



Centro Universitario de la Defensa en la Escuela Naval Militar

TRABAJO FIN DE GRADO

Estudio de las propiedades ignífugas en materiales pétreos

Grado en Ingeniería Mecánica

ALUMNO: Adriano Barrallo Marqués de Magallanes

DIRECTORES: Jorge Feijoo Conde
Miguel Ángel Álvarez Feijoo

CURSO ACADÉMICO: 2024-2025

UniversidadeVigo



Centro Universitario de la Defensa en la Escuela Naval Militar

TRABAJO FIN DE GRADO

Estudio de las propiedades ignífugas en materiales pétreos

Grado en Ingeniería Mecánica
Intensificación en Tecnología Naval
Cuerpo General

Universida_deVigo

RESUMEN

El presente Trabajo Fin de Grado tiene como objetivo analizar y evaluar tratamientos innovadores diseñados para mejorar la resistencia de los materiales pétreos frente al fuego y reducir su capacidad de absorción de agua. Este enfoque resulta esencial para la protección de estructuras históricas y modernas, ya que permite prevenir daños severos causados por incendios y minimizar los efectos secundarios derivados de los procesos de extinción.

El fuego produce efectos destructivos en los minerales que componen las rocas, como el cuarzo y la calcita, debido a la expansión térmica que experimentan al alcanzar temperaturas extremas. Este fenómeno genera fisuras, pérdida de cohesión y un deterioro estructural significativo, comprometiendo la estabilidad y funcionalidad de las edificaciones afectadas. Ante esta problemática, es fundamental desarrollar estrategias que mitiguen los daños térmicos en estos materiales.

En este trabajo, se evalúa el uso del campo eléctrico como una técnica para inducir la precipitación de compuestos inorgánicos en el interior de diferentes materiales pétreos. Este procedimiento busca reforzar su resistencia mecánica y mejorar su capacidad para soportar los efectos del fuego. Para ello, se analizaron propiedades clave como la porosidad, la resistencia mecánica y el comportamiento térmico de los materiales, comparando su rendimiento antes y después de los tratamientos aplicados.

Los resultados obtenidos a través de análisis termogravimétricos evidencian que la mayoría de los tratamientos aplicados, con excepción del de oxalato de calcio, influyen significativamente en las propiedades térmicas de las rocas tratadas. Estos tratamientos promueven la aparición de procesos endotérmicos durante la fase de calentamiento del material, lo que permite absorber parte de la energía necesaria para la generación de llama. Este comportamiento sugiere que dichos tratamientos podrían ser útiles en aplicaciones relacionadas con la ignifugación y el aislamiento térmico, ofreciendo una solución prometedora para mejorar la resistencia de los materiales pétreos frente a incendios y eventos térmicos extremos.

PALABRAS CLAVE

Agentes externos, Propiedades ignífugas, Materiales pétreos, Tratamiento electroquímico, Estrés térmico.

AGRADECIMIENTOS

Son muchas las personas que me han hecho llegar hasta aquí, acompañándome a lo largo de un duro y bonito camino, quisiera poder nombrarlas a todas, pero en especial quiero agradecer:

A mis padres, por ayudarme tanto a lograr cumplir un sueño que hace no tanto parecía imposible, apoyándome incansablemente a lo largo de estos años.

A mis hermanos Nacho y Ángel, por ser los 2 pilares fundamentales sobre los que he construido mi persona, sin ellos no sería quien soy.

A mis padrinas de bautismo y confirmación, por cuidar tanto de mí y preocuparse de que no perdiera nunca el camino hacia Dios.

A mis compañeros de promoción, sin ellos el camino hubiese sido imposible, lo que ayer eran desconocidos hoy son hermanos.

A mis tutores del presente TFG D. Jorge Feijoo Conde y D. Miguel Ángel Álvarez Feijoo por su apoyo y dedicación en este trabajo.

A mi padrino, Pablo, por ser mi ejemplo a seguir en esta empresa y por cuidarme a lo largo de estos años.

A todos, muchas gracias de corazón.

CONTENIDO

Contenido	6
Índice de Figuras	8
Índice de Tablas.....	10
1 Introducción y objetivos	11
1.1 Agentes externos con efectos en estructuras	11
1.2 Objetivos	13
1.3 Planificación general.....	13
2 Estado del arte	15
2.1 Generalidades de los agentes externos que afectan a las estructuras	15
2.1.1 Las adversidades que presentan los agentes externos.....	15
2.1.2 El fuego como agente externo y su impacto en estructuras.....	19
2.1.3 Los efectos del fuego en los minerales de las rocas y sus consecuencias	23
2.1.4 Cualidades térmicas de los materiales	24
2.2 Los materiales pétreos.....	25
2.2.1 Historia de los materiales pétreos	25
2.2.2 La importancia de los materiales pétreos en arquitectura.....	25
2.2.3 Tipos de materiales pétreos	26
2.3 Tratamientos para materiales de construcción	27
2.3.1 Tratamientos ignífugos genéricos.....	28
2.3.2 Tratamientos ignífugos para materiales pétreos	30
2.3.3 Elección de tratamiento a utilizar en el presente TFG.....	30
3 Desarrollo del TFG.....	32
3.1 Materiales empleados.....	32
3.2 Metodología del tratamiento y precursores empleados.....	34
3.3 Estudio de las propiedades de los materiales empleados	38
3.3.1 Porosimetría mercurio	39
3.3.2 Resistencia mecánica	39
3.3.3 Microscopía electrónica de barrido (SEM).....	40
3.3.4 Difracción de rayos X.....	41
3.3.5 Análisis termogravimétrico (TGA).....	42
4 Resultados Y Discusión.....	45
4.1 Cambios en las propiedades físico-mecánicas.	45
4.2 Identificación del compuesto precipitado. SEM y DRX.....	48

4.3 Comportamiento térmico a altas temperaturas. TGA	51
5 Conclusiones y líneas futuras	55
5.1 Conclusiones	55
5.2 Líneas Futuras	55
6 Bibliografía.....	57
Anexo I: Implicaciones Sociales, y/o Económicas, y/o Ambientales	60
Anexo II: Reflexiones Éticas y Sociales	61

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1-1 Complejo barrio Campanar, Valencia	12
Figura 1-2 Catedral Notre-Dame.....	12
Figura 2-1 Causas que producen problemas de durabilidad en las estructuras [5]	16
Figura 2-2 Viento, lluvia, hongos y raíces afectando a materiales pétreos	16
Figura 2-3 Alteración ocasionada en una columna de alabastro, situada en el convento de las carmelitas descalzas en Zaragoza, por cambios dimensionales de retracción y expansión debido a procesos periódicos de insolación [9]	17
Figura 2-4 Curva de evolución de la temperatura en la superficie de paredes y techos de una habitación cerrada durante un fuego estándar [7]	18
Figura 2-5 Expansión térmica volumétrica de cuarzo, calcita, aragonito feldespatos y hornblenda [7]	19
Figura 2-6 Elementos necesarios para el fuego.....	20
Figura 2-7 Edificio de granito tras incendio en Pontevedra	22
Figura 2-8 Estallido ocasionado por el calor aportado por un incendio en el Castillo de Kronborg (Dinamarca) construido en cuarzo arenita. A la derecha se muestra en detalle la zona más afectada [9]	23
Figura 2-9 Pirámide con muestras de erosión [18].....	25
Figura 2-10 Aplicación de mortero proyectado.....	28
Figura 2-11 Pintura intumescente aplicada	29
Figura 2-12 Tipos de retardante de llama usados actualmente en la industria [26]	29
Figura 3-1 Congreso de los diputados donde se usó Redueña	32
Figura 3-2 Banco de España donde se empleó Bateig azul y Catedral de Almudena donde se empleó Bateig fantasía.....	33
Figura 3-3 Cuarzo arenita.....	33
Figura 3-4: Esquema de los dispositivos electrocinéticos utilizados. Imagen extraída de [30]	34
Figura 3-5 Esquema del procedimiento electrocinético de dos etapas para consolidar muestras de granito [30].....	38
Figura 3-6 Equipo Auto Pore IV 9500	39
Figura 3-7 Equipo de ultrasonidos empleado Pundit Lab+	40
Figura 3-8 Equipo análisis SEM	41
Figura 3-9 Equipo análisis DRX	42
Figura 3-10 Equipo utilizado.....	43
Figura 3-11 Rampa de calentamiento análisis TGA.....	43
Figura 4-1 Distribución porosimétrica de las muestras de Redueña	46
Figura 4-2 Distribución porosimétrica de las muestras de Bateig Fantasía	47
Figura 4-3 Distribución porosimétrica de las muestras de Bateig Azul.....	47

Figura 4-4 Distribución porosimétrica de las muestras de Cuarzo-Arenita	48
Figura 4-5 Redueña sin tratar (a), Redueña tratada con: borato+(sodio+magnesio+zinc) (b), carbonato+magnesio (c) y bicarbonato+ magnesio (d). Los compuestos precipitados se marcan con ♣.	49
Figura 4-6 Bateig Fantasía sin tratar (a), Bateig Fantasía tratada con borato+(sodio+magnesio+zinc) (b), y Bateig Azul tratada con carbonato+magnesio (c) y con bicarbonato+magnesio (d). Los compuestos precipitados se marcan con ♣.....	50
Figura 4-7 Cuarzo-arenita de Dinamarca sin tratar (a) y tratada con diferentes carbonatos: b) $Mg(CO_3)_2$; c) $Ca(CO_3)_2$; d) $Ca_3(PO_4)_2$; e) CaC_2O_4 . Los compuestos precipitados se marcan con ♣.	51
Figura 4-8 Termograma para representar la pérdida de peso de las muestras de Redueña.....	52
Figura 4-9 Termograma para representar la pérdida de peso de las muestras de Bateig Fantasía...	52
Figura 4-10 Termograma para representar la pérdida de peso de las muestras de Bateig Azul.....	53
Figura 4-11 Termograma para representar la pérdida de peso de las muestras de Cuarzo-Arenita.	53

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1 Lista de muestras tratadas y analizadas en el desarrollo del TFG. Se indican los precursores empleados y los acrónimos asignados a cada ensayo. *Esta muestra se suministró ya tratada por lo que únicamente se realizaron los ensayos correspondientes a análisis.....	35
Tabla 2 Propiedades fisico-mecánicas de los materiales evaluados.....	45

1 INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

1.1 Agentes externos con efectos en estructuras

En el campo de la ingeniería y la construcción, la seguridad y estabilidad de las edificaciones son aspectos fundamentales para garantizar su funcionalidad a lo largo del tiempo. Para ello, es necesario comprender los principios que rigen el comportamiento estructural y los factores que pueden comprometer su resistencia. Las construcciones están expuestas a diversas cargas y condiciones externas que pueden afectar su desempeño, por lo que su correcto diseño, mantenimiento y evaluación son esenciales para prevenir fallos y asegurar su durabilidad.

El estudio de los efectos que pueden alterar una estructura permite anticipar riesgos y aplicar soluciones que minimicen su impacto. Desde el uso de materiales adecuados hasta la implementación de normativas de seguridad, cada decisión en el proceso constructivo influye en la capacidad de una edificación para mantenerse en pie frente a las exigencias a las que se verá sometida.

A la hora de tratar con estructuras es necesario conocer dos conceptos básicos como son la integridad estructural la cual se define como *“la habilidad de una estructura o componente para soportar las cargas y desempeñar correctamente la función para la que ha sido diseñado sin presentar fallos”*; y el concepto de daño estructural, el cual se refiere a *“cualquier tipo de deformación, falla o debilidad en la estructura de un edificio o una construcción que pueda comprometer su capacidad de soporte, estabilidad y seguridad”*.

En el día a día, las estructuras están constantemente expuestas a agentes externos los cuales amenazan su integridad estructural, funcionalidad o durabilidad. Son muchos los factores externos que pueden causar un impacto en estas estructuras como es el caso del clima, la humedad, actividad sísmica, organismos biológicos o contaminación. La historia ha enseñado que identificar y comprender estos agentes es de gran relevancia a la hora de crear normativas de construcción [1–3] con el fin de prevenir accidentes fatales.

Dentro de los agentes mencionados anteriormente cabe destacar por su poder destructor el fuego. Este agente tiene un rápido impacto en las estructuras, debilita todo tipo de materiales y genera deformaciones, además de poder llegar a generar un colapso total dependiendo de su intensidad y de las características de la estructura [1].

El daño ocasionado por la acción del fuego afecta tanto a estructuras modernas como a estructuras antiguas, tal y como se ha visto en los últimos años con los ejemplos del complejo del barrio del

Campanar en Valencia (ver Figura 1-1 Complejo barrio Campanar, Valencia) y la Catedral Notre-Dame (ver Figura 1-2 Catedral Notre-Dame).



Figura 1-1 Complejo barrio Campanar, Valencia

El daño estructural ocasionado es distinto en función del material de partida. En estructuras modernas construidas principalmente con hormigón armado, el fuego afecta en especial a la armadura metálica de acero, pudiendo llegar a fundirla y ocasionar el subsecuente colapso estructural.

En estructuras antiguas, construidas principalmente con rocas ornamentales (sillares de arenisca, granito, mármol, etc.) el daño se debe a la expansión térmica que se genera en los minerales que forman el material, produciéndose ciclos de dilatación y contracción que ocasionan procesos de desplazación y fracturación [2].

