novedad, ya que viene funcionando más de 30 años. Es quizás la creciente popularidad del uso de la piedra en piscinas y la necesidad, manifestada de forma insistente entre los fabricantes y prescriptores, de disponer de un método que permita evaluar la aptitud de la piedra y sus tratamientos, lo que justifica este estudio.