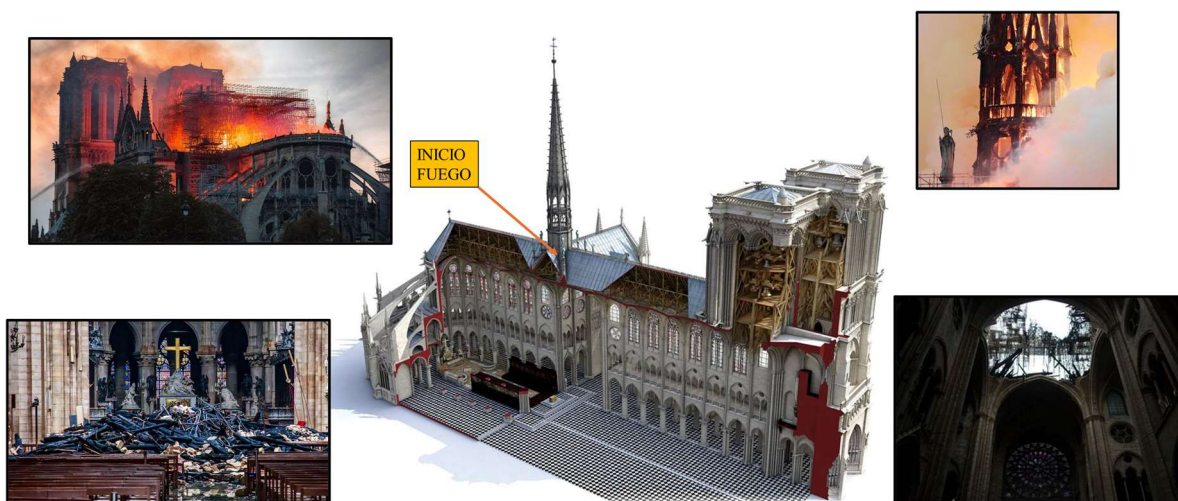


Figura 1-2 Catedral Notre-Dame

A este daño directo ocasionado por la acción del fuego hay que sumarle el daño indirecto ocasionado durante la sofocación de este. El uso de agua para apagar incendios en estructuras, aunque es uno de los métodos más comunes y efectivos, puede generar efectos negativos significativos. El agua puede infiltrarse y absorberse por los materiales de construcción, causando daños estructurales asociados al incremento de peso que estos sufren con el consecuente debilitamiento de elementos como vigas, muros y techos. Además, en estructuras metálicas, puede acelerar procesos de corrosión, comprometiendo la

integridad del edificio. En construcciones de madera, el agua puede provocar hinchazón, deformaciones y, en casos prolongados, favorecer el crecimiento de hongos y moho [1]. A mayores, si el volumen de agua introducido en la estructura es demasiado elevado puede provocar el colapso de ésta a causa del peso que genera la masa de agua. Por otro lado, el agua utilizada para extinguir incendios puede reaccionar con materiales peligrosos almacenados en la estructura, generando sustancias tóxicas o contaminantes.

Por estas razones se debe evitar llegar a situaciones en las que se tengan que aplicar medidas activas contraincendios, y el mejor modo es prevenir estos, mejorando la respuesta de los materiales empleados. Esta mejora en estructuras ya construidas, sobre todo en estructuras históricas construidas en piedra, no es sencilla, ya que el margen de intervención queda limitando a tratamientos que deben ser aplicados en obra y no deben ocasionar daños estéticos en la edificación.

1.2 Objetivos

El principal objetivo de estudio del presente TFG será la evaluación de un novedoso tratamiento electroquímico que aplicado a materiales pétreos consiga mejorar sus propiedades ignífugas, entendidas como la mejor respuesta frente a la acción del fuego. Además, se evaluarán diferentes propiedades físico-mecánicas relacionadas con la capacidad de absorción de agua, la capacidad portante y la durabilidad.

Para lograrlo se establecen los siguientes objetivos secundarios:

1. Selección y aplicación electroquímica de compuestos químicos a generar en el interior de los poros del material
2. Evaluación de cambios en las propiedades físico-mecánicas y en la capacidad portante del material. En concreto, se evalúa la porosidad accesible al mercurio y la resistencia mecánica.
3. Identificación del compuesto precipitado mediante técnicas analíticas como son la microscopía electrónica y la difracción de rayos X.
4. Estudio del comportamiento térmico de diferentes materiales pétreos antes y después del tratamiento mediante análisis termogravimétrico.

La finalidad última de este TFG es la de verificar si esta técnica novedosa, cuya eficacia ya se ha demostrado en otros campos relacionados con materiales pétreos, permite mejorar las propiedades ignífugas de materiales pétreos para prevenir posibles desastres futuros a causa del fuego, así como reducir la porosidad del material para que no absorba agua durante la extinción de incendios.

1.3 Planificación general

En este apartado se presenta de manera general la estructura seguida para la realización del presente TFG, proporcionando un esquema de la metodología empleada en su desarrollo.

Seguido de una breve introducción, en el primer capítulo se describen los agentes externos que afectan a las estructuras, destacando el impacto del fuego como uno de los principales factores de deterioro. Además, se definen los objetivos del trabajo y se plantea la planificación general de la investigación.

En el segundo capítulo se desarrolla el estado del arte, en el cual se analizan los efectos del fuego en los materiales pétreos, las cualidades térmicas de estos materiales, y los tratamientos actuales para mejorar su resistencia frente al fuego. También se abordan los fundamentos de los tratamientos ignífugos y su relevancia en el contexto de la construcción y la conservación del patrimonio.

Más adelante, en el capítulo 3 se describe la metodología seguida para la realización de este TFG. Se detallan los materiales empleados, las técnicas utilizadas para la aplicación de los tratamientos, y los precursores seleccionados. Asimismo, se presentan los equipos y procedimientos utilizados para caracterizar las propiedades de las muestras tratadas y sin tratar.

Seguidamente, en el capítulo 4 se presentan los resultados obtenidos y su discusión. Se analizan los cambios en las propiedades físico-mecánicas de los materiales, la identificación de los compuestos precipitados mediante técnicas analíticas, y el comportamiento térmico de las rocas tratadas frente a altas temperaturas.

Finalmente, en el capítulo 5 se exponen las conclusiones del estudio y se plantean líneas futuras de investigación. Estas líneas se enfocan en la optimización de los tratamientos y su posible aplicación a diferentes tipos de rocas y escenarios prácticos. Este capítulo cierra con una reflexión sobre el impacto y las posibilidades de mejora en los tratamientos ignífugos para materiales pétreos.

2 ESTADO DEL ARTE

2.1 Generalidades de los agentes externos que afectan a las estructuras

2.1.1 *Las adversidades que presentan los agentes externos*

La durabilidad de los materiales de construcción es un factor determinante en la calidad y sostenibilidad tanto de las infraestructuras modernas como antiguas. A lo largo de los años, se ha evidenciado que muchas estructuras no alcanzan su vida útil esperada debido a la acción de diversos factores ambientales y deficiencias en el diseño y construcción. Problemas como la corrosión del acero corrugado en hormigón, la reacción álcali-sílice del cemento y la acción continuada de sales solubles han generado fallos prematuros en edificaciones y obras civiles, lo que implica elevados costos de mantenimiento y reparación [4,5].

Los fallos estructurales pueden originarse en cualquier etapa de la obra civil, desde la planificación y diseño hasta la construcción y el mantenimiento. Sin embargo, la mayoría de los estudios coinciden en que los problemas estructurales surgen principalmente en la fase de diseño (ver Figura 2-1 Causas que producen problemas de durabilidad en las estructuras [5]), donde errores en los cálculos, en las especificaciones o en la elección de materiales a emplear en función de la ubicación final de la estructura, pueden derivar en fallos posteriores [6].

El impacto socioeconómico de estos problemas es significativo, ya que países de todo el mundo destinan grandes sumas a la rehabilitación de infraestructuras deterioradas. En algunos casos, la inversión en mantenimiento supera la inversión inicial de construcción, lo que pone en evidencia la necesidad de adoptar estrategias que prioricen la durabilidad desde las primeras etapas del diseño. Implementar un enfoque basado en la durabilidad permite optimizar recursos, reducir costos operativos y prolongar la vida útil de las estructuras, favoreciendo así el desarrollo sustentable [2,5].

Para mejorar la resistencia y longevidad de las infraestructuras, es fundamental incorporar avances tecnológicos en materiales y procesos constructivos. El diseño por durabilidad, que implica la selección adecuada de materiales, el cumplimiento de normativas específicas y el uso de tecnologías innovadoras, ha demostrado ser una solución efectiva para mitigar los efectos del deterioro y garantizar un mejor desempeño estructural a largo plazo [1,3,5].

Además, la construcción moderna debe enfrentarse al desafío de reducir su impacto ambiental. La industria del hormigón es una de las principales emisoras de dióxido de carbono a nivel mundial, por lo que es necesario desarrollar estrategias que minimicen su huella ecológica. El uso de materiales reciclados, la optimización de recursos y la implementación de prácticas sostenibles que incrementen la durabilidad de los mismos pueden contribuir significativamente a mitigar este problema y hacer de la construcción una actividad más responsable con el medio ambiente [4,5].

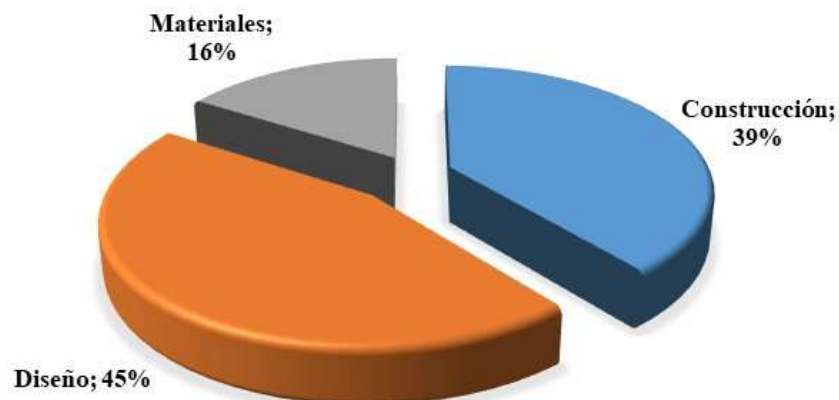


Figura 2-1 Causas que producen problemas de durabilidad en las estructuras [5]

Los materiales de construcción, una vez puestos en servicio, se enfrentan a la acción continuada de agentes externos, tales como el agua y las sales solubles. Asimismo, el biodeterioro por microorganismos, como bacterias y hongos, puede provocar la descomposición de ciertos componentes minerales. Las raíces de plantas, al infiltrarse en grietas y expandirse, también contribuyen a la fragmentación del material. La erosión mecánica, causada por el viento y la lluvia, también contribuye al desgaste superficial, especialmente en edificaciones expuestas a condiciones climáticas adversas (ver Figura 2-2 Viento, lluvia, hongos y raíces afectando a materiales pétreos). Todos estos agentes suelen ocasionar un mayor impacto con el tiempo, por lo que su acción se aprecia especialmente en estructuras antiguas construidas a base de roca ornamental y mortero. Además, en las últimas décadas, el incremento de la contaminación atmosférica y el cambio climático han intensificado estos procesos, acelerando el deterioro de monumentos y edificaciones históricas [2,4,7].



Figura 2-2 Viento, lluvia, hongos y raíces afectando a materiales pétreos

Debido al cambio climático, es esperable que los procesos de alteración por insolación, los cuales se producen como resultado de la acción de ciclos de expansión y contracción térmica debidos a cambios en la temperatura ambiental, cobren más relevancia. Estos ciclos, aunque graduales, pueden debilitar la cohesión interna de las piedras, generando fisuras y deterioro progresivo (ver Figura 2-3 Alteración ocasionada en una columna de alabastro, situada en el convento de las carmelitas descalzas en Zaragoza,

por cambios dimensionales de retracción y expansión debido a procesos periódicos de insolación [9]). Además, la variabilidad en los coeficientes de expansión térmica de los minerales que componen las rocas agrava este fenómeno, particularmente en materiales heterogéneos. La orientación de las estructuras y su exposición al sol también contribuyen a la aparición de microclimas que acentúan los patrones diferenciales de desgaste [1,4,8]. Sin embargo, los daños ocasionados por procesos de insolación no son comparables con los que se producen cuando la estructura se ve expuesta a una fuente de calor tan intensa (con temperaturas cercanas a los 1000°C) y con una velocidad de calentamiento tan repentina como es la acción del fuego, tal y como se ve en la gráfica de la (ver Figura 2-4 Curva de evolución de la temperatura en la superficie de paredes y techos de una habitación cerrada durante un fuego estándar [7])



Figura 2-3 Alteración ocasionada en una columna de alabastro, situada en el convento de las carmelitas descalzas en Zaragoza, por cambios dimensionales de retracción y expansión debido a procesos periódicos de insolación [9]

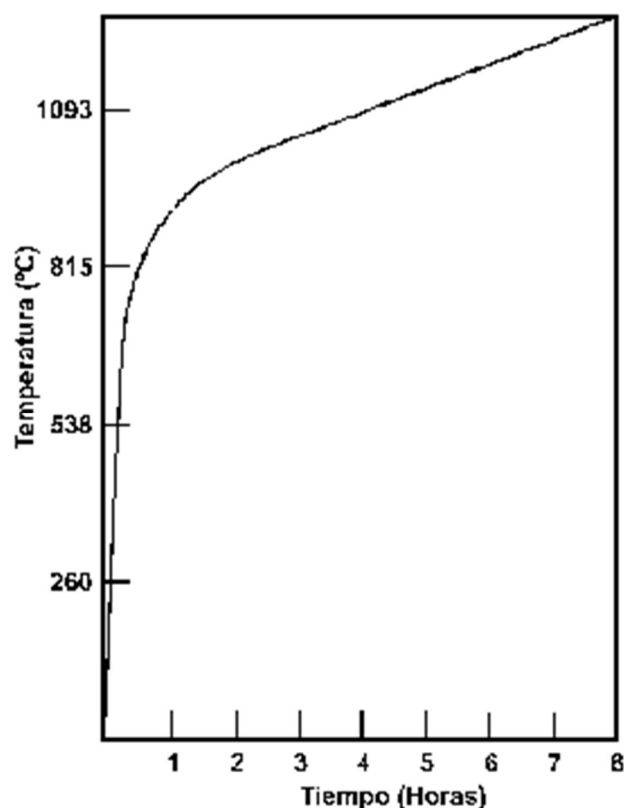


Figura 2-4 Curva de evolución de la temperatura en la superficie de paredes y techos de una habitación cerrada durante un fuego estándar [7]

El fuego es un agente de deterioro que afecta significativamente a los materiales pétreos. Según su respuesta al calor, estos materiales pueden clasificarse en dos grupos principales: materiales friables, como las areniscas, dolomías y caliza; y materiales duros, como el granito. En los materiales duros, los efectos son principalmente físicos, como la aparición de fisuras debido a las diferencias de expansión térmica entre los minerales constituyentes, por ejemplo, el cuarzo y el feldespato (ver Figura 2-5 Expansión térmica volumétrica de cuarzo, calcita, aragonito feldespatos y hornblenda [7]). Este fenómeno puede derivar en la fragmentación del material y la pérdida de cohesión. Los materiales friables experimentan, además de procesos de fracturación ocasionados por diferencias en los coeficientes de expansión térmica de los minerales que los componen, cambios químicos y texturales al exponerse al fuego, incluyendo transformaciones en los minerales de la arcilla, lo que compromete la estructura de la piedra [1,8].

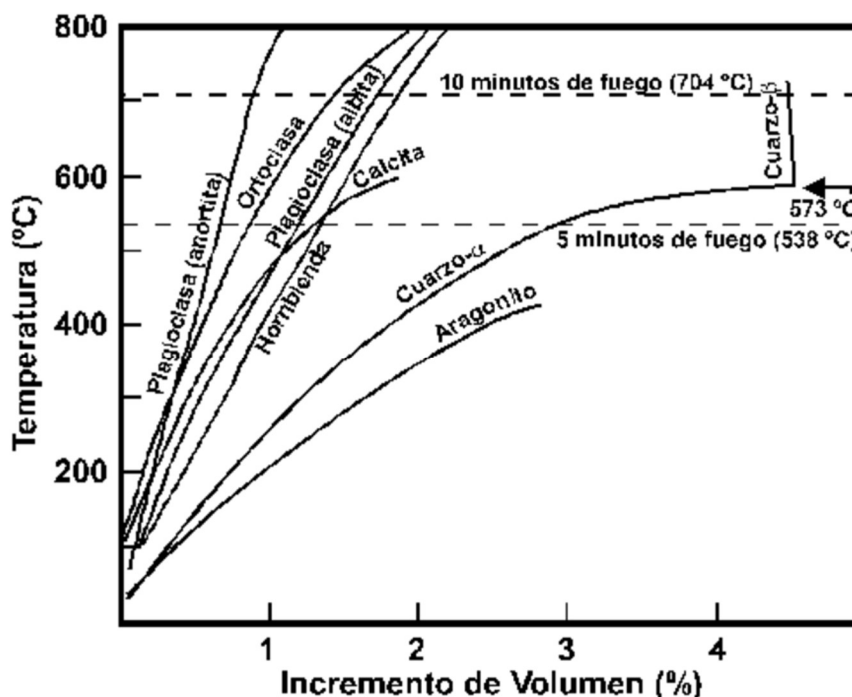


Figura 2-5 Expansión térmica volumétrica de cuarzo, calcita, aragonito feldespatos y hornblenda [7]

Además de los efectos térmicos directos, otros agentes secundarios desempeñan un papel importante en el deterioro de los materiales pétreos. La oxidación de minerales, como el hierro, genera compuestos que contribuyen a la degradación, mientras que los residuos de combustión, como sulfatos y nitratos, pueden cristalizar en los poros de la piedra, incrementando el riesgo de fracturación. La formación de microclimas térmicos debido a sombras parciales o diseños arquitectónicos específicos también intensifica patrones localizados de desgaste, lo que añade complejidad al deterioro de las estructuras [8].

Los procesos térmicos, tanto directos como indirectos, representan una amenaza significativa para la conservación de los materiales pétreos en el patrimonio construido. Comprender cómo estos agentes afectan a las propiedades de las piedras es fundamental para desarrollar tratamientos efectivos que mitiguen sus efectos. La implementación de simulaciones y estrategias de conservación específicas puede ser decisiva para garantizar la preservación de estructuras históricas y prolongar su vida útil [2,8].

De entre todos estos factores, conviene destacar el fuego, ya que es el que presenta unos efectos más inmediatos y perjudiciales.

2.1.2 El fuego como agente externo y su impacto en estructuras

El fuego es un agente externo que representa una de las mayores amenazas a las estructuras y ha de ser uno de los principales aspectos a considerar a la hora de diseñar y elegir los materiales adecuados para una estructura. El hormigón es ampliamente utilizado en la construcción de estructuras modernas debido a su resistencia mecánica y durabilidad. Sin embargo, cuando se expone a temperaturas extremas en un incendio, su comportamiento estructural puede verse comprometido [1]. Aunque el hormigón es incombustible y presenta baja conductividad térmica, la exposición prolongada al fuego puede provocar una reducción significativa en su resistencia, afectando su capacidad de carga y estabilidad [4,10].

Se entiende por incendio un fuego de grandes proporciones que destruye aquello que no debería quemarse, para que el fuego se produzca deben de coexistir tres elementos clave; calor, oxígeno y combustible (ver Figura 2-6 Elementos necesarios para el fuego).

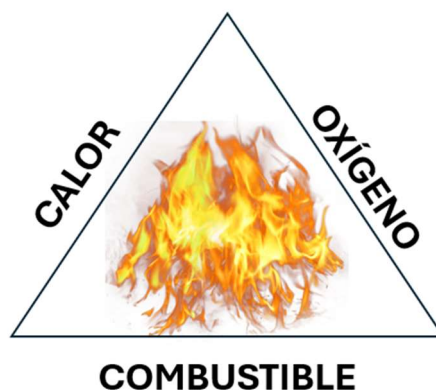


Figura 2-6 Elementos necesarios para el fuego

La propagación del fuego ocurre a través de tres mecanismos principales: conducción, cuando el calor se transfiere por contacto directo entre materiales; convección, que transporta el calor mediante el aire o líquidos, facilitando la expansión del incendio en pasillos, escaleras y conductos; y radiación, donde el calor se emite en forma de ondas infrarrojas, siendo una de las principales causas de propagación.

Un incendio atraviesa cuatro etapas [11]:

1. La incipiente, donde no hay llamas, pero se genera poco humo y la temperatura es baja.
2. La latente, caracterizada por la acumulación de humo con partículas suspendidas sin una fuente de calor significativa.
3. La de llama, donde se alcanza el punto de ignición, surgen las llamas y la temperatura aumenta rápidamente.
4. La de calor, en la que se intensifican las llamas, el calor y los gases tóxicos, generando un peligro extremo.

Los incendios se clasifican en diferentes tipos según el material combustible involucrado:

- Clase A. Fuegos que afectan materiales sólidos comunes como madera, papel y tela, dejando brasas o cenizas al arder, y se extinguen principalmente con agua.
- Clase B. Involucran líquidos y gases inflamables como gasolina, alcoholes y solventes; dependiendo de su solubilidad en agua, pueden requerir agentes como polvo químico seco, CO₂ o espumas especiales.
- Clase C. Ocurren en equipos eléctricos energizados y no deben extinguirse con agua o espuma, siendo más seguros el CO₂ o el polvo químico seco.
- Clase D. Incluyen metales combustibles como magnesio, sodio y litio, que arden a temperaturas extremadamente altas y pueden reaccionar peligrosamente con el agua, por lo que se utilizan polvos secos especiales o grafito para su extinción [12].

Uno de los principales efectos nocivos del fuego, documentado principalmente en las estructuras de hormigón, aunque también puede tener lugar en otros materiales pétreos, es el fenómeno conocido como spalling o desprendimiento explosivo. Éste fenómeno ocurre cuando el agua contenida en los poros del material convierte en vapor a altas temperaturas, generando una presión interna que puede provocar la expulsión violenta de fragmentos del material. El spalling no solo compromete la integridad de la estructura, sino que también expone el refuerzo de acero en el caso del hormigón al calor, acelerando su deterioro y aumentando el riesgo de colapso [10,13–15].

Diversos estudios han demostrado que factores como la velocidad de calentamiento, el contenido de humedad, el tipo fase mineral que compone su estructura y la resistencia del material frente al fuego

influyen en su comportamiento ante el fuego. En respuesta a estos desafíos, se han desarrollado estrategias para mejorar su desempeño en condiciones de incendio. Entre ellas, el uso de fibras de polipropileno ha demostrado ser una solución efectiva para reducir la presión interna y minimizar el riesgo de spalling en hormigón [10]. Asimismo, la adecuada disposición del refuerzo y el empleo de hormigones con agregados térmicamente estables pueden contribuir a aumentar la resistencia al fuego de las estructuras [10].

Los efectos del fuego en los materiales pétreos serán distintos en función de su naturaleza geológica [3,8], es decir, la respuesta es distinta en rocas densas, cristalinas y de baja porosidad, como los granitos, basaltos, que tienen alta resistencia mecánica y térmica (ver Figura 2-7 Edificio de granito tras incendio en Pontevedra), que en los materiales friables, los cuales son rocas más porosas y con menor cohesión, como areniscas y calizas blandas, que pueden sufrir disgregación y pérdida de material con facilidad (ver Figura 2-8 Estallido ocasionado por el calor aportado por un incendio en el Castillo de Kronborg (Dinamarca) construido en cuarzo arenita. A la derecha se muestra en detalle la zona más afectada [9]).

1. Materiales pétreos competentes; estos materiales, caracterizados por su baja porosidad y su estructura densa, suelen experimentar cambios físicos significativos cuando están expuestos a altas temperaturas, algunos de estos son [8]:
 - a. Fisuración y fracturación. Puesto que los minerales que los constituyen tienen distinta dilatación térmica las altas temperaturas provocan se generen tensiones internas que pueden dar lugar a la aparición de grietas debido al aumento de volumen (ver Figura 2-7 Edificio de granito tras incendio en Pontevedra).
 - b. Expansión térmica desigual. En rocas como el granito los minerales de cuarzo y feldespato tienen diferentes coeficientes de expansión térmica lo que provoca que a temperaturas muy elevadas se produzcan microfracturas (ver Figura 2-8 Estallido ocasionado por el calor aportado por un incendio en el Castillo de Kronborg (Dinamarca) construido en cuarzo arenita. A la derecha se muestra en detalle la zona más afectada [9]).
 - c. Pérdida de resistencia mecánica. El fuego tiene la capacidad de alterar la estructura de la roca lo que reduce su capacidad para soportar cargas.
 - d. Cambios de color. El hierro sufre oxidación térmica cuando es expuesto a temperaturas de entre 250 y 300°C, por ello en algunas rocas con minerales ferrosos se produce un enrojecimiento cuando son sometidas a estas temperaturas.

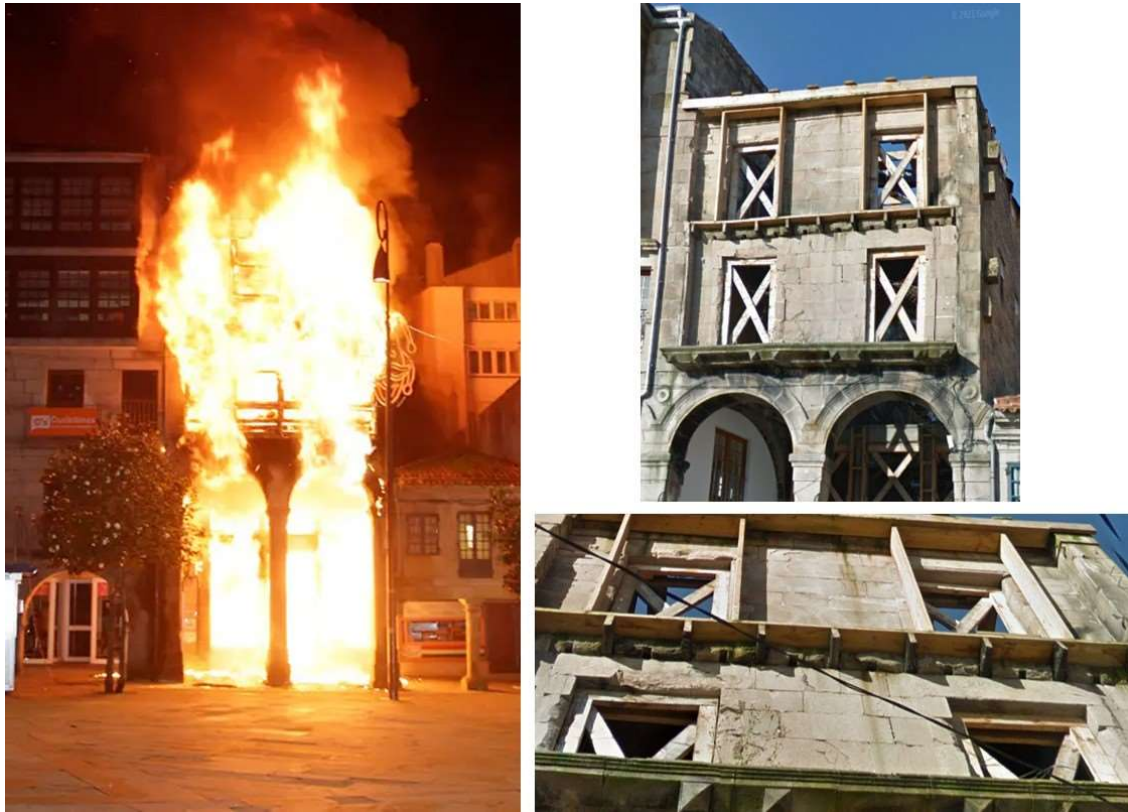


Figura 2-7 Edificio de granito tras incendio en Pontevedra

2. Materiales pétreos friables; al tener una estructura más granular y porosa son más susceptibles a cambios químicos inducidos por el fuego, algunos de estos cambios son [8]:
- Transformaciones mineralógicas. En areniscas la exposición al fuego provoca deshidroxilación de minerales arcillosos, debilitando su cohesión interna.
 - Calcinación de carbonatos. En calizas y dolomías la calcita y la dolomita comienzan a descomponerse a partir de 800 °C, liberando CO₂ y reduciendo la cohesión del material ($\text{CaCO}_3 + \text{calor} \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$).
 - Aumento de la porosidad. En areniscas la exposición al fuego produce un aumento de la porosidad, lo que facilita la infiltración de agua y sales, acelerando el deterioro.
 - Daño estructural retardado. Aunque los materiales parezcan intactos tras ser sometidos a un incendio es posible que el fuego haya debilitado la matriz de la roca, provocando que los daños se manifesten meses o años después.



Figura 2-8 Estallido ocasionado por el calor aportado por un incendio en el Castillo de Kronborg (Dinamarca) construido en cuarzo arenita. A la derecha se muestra en detalle la zona más afectada [9]

Debido al peligro potencial que representa el fuego, se toman diferentes medidas para prevenir los incendios o el incremento del tamaño de estos dentro de las estructuras. Estas medidas comprenden desde la instalación de sistemas contra incendios, diseños de recorridos de emergencia hasta todo lo recogido en la normativa de construcción vigente la cual comprende los materiales y diseños estructurales entre otros [1–3].

Hay que tener presente que el uso de agentes extintores como el agua, ocasiona en este tipo de estructuras un aumento de peso sustancial que puede desembocar en el colapso de la estructura. Las rocas ornamentales, especialmente las friables, presentan una mayor porosidad accesible lo que les permite absorber un mayor contenido de agua durante la sofocación de los incendios. Este hecho ya ha afectado a estructuras tales como la catedral de Notre-Dame.

En el presente TFG se indagará en un método en constante evolución y estudio como es el tratamiento electro-químico que permita mejorar las propiedades ignifugas del material al mismo tiempo que reduzca su capacidad de absorción de agua, con vistas a mejorar su comportamiento también frente al proceso de extinción del incendio.

2.1.3 Los efectos del fuego en los minerales de las rocas y sus consecuencias

Los minerales que componen las rocas presentan diferentes grados de expansión térmica. El cuarzo, presente en granitos y cuarcitas, es especialmente susceptible a estos cambios debido a su expansión volumétrica significativa. Cuando las rocas con alto contenido de cuarzo se exponen a temperaturas de 500 °C, pueden desarrollar presiones internas de hasta 2500 kg/cm², lo que genera fracturas y pérdida de cohesión. Al superar los 573 °C, el cuarzo sufre una transformación polimórfica que provoca una contracción, reduciendo parcialmente la presión interna. Sin embargo, otros minerales, como los feldespatos en rocas graníticas, continúan expandiéndose, lo que prolonga el deterioro estructural. Además, si el enfriamiento ocurre de forma abrupta, como cuando el fuego es extinguido con agua, el choque térmico agrava la fracturación y puede provocar el colapso de la estructura [16].

Las rocas calizas y mármoles también son altamente vulnerables al fuego, ya que su resistencia a la compresión es menor. A 500 °C, los esfuerzos internos en estos materiales pueden alcanzar 2800 kg/cm², mientras que a 800 °C superan los 4480 kg/cm², lo que sobrepasa su capacidad estructural y genera fracturas catastróficas. En mármoles con orientación cristalográfica preferente, la expansión y contracción simultánea de la calcita puede inducir pérdida de cohesión con temperaturas menores a 100 °C, haciendo que el material se deteriore incluso antes de alcanzar el punto crítico de ignición [16].

Además de la expansión térmica, los carbonatos sufren procesos de calcinación cuando se exponen a temperaturas extremas. La calcita comienza a descomponerse a 900 °C, mientras que la dolomita lo hace a 800 °C, formando óxido de calcio (cal viva) en la superficie de los elementos constructivos

carbonatados. Esta capa actúa como una barrera térmica temporal, absorbiendo calor y reduciendo el impacto térmico en las capas internas. Sin embargo, cuando la cal viva entra en contacto con agua durante la extinción del incendio o por exposición posterior a la lluvia, se transforma en hidróxido de calcio (cal apagada), lo que provoca descamaciones, pérdida de masa y debilitamiento estructural [16].

2.1.4 Cualidades térmicas de los materiales

El comportamiento de los materiales ante el fuego depende de una serie de características físicas y químicas que determinan su reacción y resistencia en caso de incendio. Estas cualidades incluyen [17]:

- La temperatura de ignición es el punto en el que un material comienza a arder sin necesidad de una fuente externa de llama, mientras que la temperatura de inflamación es aquella en la que el material desprende vapores inflamables que pueden encenderse con una chispa o llama. Materiales como la madera tienen temperaturas de ignición relativamente bajas, lo que los hace más vulnerables en incendios, mientras que otros, como el hormigón o la roca volcánica, requieren temperaturas extremadamente altas para descomponerse térmicamente.
- La combustión espontánea ocurre cuando un material se calienta gradualmente debido a procesos internos hasta alcanzar su temperatura de ignición sin exposición directa a una fuente de calor externa. Esto es común en ciertos productos químicos, aceites y materiales con alta capacidad de absorción de oxígeno, como algunos aislamientos térmicos orgánicos. En entornos donde estos materiales están presentes, es crucial contar con medidas de ventilación adecuadas y evitar acumulaciones que puedan desencadenar incendios sin una fuente externa de ignición.
- El poder calorífico de un material indica la cantidad de energía que libera durante su combustión. Materiales con un alto poder calorífico, como los plásticos y la madera, pueden alimentar un incendio y aumentar su intensidad, mientras que materiales incombustibles como el hormigón, el vidrio y ciertos metales no contribuyen a la propagación del fuego. En la construcción, el uso de materiales con bajo poder calorífico en muros y revestimientos puede reducir significativamente la velocidad con la que el fuego se propaga dentro de un edificio.
- La velocidad de propagación de las llamas es un aspecto clave en la evaluación de la seguridad contra incendios. Materiales ligeros y porosos, como ciertos tipos de poliuretano expandido y fibras textiles, pueden permitir una rápida extensión del fuego a través de una estructura, mientras que materiales densos y no combustibles, como el ladrillo y la cerámica, ayudan a contener las llamas. En aplicaciones arquitectónicas, se busca diseñar espacios con barreras cortafuego estratégicamente ubicadas para minimizar la propagación en caso de incendio.
- La disipación del calor es otro factor fundamental. Algunos materiales tienen la capacidad de absorber y redistribuir el calor, evitando un incremento brusco de la temperatura en áreas específicas. Por ejemplo, los materiales con alta conductividad térmica, como los metales, pueden propagar el calor rápidamente a otras partes de la estructura, lo que puede ser problemático en incendios. En contraste, materiales con baja conductividad térmica, como ciertos compuestos de yeso o lana mineral, pueden actuar como aislantes y retardar el aumento de temperatura en otras áreas del edificio.
- El humo y los gases tóxicos liberados durante la combustión representan un peligro significativo en incendios, ya que pueden afectar la visibilidad y la capacidad de evacuación, además de ser letales cuando se inhalan en grandes cantidades. La densidad óptica del humo mide la cantidad de partículas suspendidas en el aire que reducen la visibilidad, siendo un factor crítico en la seguridad de los ocupantes de una vivienda. Materiales como el PVC y algunos polímeros generan un humo denso y oscuro al arder, mientras que otros, como el vidrio o el acero, producen una cantidad mínima de humo.
- La composición de los gases emitidos en la combustión también es determinante en la seguridad de los materiales. Algunos polímeros sintéticos liberan monóxido de carbono, ácido cianhídrico y otros compuestos altamente tóxicos cuando se queman, lo que puede ser más peligroso que las llamas en sí. Por este motivo, en muchas normativas de seguridad contra incendios se prohíbe el

uso de ciertos plásticos en revestimientos y mobiliario de edificios con alta ocupación, como hospitales, escuelas y centros comerciales.

2.2 Los materiales pétreos

2.2.1 Historia de los materiales pétreos

Los materiales pétreos llevan siendo empleados en construcción desde la Edad Antigua, desde entonces se han hecho imprescindibles para el ser humano debido a sus características. Las pirámides egipcias fueron construidas en con caliza y granito (ver Figura 2-9 Pirámide con muestras de erosión [18]), por otro lado, los griegos y romanos empleaban materiales como el mármol y travertino para sus templos y acueductos. Más adelante, la pizarra y la caliza fueron protagonistas a la hora de levantar los castillos y fortalezas de la Edad Media. En la época del renacimiento el mármol y la arenisca fueron empleados para los palacios y esculturas. Mas tarde, con la llegada de la revolución industrial se dejan atrás los materiales pétreos naturales debido a la irrupción del cemento y el ladrillo que pasaron a estar presentes y la gran mayoría de las estructuras levantadas en la época. Por último, en la época moderna y contemporánea el hormigón y el hormigón armado han tomado un papel principal a la hora de construir edificios y estructuras [18].

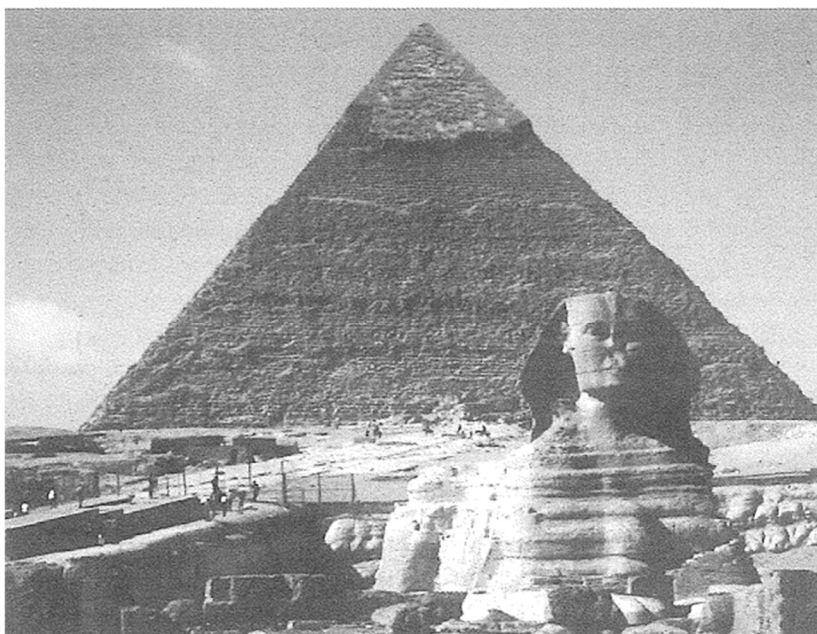


Figura 2-9 Pirámide con muestras de erosión [18]

2.2.2 La importancia de los materiales pétreos en arquitectura

La piedra ha sido utilizada como material de construcción desde la antigüedad debido a su resistencia, durabilidad y versatilidad. Su empleo ha sido fundamental en la arquitectura, desde monumentos históricos hasta edificaciones modernas. Durante siglos, las construcciones se realizaban con piedra disponible localmente, ya que el transporte de materiales desde fuentes lejanas era costoso y poco práctico. Esto llevó al desarrollo de paisajes urbanos y culturales característicos de cada región, definidos por el tipo de piedra predominante en el área [3,7].

Con el avance de las tecnologías de transporte y el comercio global, se ha facilitado la utilización de piedras de distintas partes del mundo, lo que ha cambiado la manera en que se concibe la arquitectura con este material. Sin embargo, en la actualidad hay una creciente revalorización del uso de piedra local, no solo por su valor estético y cultural, sino también por su impacto ecológico reducido en comparación con materiales manufacturados como el cemento o el ladrillo [3,7].

Uno de los mayores atractivos de la piedra en la arquitectura es su variedad en color, textura y forma, lo que permite un sinfín de posibilidades de diseño. Además, su durabilidad la convierte en una opción preferida para estructuras de larga vida útil. A pesar de su robustez, la piedra no es un material inmune al paso del tiempo; las condiciones ambientales y el uso prolongado pueden afectar su integridad estructural, lo que hace necesario estudiar su comportamiento y mantenimiento [3,7].

2.2.3 Tipos de materiales pétreos

Los materiales pétreos son aquellos de origen mineral utilizados en la construcción debido a su resistencia y durabilidad. Se dividen en tres grandes categorías: pétreos naturales, pétreos aglomerantes y pétreos artificiales. Cada uno de estos grupos presenta características específicas que determinan su uso en la industria de la construcción y en otras aplicaciones [3,19].

Los materiales pétreos naturales se obtienen directamente de la naturaleza y se emplean sin apenas transformación. Generalmente, se extraen de canteras en forma de bloques o losas, aunque también pueden presentarse en fragmentos pequeños como la arena y la grava. Entre los principales materiales pétreos naturales se encuentra el granito, una roca ígnea de alta densidad compuesta por cuarzo, feldespato y mica. Su baja porosidad y gran resistencia a la compresión y a los agentes atmosféricos lo hacen ideal para pavimentos, fachadas y monumentos. Por otro lado, el mármol, una roca metamórfica derivada de la caliza, es apreciado por su dureza, resistencia y estética, lo que lo convierte en un material de gran uso en revestimientos y elementos decorativos. Otro material relevante es la pizarra, una roca metamórfica compacta e impermeable, ampliamente utilizada en cubiertas y revestimientos debido a su alta resistencia. Además, los materiales sedimentarios como la arena y la grava se emplean en la fabricación de morteros y hormigones, mientras que las arcillas y calizas, por su composición y propiedades, son esenciales en la producción de cerámica y cemento [19].

Los materiales aglomerantes son aquellos que, al mezclarse con agua, adquieren propiedades adhesivas y endurecen con el tiempo. Dentro de este grupo se encuentra el yeso, un material derivado del algez que, tras ser triturado y cocido, se convierte en un aglomerante versátil utilizado en revestimientos y prefabricados. Aunque es resistente al fuego y la compresión, su solubilidad lo hace vulnerable a la humedad y produce corrosión en el acero. Otro material esencial es el cemento, que se obtiene de la mezcla triturada y cocida de caliza y arcilla a altas temperaturas (1250 °C). Su capacidad de adherencia y resistencia mecánica lo convierte en un material indispensable en la construcción, donde se utiliza para fabricar morteros y hormigones. En este sentido, el hormigón es una mezcla de cemento, arena, grava y agua que ofrece una gran resistencia a la compresión. Cuando se le añade acero corrugado, se obtiene hormigón armado, que mejora su capacidad de soportar esfuerzos de tracción.

Los materiales pétreos artificiales son aquellos que han sido modificados mediante procesos industriales para mejorar sus propiedades físicas y mecánicas. Un claro ejemplo es el vidrio, un material translúcido, impermeable y resistente a agentes químicos, aunque frágil. Se obtiene mediante la fusión de arena de cuarzo, carbonato sódico y caliza a temperaturas de aproximadamente 1500 °C. Dependiendo de su procesamiento, se pueden obtener distintos tipos de vidrio, como el vidrio flotado (utilizado en ventanas), el vidrio laminado (compuesto por capas de vidrio con plástico para mayor seguridad) o el vidrio templado, que es hasta cinco veces más resistente que el vidrio común. Otro grupo importante dentro de los pétreos artificiales son los materiales cerámicos, obtenidos a partir de arcillas cocidas a altas temperaturas. Se clasifican en cerámicas gruesas, como la arcilla cocida, la loza y la cerámica refractaria, y cerámicas finas, como el gres y la porcelana. Su durabilidad y versatilidad las hacen ideales para revestimientos, sanitarios y elementos estructurales [19].

Los materiales pétreos desempeñan un papel fundamental en la construcción, ya que aportan resistencia, durabilidad y estabilidad a las edificaciones. Mientras que los materiales naturales se utilizan

en su estado casi puro, los aglomerantes sirven para unir diferentes elementos estructurales, y los artificiales han sido modificados para mejorar sus propiedades físicas y mecánicas.

2.3 Tratamientos para materiales de construcción

Los tratamientos para materiales de construcción son utilizados para mejorar las características de estos, las propiedades que se buscan mejorar son principalmente su durabilidad y su resistencia frente a agentes externos [2]. Estos tratamientos no solo son utilizados en materiales de construcción si no también en textiles como lo pueden ser cortinas, tapicerías o moquetas las cuales representan un potencial peligro debido a su alta capacidad inflamable [20].

Dichos tratamientos están en constante evolución a medida que las normativas cambian y las necesidades para edificar se hacen más exigentes, no obstante, los tratamientos para materiales (para edificación a escala media-grande) llevan siendo utilizados desde la edad media donde ya se usaban aceites y sales para proteger la madera [21]. Se produce una gran evolución en el siglo XIX donde se comienzan a usar tratamientos más avanzados como los galvanizados para los metales, revestimientos protectores para hormigones o barnices para maderas.

En la actualidad hay una gran variedad de tratamientos los cuales dependen del tipo de material para los que están diseñados y las características que se desean obtener [1].

Los materiales pétreos destinados a construcción son comúnmente tratados para mejorar sus características, propiedades como su resistencia, durabilidad, estética, permeabilidad o resistencia a altas temperaturas entre otras. Existen una gran variedad de tratamientos entre los que destacan:

1. Tratamientos biocidas contra la acción de microorganismos: mediante el uso de biocidas se proviene la proliferación de musgos, hongos y líquenes [7].
2. Consolidantes: su principal función es mejorar la cohesión interna de las piedras, fortaleciendo la unión entre los granos minerales y adhiriendo las capas alteradas al sustrato sano. Estos tratamientos se aplican en situaciones donde la piedra ha perdido cohesión debido a la degradación, y es fundamental que el producto penetre en profundidad para garantizar su eficacia [2,22].

Existen diferentes tipos de consolidantes, entre los que destacan los inorgánicos, como los silicatos alcalinos o el hidróxido de calcio, conocidos por su durabilidad, aunque presentan inconvenientes como fragilidad y baja elasticidad. También se encuentran los organosilícicos, que generan redes de sílice capaces de consolidar los granos sueltos, y los orgánicos, como los polímeros acrílicos y las resinas epoxi, que además pueden actuar como hidrofugantes [22].

Los consolidantes deben cumplir ciertas características esenciales, como alcanzar una profundidad adecuada de penetración para garantizar la cohesión del material tratado, modificar mínimamente la porosidad para evitar problemas de acumulación de agua, y ser compatibles física y químicamente con la piedra. Además, es deseable que el tratamiento sea reversible para facilitar futuras intervenciones, preservando la integridad del patrimonio [22].

3. Hidrofugación: los hidrofugantes tienen como objetivo reducir la absorción de agua en las piedras, permitiendo al mismo tiempo el intercambio de vapor. De este modo, se evita la acumulación de humedad y, con ello, el deterioro del material.

Los métodos de aplicación de estos tratamientos incluyen el taponamiento de poros, que rellena completamente la estructura con productos acrílicos; la formación de películas superficiales, que crean una barrera externa para proteger la piedra; y la reducción de la

energía superficial, que aumenta el ángulo de contacto entre la piedra y el agua, evitando que ésta moje el sustrato.

Los hidrofugantes deben presentar ciertas características deseables, como impermeabilidad al agua líquida, pero permeabilidad al vapor, buena adhesión al material tratado, penetración suficiente en el sustrato y resistencia a agentes de alteración como la radiación UV. Entre los tipos más comunes destacan los organosilícicos, que incorporan radicales alquilo para proporcionar propiedades hidrofugantes, los halogenados, compuestos fluorados con gran capacidad de repelencia al agua, y los orgánicos, similares a los consolidantes pero aplicados en concentraciones más bajas [2,22].

4. Tratamientos ignífugos: existen tratamientos que al ser aplicados dotan a los materiales de propiedades ignífugas, haciendo que resistan temperaturas muy elevadas [23].

2.3.1 Tratamientos ignífugos genéricos

El uso indiscriminado de materiales inflamables en interiores incrementa el riesgo de incendios en viviendas, comercios y espacios públicos y a pesar de que los materiales pétreos gozan de buenas propiedades ignífugas por naturaleza es posible que se produzca fisuración o choque térmico a temperaturas extremas, en los incendios las temperaturas pueden llegar hasta los 1000°C por lo que dotar a estos materiales de mayor resistencia ante estos fenómenos es una opción razonable [24,25].

Se entiende por “protección pasiva” aquellos productos o materiales diseñados para aislar y ralentizar los efectos del fuego, el humo y los gases calientes, reduciendo principalmente la emisión de humo durante un incendio. De esta manera, se limita que las estructuras alcancen temperaturas críticas y sufran daños graves [23,26].

- Morteros proyectados (ver Figura 2-10 Aplicación de mortero proyectado): se utilizan para recubrir o envolver un elemento, formando una barrera térmica continua, sin uniones ni juntas, con un material inerte al fuego que tenga un alto coeficiente de aislamiento térmico. Este material puede presentarse en forma de placas o morteros, los cuales se aplican mediante proyección [26].

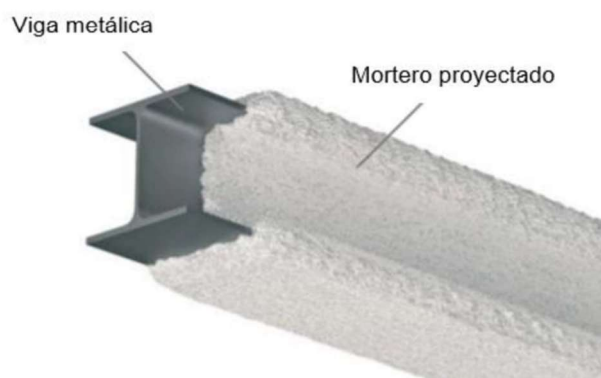


Figura 2-10 Aplicación de mortero proyectado

Son de fácil aplicación, económicos y ofrecen una estabilidad al fuego de hasta 240 minutos, no obstante, no presentan buena adherencia, solo son útiles para interiores y se deben proteger contra la humedad.

- Pinturas intumescentes (ver Figura 2-11 Pintura intumescente aplicada): la intumescencia es el proceso en el cual un material se expande y se vuelve más grueso cuando se somete a altas temperaturas, formando una capa aislante. Existen pinturas intumescentes que al ser aplicadas en materiales de construcción y tras ser sometidas a altas temperaturas se ha comprobado que pueden mantener la temperatura del material al proteger en un rango aceptable por un tiempo de 120 minutos [26].



Figura 2-11 Pintura intumescente aplicada

Como ventajas se destaca su bajo peso y mantenimiento, el no requerimiento de equipos complejos para su aplicación y el hecho de que sean compatibles con diferentes tipos de superficies. Por otro lado, presentan menor resistencia a la intemperie en comparación con otros revestimientos a mayores de poder requerir de imprimaciones adicionales para mejorar la adherencia [23].

- **Materiales rígidos:** son paneles rígidos y mantas flexibles o semirrígidas que están compuestos por materiales como cerámica, yeso, silicato de calcio y vermiculita. Estos elementos ofrecen protección a las estructuras y se instalan de manera rápida en seco. Para su instalación, los paneles se cortan según las áreas expuestas al fuego y se fijan con tornillos autorroscantes, grapas o clavos y pueden ser placas de yeso acartonado, placas de lana de mineral o placas de fibrosilicatos ignífugos [26].

A mayores de la pintura intumescente existen las pinturas sublimantes las cuales bajo la acción de llama emiten gases que colaboran en la extinción del fuego y las pinturas retardantes de llama. Las pinturas retardantes de llama tienen como propósito mejorar la resistencia a la ignición del material sobre el que se aplican, disminuyendo la propagación de la llama y reduciendo el impacto negativo en las propiedades del sustrato. Existen principalmente 4 tipos de retardante de llama; los retardantes fosforados, nitrogenados, halogenados e inorgánicos (ver Figura 2-12 Tipos de retardante de llama usados actualmente en la industria [26]).

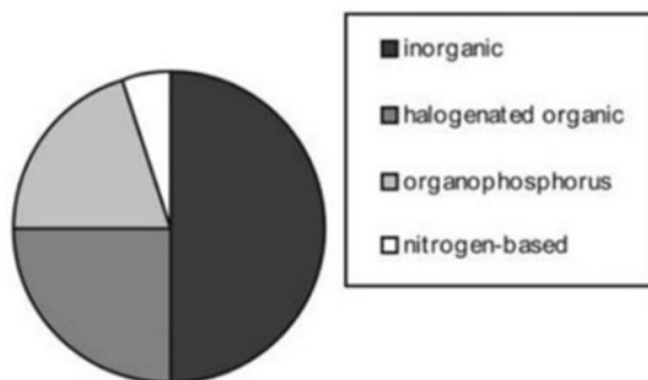


Figura 2-12 Tipos de retardante de llama usados actualmente en la industria [26]

Los retardantes de llama halogenados son eficaces pero considerados altamente contaminantes llegando a estar prohibido su uso en ciertos países. Los fosforados promueven la formación de capas carbonosas para aislar el fuego, mientras que los nitrogenados son empleados en polímeros y reaccionan

con el calor para reducir la emisión de gases inflamables. Por último, los inorgánicos liberan agua al calentarse consiguiendo enfriar la superficie [23,26].

La norma UNE 48287, vigente actualmente en España desde su publicación el 31 de mayo de 2017, establece que los tratamientos ignífugos deben ser sometidos a pruebas de envejecimiento acelerado y exige un control de calidad que se lleva a cabo en 3 etapas. Primero, la preparación de la superficie, que consiste en eliminar contaminantes y garantizar una buena adherencia. Luego, la aplicación del recubrimiento, asegurando que el espesor sea el adecuado. Finalmente, se realiza la revisión del recubrimiento final, donde se inspeccionan posibles grietas, la adherencia y la resistencia del material.

2.3.2 Tratamientos ignífugos para materiales pétreos

Los materiales pétreos, ampliamente utilizados en construcción debido a su durabilidad y propiedades mecánicas, poseen una resistencia natural al fuego superior a la de otros materiales. Sin embargo, bajo condiciones de exposición prolongada a altas temperaturas, pueden sufrir daños como fisuras o debilitamiento estructural. Por ello, la aplicación de tratamientos ignífugos específicos se ha convertido en una herramienta esencial para aumentar su resistencia al fuego, garantizar la estabilidad de las estructuras y preservar el patrimonio arquitectónico. A continuación, se abordan los métodos más relevantes para la ignifugación de materiales pétreos, analizando su efectividad, aplicaciones y los factores críticos que influyen en su implementación [9–11].

Los métodos de ignifugación aplicados a materiales pétreos incluyen principalmente recubrimientos superficiales, impregnaciones químicas, consolidación mediante gel de sílice e hidrofugación con compuestos que presenten propiedades ignífugas. Los recubrimientos, como pinturas intumescentes y cementosas, forman una barrera protectora que reduce la transferencia de calor y limita la propagación del fuego [23,27]. Por su parte, las impregnaciones químicas utilizan técnicas como la presión y el vacío para introducir productos ignífugos, como silicatos o nanopartículas, en la microestructura del material, mejorando su resistencia desde el interior. Otro método destacado es la consolidación con gel de sílice, que refuerza la cohesión interna al rellenar los poros con una matriz tridimensional resistente al fuego, ideal para la conservación de monumentos históricos. Finalmente, la hidrofugación no solo protege contra la humedad, sino que, mediante silanos o siloxanos modificados, también aumenta la resistencia al fuego, preservando tanto las propiedades estructurales como la estética de los materiales pétreos [2,26].

La eficacia de los tratamientos ignífugos en materiales pétreos depende de varios factores clave, tales como:

- La compatibilidad química entre el tratamiento y el material es esencial para evitar reacciones adversas o deterioro.
- La profundidad de penetración del producto debe ser suficiente para garantizar una protección uniforme, especialmente en materiales porosos.
- Las condiciones ambientales durante la aplicación, como la temperatura y la humedad, también influyen significativamente en la adhesión y rendimiento del tratamiento.

Finalmente, los ensayos de validación, como pruebas de resistencia al fuego y durabilidad, son imprescindibles para confirmar que los tratamientos cumplen con los estándares de seguridad y efectividad requeridos [27].

2.3.3 Elección de tratamiento a utilizar en el presente TFG

La consolidación de materiales pétreos es una técnica clave en la preservación de elementos arquitectónicos y patrimoniales, especialmente en rocas como el granito, ampliamente utilizadas en construcciones históricas. La reducción de la porosidad y el aumento de la resistencia mecánica son

objetivos fundamentales para proteger estos materiales frente a factores de deterioro, como la humedad, las sales y los ciclos climáticos.

En este contexto, los tratamientos electrocinéticos son una alternativa innovadora a los métodos convencionales. Este procedimiento permite la precipitación controlada de un consolidante inorgánico en los poros del material mediante la aplicación de un campo eléctrico. A diferencia de los productos comerciales tradicionales, este método asegura una mayor penetración en profundidad, una distribución más uniforme del consolidante y la reducción del impacto ambiental al evitar el uso de solventes orgánicos volátiles.

Este tratamiento permite reducir significativamente la porosidad del granito, mejorando su resistencia mecánica y limitando la entrada de agentes externos como agua y sales, lo que incrementa su durabilidad.

3 DESARROLLO DEL TFG

3.1 Materiales empleados

Para el desarrollo de este trabajo, se han empleado tres tipos de materiales pétreos, cada uno con propiedades y características particulares: dolomía, caliza, y cuarzo arenita. Estos materiales fueron seleccionados por su importancia en el patrimonio arquitectónico y su frecuente uso en construcciones históricas.

La dolomía utilizada corresponde a la variedad Redueña (ver Figura 3-1 Congreso de los diputados donde se usó Redueña), un material ampliamente empleado en edificaciones de España. Se caracteriza por su composición mayoritaria de carbonato de calcio magnesio ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$), lo que le otorga una tonalidad clara, generalmente blanca o beige, y una textura fina y compacta. Esta piedra presenta una elevada porosidad abierta, lo que facilita la interacción con agentes externos como el agua y las sales, pero también la hace susceptible a procesos de alteración como disolución y cristalización de sales. Estas características la convierten en un material relevante para el estudio de tratamientos de consolidación.



Figura 3-1 Congreso de los diputados donde se usó Redueña

Por otro lado, se han utilizado dos variedades de caliza: Bateig Azul y Bateig Fantasía (ver Figura 3-2 Banco de España donde se empleó Bateig azul y Catedral de Almudena donde se empleó Bateig fantasía), extraídas de canteras en Alicante, España. La caliza está compuesta principalmente por carbonato de calcio ($\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$). El Bateig Azul destaca por su tonalidad gris azulada, textura homogénea y grano fino, con una baja porosidad que le confiere alta resistencia mecánica y durabilidad. El Bateig Fantasía, en cambio, presenta una coloración más cálida, que varía entre beige y marrón claro, y cuenta

con vetas decorativas que le otorgan un aspecto distintivo. Aunque comparte con el Bateig Azul su baja porosidad, su textura puede ser ligeramente más heterogénea.



Figura 3-2 Banco de España donde se empleó Bateig azul y Catedral de Almudena donde se empleó Bateig fantasía

Finalmente, se ha trabajado con muestras de cuarzo arenita extraídas directamente del Castillo de Kronborg en Dinamarca (ver Figura 3-3 Cuarzo arenita). Esta roca sedimentaria se caracteriza por estar compuesta casi exclusivamente por granos de cuarzo unidos por un cemento silíceo. Este material destaca por su alta dureza y resistencia mecánica, debido a la pureza de su composición. Con una porosidad generalmente baja, es menos permeable a la humedad y menos propenso a alteraciones relacionadas con el agua. Su coloración es beige.

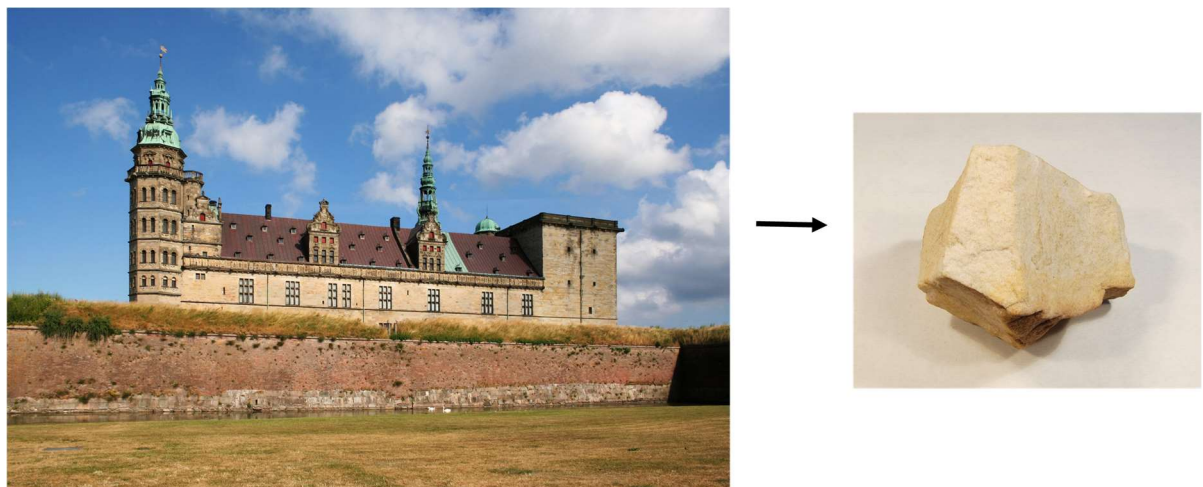


Figura 3-3 Cuarzo arenita

La combinación de estos materiales ha permitido abarcar una amplia gama de propiedades físicas, químicas y mecánicas, representativas de las piedras empleadas en el patrimonio arquitectónico, lo que los convierte en excelentes candidatos para evaluar distintos tratamientos.

3.2 Metodología del tratamiento y precursores empleados

El tratamiento empleado en este TFG, se basa en el desarrollado por Feijoo et al. 2017 [28] para la consolidación y mejora de propiedades mecánicas de los materiales pétreos.

Este tratamiento se basa en la movilización iónica, de aniones y cationes, que son movilizados hacia el interior del material pétreo mediante la acción de un campo eléctrico. Cuando la concentración de estos iones supera la concentración de saturación en el interior de ciertos poros se produce la precipitación de un compuesto, generalmente inorgánico, que permite recuperar las propiedades que el material había perdido, debido a la acción de agentes alterantes, o de otorgar nuevas propiedades a los materiales tratados que antes no tenían, como por ejemplo propiedades biocidas, tal y como se demuestra en [29].

Para la aplicación del tratamiento se emplearon 4 dispositivos electrocinéticos similares al recogido en la Figura 3-4: Esquema de los dispositivos electrocinéticos utilizados. Imagen extraída de [30]. Este dispositivo cuenta con dos compartimentos, uno aniónico y otro catiónico, entre los cuales se sitúa el material pétreo a tratar. Cada uno de estos compartimentos se compone de tres celdas: una más externa donde se sitúa el electrodo (celda C1); una intermedia donde se aloja un material tamponante de pH (celda C2) que garantiza que los valores extremos de pH que se alcanzan en las proximidades de los electrodos no alcancen al material a tratar; una próxima al material a tratar, denominada C3, rellena de la disolución suministradora de uno de los precursores a movilizar, la del compartimento aniónico suministra el catión mientras que la del compartimento catiónico suministra el anión.

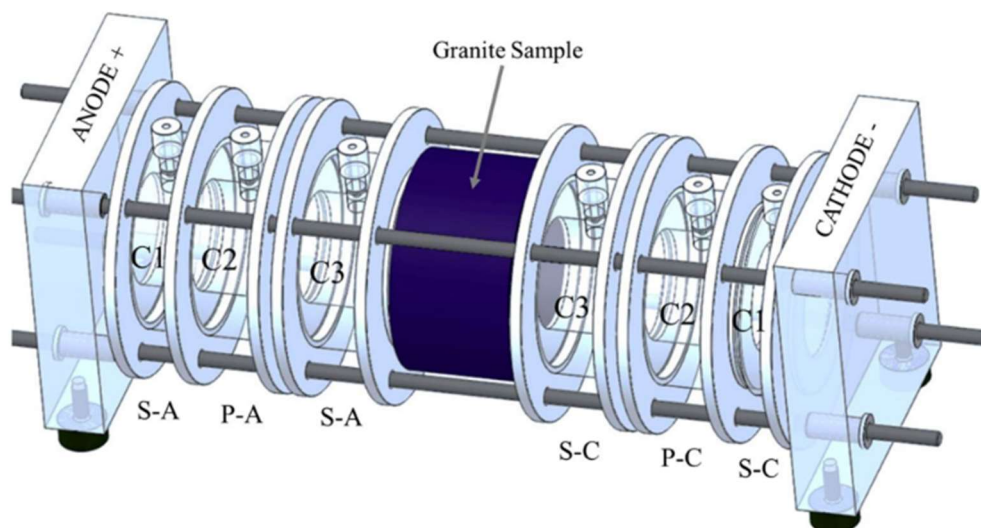


Figura 3-4: Esquema de los dispositivos electrocinéticos utilizados. Imagen extraída de [30]

Como electrodos se emplearon electrodos de titanio. Como materiales taponantes se emplearon cataplasmas de caolín: carbonato de calcio: agua ultrapura en el ánodo y de caolín: agua ultrapura en el cátodo. Las proporciones de los elementos se tomaron de un estudio previo donde ya se demostró su eficacia [30,31].

La Tabla 1 Lista de muestras tratadas y analizadas en el desarrollo del TFG. Se indican los precursores empleados y los acrónimos asignados a cada ensayo. *Esta muestra se suministró ya tratada por lo que únicamente se realizaron los ensayos correspondientes a análisis, muestra la lista de materiales evaluados en este TFG y que fueron sometidos a los diferentes análisis que se detallan en la siguiente

sección del documento. Como se indica en la tabla, parte de estos materiales ya fueron tratados previamente, los correspondientes al tratamiento con boratos [29] y a la cuarzo-arenita [32], mientras que otra parte de los materiales fueron tratados durante la realización de este trabajo.

	Ref.	Boratos+(Zn+Mg+Na)	Carbonato+Mg	Bicarbonato+Mg	
Redueña	R	R-B*	R-CMg	R-BMg	
Bateig Fantasia	BF	BF-B*	-	-	
Bateig Azul	BA	-	BA-CMg	BA-BMg	
	Ref.	Ca+CO3	Mg+CO3	Ca+(PO4)	Ca+C2O4
Cuarzo-arenita	CA	CA-Ca*	CA-Mg*	CA-P*	CA-CaC*

Tabla 1 Lista de muestras tratadas y analizadas en el desarrollo del TFG. Se indican los precursores empleados y los acrónimos asignados a cada ensayo. *Esta muestra se suministró ya tratada por lo que únicamente se realizaron los ensayos correspondientes a análisis

Para el tratamiento de las muestras de Bateig Azul y de Redueña se emplearon las siguientes disoluciones:

En el ánodo se empleó acetato de magnesio 0,5M. Esta disolución proporcionará el magnesio que ira desde el ánodo hasta el cátodo atravesando el material a tratar.

En el cátodo se emplearon dos disoluciones distintas, con diferentes valores iniciales de pH, dado que el pH influye en la forma iónica en la que se suministra el ion carbonato. Por encima de 8 el carbonato se suministra como ion bicarbonato mientras que por encima de 10,3 se suministra como ion carbonato. Para ello las disoluciones empleadas en cada caso fueron carbonato de amonio 0,5M a pH 9 y carbonato de sodio 0,5M a pH 11,8.

El objetivo que se pretende con el empleo de estas disoluciones, tanto en ánodo como en cátodo, es generar en el interior de los poros de cada material un carbonato de magnesio.

El carbonato básico de magnesio destaca por su capacidad como material aislante debido a su baja conductividad térmica y su estructura porosa. En aplicaciones industriales, se utiliza en combinación con fibra de asbesto en una proporción de 85% carbonato de magnesio y 15% asbesto, logrando una densidad de 15.7 lb/pie³ y una alta eficiencia en el aislamiento térmico. Asimismo, se emplea en placas de revestimiento ignífugo destinadas a edificios, donde su ligereza y porosidad contribuyen a reducir la transferencia de calor y a mejorar su resistencia frente a condiciones climáticas extremas. Además, el óxido de magnesio (MgO) obtenido por la calcinación del carbonato presenta una notable estabilidad térmica de hasta 2800°C, lo que lo convierte en un componente clave en materiales refractarios utilizados en hornos industriales [33,34].

El carbonato básico de magnesio también es un eficaz retardante de llama, gracias a una serie de mecanismos físicos y químicos que actúan durante el calentamiento. A temperaturas de entre 350 y 450°C, el MgCO₃ sufre un proceso de descomposición endotérmica, liberando óxido de magnesio (MgO) y dióxido de carbono (CO₂), absorbiendo 100.7 kJ/mol. Este proceso reduce la temperatura superficial de los materiales, como los plásticos, y disminuye la tasa de liberación de calor (PHRR) en más del 30%, lo que reduce la intensidad de la combustión. Además, el CO₂ liberado durante la descomposición actúa como un gas inerte que diluye el oxígeno en la zona de combustión, disminuyendo

la propagación del fuego y reduciendo la densidad del humo en un 50% en materiales como el PVC. Aplicado en revestimientos arquitectónicos, este material mejora el índice de oxígeno límite (LOI) de polímeros como el poliestireno, incrementándolo de un 18% a un 28%, lo que mejora su comportamiento ignífugo [35,36].

En términos de estabilidad térmica, el MgCO_3 actúa como un precursor de óxidos estables a elevadas temperaturas. Tras su calcinación, forma óxido de magnesio (MgO), que se emplea en materiales refractarios destinados a la industria siderúrgica y cerámica debido a su estabilidad química hasta 1500°C . Además, en sistemas de almacenamiento térmico de energía (TCES), el ciclo reversible $\text{MgCO}_3 \leftrightarrow \text{MgO} + \text{CO}_2$ permite almacenar calor a 396°C , favoreciendo su integración con fuentes de energía renovable. Por su parte, en aplicaciones cerámicas, el MgCO_3 desempeña un papel como fundente, ayudando a reducir el punto de fusión de los esmaltes y mejorando la durabilidad térmica de los productos finales [37,38].

En el campo de los polímeros y materiales compuestos, la incorporación de carbonato básico de magnesio contribuye a optimizar tanto las propiedades térmicas como las mecánicas de estos materiales. En el PVC, por ejemplo, mejora la resistencia al calor al incrementar la temperatura de distorsión térmica y proporciona una retardancia de llama sin halógenos, lo que reduce la emisión de sustancias tóxicas en caso de incendio. En paneles de construcción, este material ofrece una alternativa al yeso tradicional, con la ventaja de ser un 30% más ligero, resistente a la humedad y con capacidad de supresión activa de incendios. Finalmente, cuando se utiliza como carga en plásticos, el carbonato básico de magnesio ayuda a regular la viscosidad durante el procesado y aumenta la resistencia al impacto, mejorando el rendimiento global de los materiales compuestos [34,39].

En el caso de las muestras tratadas previamente con boratos, Redueña y Bateig Fantasía, se trataron las muestras con una variedad de boratos de zinc, magnesio y sodio, denominadas R-B y BF-B, por tener diferente solubilidad.

El zinc borato (ZnB_2O_4) y otros compuestos de borato destacan por su capacidad de retardancia de llama y estabilidad térmica. Su mecanismo endotérmico resulta clave en la protección contra incendios. Al superar los 290°C , el zinc borato libera agua de hidratación, lo que enfría el material y reduce la energía disponible para la combustión. A temperaturas de $350\text{--}450^\circ\text{C}$, su descomposición endotérmica absorbe 100.7 kJ/mol , formando una capa vítrea de óxido de boro (B_2O_3) que bloquea el oxígeno y suprime la propagación de llamas. En recubrimientos intumescentes, disminuye la tasa de liberación de calor (PHRR) en un 59% y prolonga el tiempo de ignición (TTI) en un 62%, mejorando significativamente la resistencia al fuego. Por su parte, el borato de sodio ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$), combinado con ácido bórico, favorece la formación de carbón a 340°C , lo que incrementa la estabilidad térmica de compuestos poliméricos como el polietileno reforzado con fibras. Además, suprime la liberación de compuestos orgánicos volátiles, reduciendo la emisión de humo tóxico en caso de incendio. El zinc borato también muestra efectos sinérgicos cuando se combina con antimonio trióxido y alúmina trihidratada, permitiendo una reducción del 30% en la carga total de retardantes requerida en plásticos sin comprometer su efectividad [40,41].

En términos de aislamiento térmico, los boratos de sodio y magnesio mejoran el R-Value en materiales como la lana mineral y la celulosa, lo que reduce la transferencia de calor y aumenta la eficiencia energética en edificaciones. En el aislamiento de celulosa, estos compuestos no solo disminuyen la inflamabilidad, sino que también inhiben el crecimiento de moho, prolongando la vida útil del material. Asimismo, el zinc borato se utiliza en recubrimientos cerámicos debido a su capacidad para reflejar el calor, y puede resistir temperaturas de hasta 980°C en esmaltes cerámicos, mejorando su durabilidad térmica en aplicaciones industriales [42].

La resistencia a altas temperaturas del zinc borato lo hace indispensable en aplicaciones industriales críticas. En el sector metalúrgico, estabiliza recubrimientos intumescentes aplicados en estructuras de acero expuestas a fuegos hidrocarburos, cumpliendo con la normativa UL1709 y prolongando la resistencia del acero hasta 30 minutos a 550°C . En cerámicas y vidrios, los boratos de zinc sintetizados

a 800-900°C muestran una elevada resistividad eléctrica ($8.8 \times 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$) y mantienen estabilidad en ambientes corrosivos, lo que los hace ideales para aplicaciones avanzadas. En polímeros, especialmente en PVC, el zinc borato mejora la temperatura de distorsión térmica, lo que incrementa su resistencia al calor, y disminuye la densidad del humo generado en incendios en un 50%, contribuyendo a una evacuación más segura en situaciones de emergencia [43].

En el caso de la cuarzo-arenita está se suministró sin tratar (denominada en este estudio como CA) y tratada con distintos compuestos: carbonato de calcio (CA-Ca), carbonato de magnesio (Ca-Mg), fosfato de calcio (CA-P) y oxalato de calcio (CA-CaC).

El carbonato de calcio (CaCO_3) es un compuesto ampliamente utilizado por sus propiedades térmicas y su capacidad de retardancia de llama. En aplicaciones como la madera mineralizada, su presencia reduce en un 59.51% la tasa máxima de liberación de calor (pHRR) y disminuye la producción total de humo (TSP) en un 51.67%. Este comportamiento se debe a la formación de una capa protectora de óxido de calcio (CaO) tras su descomposición endotérmica entre 600 y 900°C, lo que actúa como una barrera física que bloquea el calor y el oxígeno. En polímeros como el polietileno (PE), el CaCO_3 incrementa la temperatura de inicio de degradación de 396.74°C (PE puro) a 427.27°C con un 10% de carga de CaCO_3 , mejorando la estabilidad térmica del material. Asimismo, su función como carga inorgánica no inflamable en compuestos de PVC reduce la conductividad térmica y disminuye la liberación total de calor (THR) en un 48.52%, optimizando la seguridad en aplicaciones ignífugas. Entre sus aplicaciones más relevantes destacan su uso en paneles de madera mineralizada para mejorar la resistencia al fuego y su capacidad de incrementar la estabilidad térmica en polímeros como el PE y PVC [44].

El fosfato de calcio (en sus formas de apatitas, $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH}, \text{Cl}, \text{F})$) destaca por su estabilidad a altas temperaturas y sus propiedades como barrera térmica. Las apatitas sintetizadas a baja temperatura (4-50°C) presentan un módulo de Young de 12–15 GPa, lo que les permite mantener su integridad estructural en aplicaciones biomédicas, como en la fabricación de cerámicas microporosas para implantes resistentes al calor. A temperaturas superiores a 900°C, la hidroxiapatita (HAp) conserva su estabilidad siempre que no se produzca la pérdida de grupos hidroxilo, flúor o cloro, lo que es crucial en recubrimientos cerámicos aplicados a aleaciones metálicas expuestas a altas temperaturas. En polímeros, las apatitas actúan como barrera térmica, reduciendo la propagación de llamas y mejorando la resistencia al fuego de los compuestos. Estas propiedades hacen que las apatitas sean valiosas tanto en el ámbito biomédico como en aplicaciones industriales que requieren materiales resistentes al fuego y a condiciones extremas [45].

El oxalato de calcio (CaC_2O_4) es conocido por sus mecanismos térmicos basados en descomposición endotérmica. Este proceso ocurre en tres etapas: la pérdida de agua a 150°C, la formación de carbonato de calcio (CaCO_3) entre 400 y 530°C, y la posterior descomposición a óxido de calcio (CaO) a temperaturas de 600-800°C, absorbiendo aproximadamente 1000 J/g durante el proceso. Esta absorción de energía contribuye a la protección térmica en diversas aplicaciones. En la conservación de piedra, el oxalato de calcio forma una capa protectora de $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, que reduce la porosidad de la superficie y actúa como una barrera frente a cambios térmicos bruscos, protegiendo mármoles y otras piedras ornamentales en monumentos históricos. Además, su papel en biomateriales es objeto de estudio debido a su función en la protección térmica de tejidos vegetales, lo que abre nuevas posibilidades en la conservación de patrimonio cultural y en aplicaciones relacionadas con la biotecnología y la agricultura [46].

En definitiva, todos los compuestos que se pretenden generar o ya se han generado en el interior de los materiales evaluados en este TFG contribuyen a la mejora de las propiedades térmicas al actuar como barreras térmicas, retardantes de fuego y refuerzos estructurales en materiales avanzados.

El procedimiento electrocinético aplicado consta de dos fases (ver Figura 3-5 Esquema del procedimiento electrocinético de dos etapas para consolidar muestras de granito [30]), con una duración

total de aproximadamente 25 días. En la primera fase, los iones Mg^{2+} y CO_3^{2-} se suministran desde el ánodo y el cátodo, respectivamente, hacia el interior de la muestra de roca, consolidando una parte de los poros a una profundidad intermedia. Posteriormente, se invierte la polaridad de los electrodos y se reposicionan las soluciones y los materiales amortiguadores en sus compartimentos correspondientes. Esta segunda etapa permite consolidar las áreas restantes de la roca. Durante ambas fases, se monitorizan parámetros eléctricos como la intensidad de corriente y la resistividad, que indican el progreso de la consolidación y la formación del compuesto inorgánico que se quiera formar, en este caso $MgCO_3 \cdot 3H_2O$, dentro de los poros.

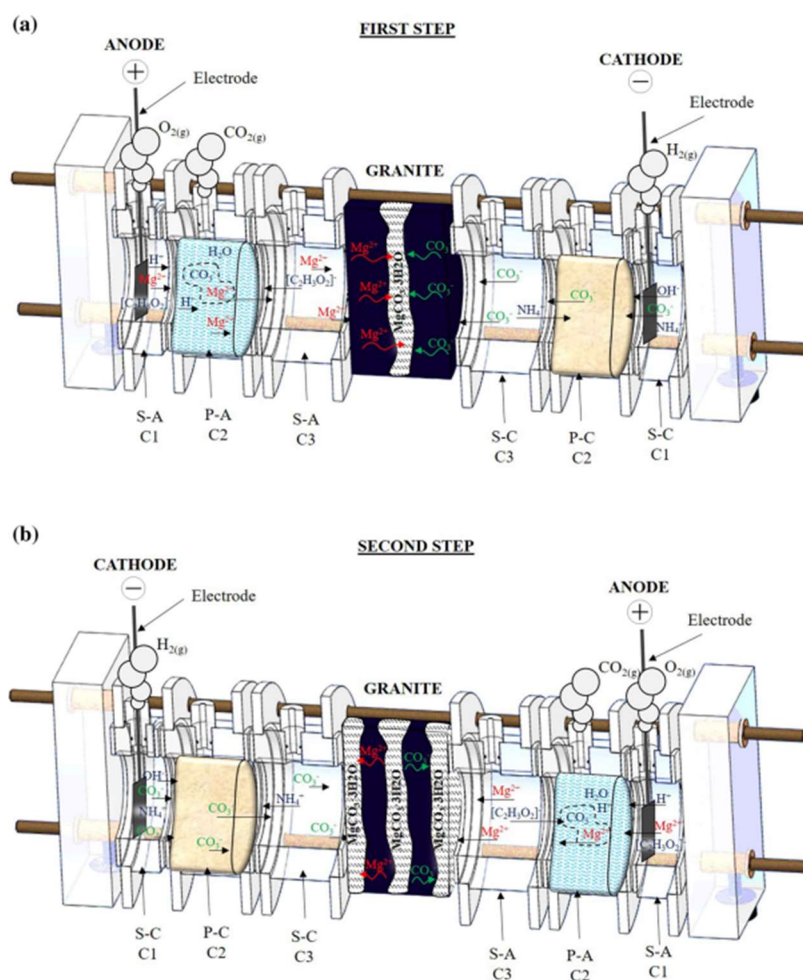


Figura 3-5 Esquema del procedimiento electrocinético de dos etapas para consolidar muestras de granito [30]

3.3 Estudio de las propiedades de los materiales empleados

En este trabajo se han analizado las siguientes propiedades físico-mecánicas, tanto antes como después del tratamiento.

- Porosimetría de inyección de mercurio para determinar cómo varía la porosidad accesible del material.
- Resistencia mecánica.

Para identificar el compuesto precipitado se ha empleado microscopía electrónica de barrido y difracción de rayos X.

Finalmente, para evaluar la influencia de cada tratamiento frente a la exposición a una fuente de calor intensa, es decir el comportamiento térmico a altas temperaturas, se empleó el análisis termogravimétrico.

A continuación, se explica en detalle en qué consiste cada técnica y el equipo empleado.

3.3.1 Porosimetría mercurio

La técnica de porosimetría por intrusión de mercurio (MIT) se utiliza para analizar el tamaño, densidad, distribución y volumen de los poros en un material. Esta técnica se basa en la relación existente entre la presión aplicada al introducir mercurio (Hg) en los poros y el tamaño de estos.

En este trabajo, se empleará el porosímetro Micromeritics Auto Pore IV 9500 (ver Figura 3-6 Equipo Auto Pore IV 9500), diseñado para trabajar con muestras de 1 cm³. Este equipo opera en dos rangos de presión: un rango de baja presión, entre 14 y 200 KPa, y un rango de alta presión, que varía de 0,20 a 225 MPa, permitiendo medir poros con diámetros que oscilan entre 360 μm y 3,8 nm.



Figura 3-6 Equipo Auto Pore IV 9500

El proceso consiste en aumentar gradualmente la presión desde el vacío y registrar el volumen de mercurio que se introduce en el sólido en cada incremento de presión. A partir de estos datos, se utiliza la ecuación de Washburn (1921) para calcular el radio del poro correspondiente al volumen de mercurio intruido. La presión necesaria para que el mercurio penetre en los poros es inversamente proporcional a la apertura de estos. Además, este método permite realizar un análisis rápido y preciso para determinar la distribución del tamaño de los poros, el volumen total, el área superficial, el diámetro promedio y las densidades aparente y total de la muestra.

$$p = (2\sigma \cos\theta)/r$$

En esta ecuación, σ (480 erg.cm⁻²) es la tensión superficial del mercurio, θ (130°) es el ángulo de contacto entre el mercurio y la superficie del poro, y r es el radio del poro.

3.3.2 Resistencia mecánica

La resistencia mecánica se ha medido de manera indirecta mediante el uso de la técnica de transmisión de ultrasonidos usando el equipo PUNDIT CNS Electronics (ver Figura 3-7 Equipo de ultrasonidos empleado Pundit Lab+), (con precisión: ± 0.1 μs) y transductores de 1 MHz de frecuencia, la prueba de ultrasonidos es una técnica no destructiva empleada para examinar el interior de un material,

basada en el análisis de las trayectorias y la propagación de ondas a lo largo de un determinado periodo de tiempo. Las medidas se realizaron en modo directo, acoplando los transductores en caras opuestas del material.

Para realizar la prueba de ultrasonidos, primero se debe comprobar que el instrumento esté correctamente calibrado mediante una varilla de calibración cilíndrica, cuyo tiempo de transmisión debe ser de 25,4 μ s; si el valor coincide, el equipo estará calibrado. A continuación, se colocan los transductores (transmisor y receptor) en caras opuestas de la muestra, aplicando el método directo de funcionamiento. Posteriormente, se pulsa el botón correspondiente al brazo izquierdo de la cruz de botones del equipo con el fin de obtener un 100 % de transmisión; si no se alcanza este valor, se utiliza un gel acoplador conductor de ultrasonidos. Finalmente, este procedimiento debe repetirse en todas las caras de la muestra y con todas las muestras a ensayar.

En total se realizaron 10 medidas, tanto antes como después del tratamiento. Se descartaron las dos más altas y las dos más bajas y se tomó como valor aceptable de la medida la media de los 6 valores restantes.



Figura 3-7 Equipo de ultrasonidos empleado Pundit Lab+

3.3.3 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La técnica de microscopía electrónica de barrido permite examinar la estructura superficial de los adsorbentes y analizar la distribución de sus granos. Este análisis es esencial para comprender cómo estas características afectan su desempeño en procesos de adsorción de gases como el CO₂ y CH₄. Se evaluaron tanto las propiedades morfológicas como la composición química de las muestras mediante el uso de un microscopio de barrido electrónico ambiental (ESEM) equipado con espectroscopía de dispersión de energía de rayos X (EDX). El equipo utilizado fue un modelo FEI Inspect ESEM, que incluye sondas EDS y detectores de electrones secundarios (SE) y retrodispersados (BSE). Este sistema también posibilita la detección de elementos químicos específicos.

El análisis de las muestras se realizó en un microscopio JEOL JSM6010LA (ver Figura 3-8 Equipo análisis SEM). Este equipo, de emisión de campo, opera con haces electrónicos de diversas energías (kV) y forma parte de los recursos del CACTI (Centro de Apoyo Científico-Tecnológico a la Investigación) de la Universidad de Vigo. El uso de este tipo de microscopios permite obtener imágenes

con variaciones de brillo según el número atómico de los elementos presentes en la muestra, facilitando así la identificación de diferentes sustancias gracias a las tonalidades observadas.



Figura 3-8 Equipo análisis SEM

3.3.4 Difracción de rayos X

La difracción de rayos X es ampliamente reconocida como una de las técnicas de análisis más relevantes en el estudio de sólidos y la ciencia de los materiales, especialmente para materiales a escala nanométrica. Los diagramas obtenidos tras estos análisis, conocidos como difractogramas, ofrecen una valiosa fuente de información. A través de ellos, es posible determinar la geometría y dimensiones de las celdas cristalinas mediante la posición de las reflexiones de los rayos incidentes en las muestras. Además, permiten estudiar la distribución atómica dentro de cada celda unitaria y calcular las proporciones de los compuestos analizando la intensidad de las reflexiones o picos presentes en los difractogramas. También se puede evaluar el tamaño de los cristales examinando la geometría de dichas reflexiones. Finalmente, esta técnica posibilita realizar un análisis cualitativo para identificar los componentes cristalinos de una mezcla.

En el caso específico de los compuestos laminares, que son de particular interés en este estudio, la difracción de rayos X desempeña un papel crucial. La primera reflexión en los difractogramas corresponde a la distancia entre las láminas que conforman los adsorbentes, lo que convierte a este método en una herramienta distintiva para identificar elementos según su difractograma. Usando la ecuación de Bragg, se pueden asociar las bandas del espectro de rayos a planos específicos de la red cristalina, facilitando su caracterización:

$$n \cdot \lambda = 2d \cdot \sin \theta$$

En esta ecuación, n es un número entero, λ representa la longitud de onda del rayo, d es el espaciado entre planos cristalinos, y θ es el ángulo de difracción de Bragg, definido como la mitad del ángulo entre el haz incidente y el difractado.

Para este estudio, se utilizó un equipo Philips XPERT-PRO, modelo Xcelerator (ver Figura 3-9 Equipo análisis DRX) con detector RTMS, diseñado para identificar fases minerales mediante difracción de rayos X. Este equipo opera en modo continuo, cubriendo un rango de 2θ de 4° a 80° , con un tamaño de paso de $0,0334^\circ$ y un tiempo de conteo de 50,165 segundos por paso.



Figura 3-9 Equipo análisis DRX

3.3.5 Análisis termogravimétrico (TGA)

El análisis termogravimétrico permite estudiar los cambios de masa en una muestra sometida a determinadas condiciones de temperatura y tiempo. Este método es especialmente útil para examinar las reacciones primarias de descomposición que ocurren en materiales sólidos y líquidos. Estas reacciones incluyen procesos de adsorción y desorción, así como la descomposición en presencia de gases inertes o en contacto con oxígeno. Con este equipo se busca medir la pérdida o ganancia de masa de las muestras de adsorbentes en función de la temperatura aplicada.

En los ensayos realizados se empleó un equipo modelo Labsys Evo 1180 (ver Figura 3-10 Equipo utilizado). Este aparato combina un horno, en el que se controlan las secuencias de temperatura programadas, con una balanza de alta precisión. Es capaz de alcanzar temperaturas máximas de 1180°C . El procedimiento de medición se divide en dos fases: en la primera se emplea un software denominado “Acquisition”, donde se configuran los ciclos de temperatura, así como las tasas de calentamiento, enfriamiento y los gases portadores utilizados en los experimentos. En la segunda fase, el software “Processing” se utiliza para analizar los datos y obtener conclusiones sobre los cambios de masa registrados durante los ciclos programados.

El equipo ofrece una selección de crisoles dependiendo del tamaño de muestra que se desea analizar y las propiedades específicas a medir. En este caso, se optó por el crisol de alúmina de mayor capacidad, ubicado en la parte frontal del soporte. Antes de cada ensayo, es crucial limpiar minuciosamente el crisol con ácido clorhídrico al 7% y enjuagarlo con agua destilada. Posteriormente, se somete a un ciclo de secado a 100 °C para evitar cualquier interferencia en los resultados.



Figura 3-10 Equipo utilizado

Se llevaron a cabo análisis individuales para 14 muestras de adsorbentes (ver Tabla 1 Lista de muestras tratadas y analizadas en el desarrollo del TFG. Se indican los precursores empleados y los acrónimos asignados a cada ensayo. *Esta muestra se suministró ya tratada por lo que únicamente se realizaron los ensayos correspondientes a análisis). El procedimiento experimental consistió en iniciar el calentamiento desde la temperatura ambiente (20 °C) durante 300 segundos para posteriormente incrementar la temperatura a una velocidad de 5 °C/min durante 196 minutos hasta alcanzar los 1000 °C. Una vez alcanzada esta temperatura, se mantuvo durante 10 minutos. Posteriormente, la temperatura se redujo a lo largo de un periodo de 109 minutos hasta regresar al valor inicial. La Figura 3-10 muestra la gráfica del ciclo de temperaturas utilizado en este análisis.

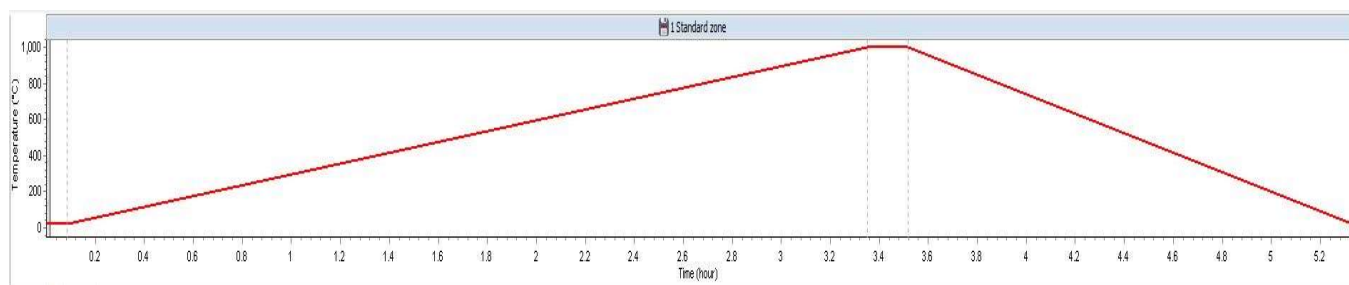


Figura 3-11 Rampa de calentamiento análisis TGA

A partir de los datos registrados, se generaron gráficas que relacionan la temperatura con los porcentajes de pérdida o ganancia de masa. Estas gráficas permiten identificar las reacciones que ocurren en los adsorbentes bajo diferentes condiciones térmicas.

4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 Cambios en las propiedades físico-mecánicas.

La Tabla 2 Propiedades físico-mecánicas de los materiales evaluados recoge los valores de porosidad accesible al Hg y la velocidad de transmisión de los ultrasonidos en los diferentes materiales evaluados, tanto antes como después el tratamiento.

	Porosidad accesible al Hg (%)	UPV (m/s)
Redueña (R)	21,05	3506
R-B	18,69	4142
R-CMg	13,35	4910
R-BMg	18,50	4232
Bateig Fantasía (BF)	20,26	3610
BF-B	12,54	4097
Bateig Azul (BA)	13,64	3911
BA-CMg	12,21	4381
BA-BMg	13,32	3987
Cuarzo-Arenita (CA)	15,99	2547
CA-Mg	13,13	4022
CA-Ca	11,44	3414
CA-P	12,51	3533
CA-CaC	15,02	3694

Tabla 2 Propiedades físico-mecánicas de los materiales evaluados

En general se aprecia que independientemente del material tratado y de los compuestos precipitados se ocasiona una reducción en la porosidad accesible y un incremento en la velocidad de transmisión de los ultrasonidos. Esto indica que el material será menos susceptible a la entrada de agentes externos como el agua y presenta una estructura mecánica más compacta que le permitirá soportar mayores esfuerzos mecánicos.

De los tratamientos realizados el que permite reducir en mayor medida la porosidad e incrementar la velocidad de los ultrasonidos es el tratamiento con el carbonato de magnesio (muestras R-CMg y BA-CMg). En lo que respecta a la cuarzo-arenita el tratamiento que ocasiona una mayor reducción en la porosidad es el carbonato de calcio (CA-CA), mientras que el que ocasiona un mayor incremento en la transmisión de ultrasonidos es el carbonato de magnesio (CA-CMg).

Analizando en particular los cambios efectuados en la distribución de poros (ver Figura 4-1, Figura 4-2, Figura 4-3 y Figura 4-4), se aprecia que en general las reducciones afectan al rango de poros de absorción capilar que se encuentran entre 0,1-100 μm [7]. La reducción se produce especialmente en el rango 0,5-10 μm .

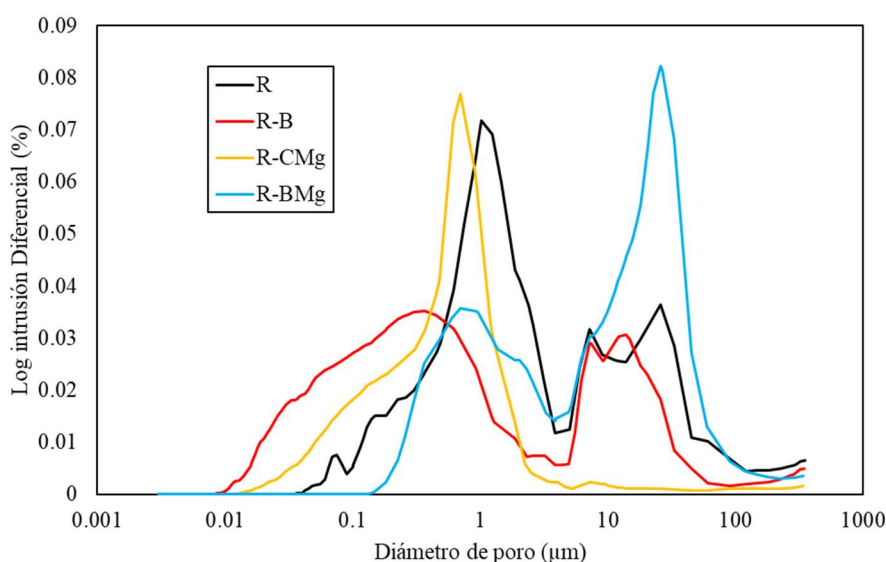


Figura 4-1 Distribución porosimétrica de las muestras de Redueña

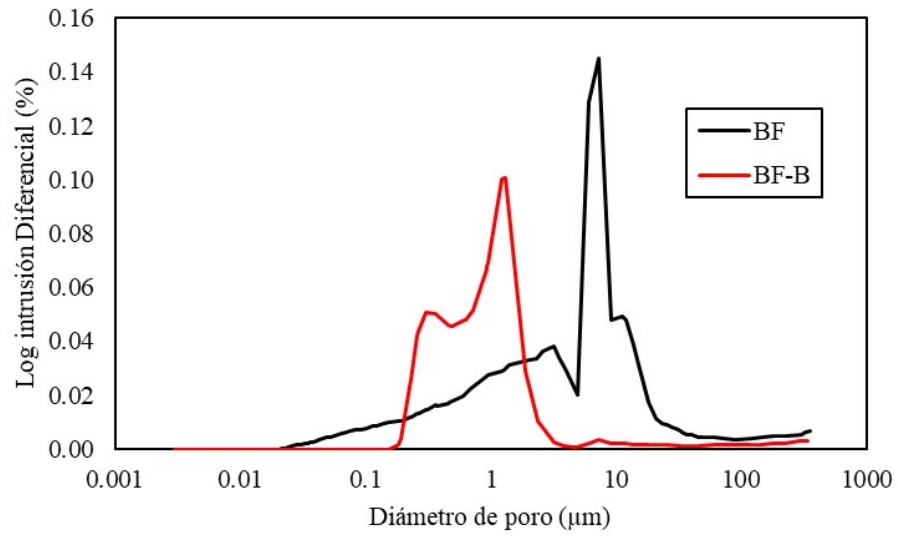


Figura 4-2 Distribución porosimétrica de las muestras de Bateig Fantasia

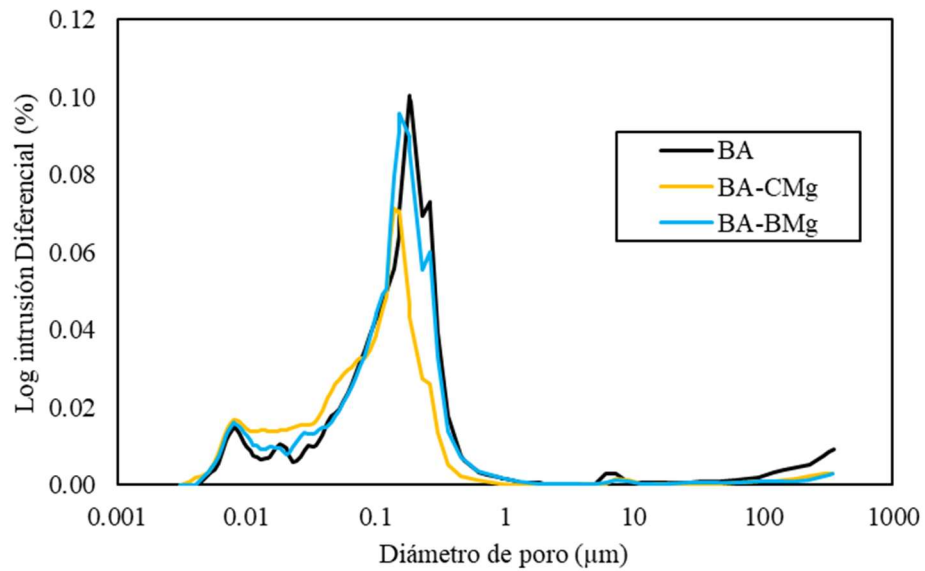


Figura 4-3 Distribución porosimétrica de las muestras de Bateig Azul

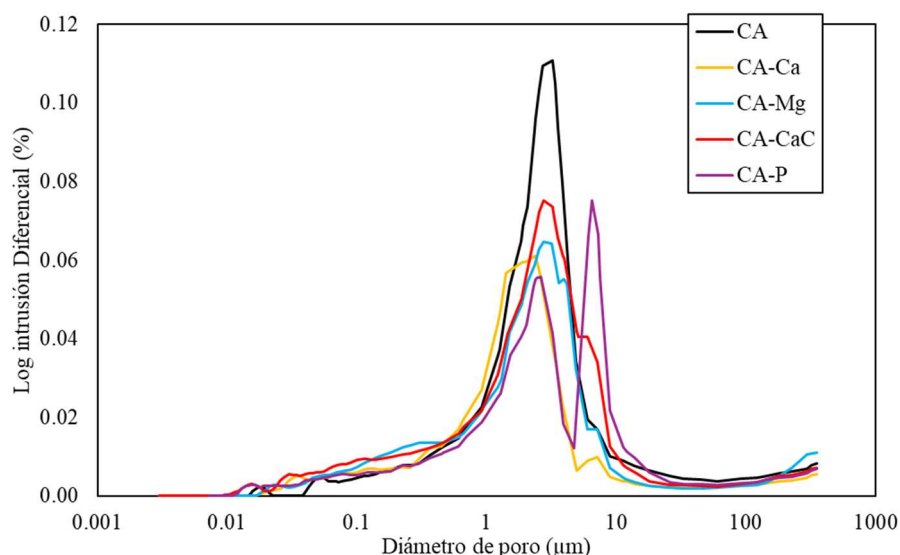


Figura 4-4 Distribución porosimétrica de las muestras de Cuarzo-Arenita

4.2 Identificación del compuesto precipitado. SEM y DRX

Las imágenes obtenidas por microscopía electrónica, Figura 4-5, Figura 4-6 y Figura 4-7, permiten confirmar que, en todos los tipos de rocas tratadas durante este TFG, así como en aquellas que ya se habían tratado previamente, el tratamiento electrocinético permite formar compuestos inorgánicos con diferente grado de hidratación que tienden a cubrir gran parte de los espacios vacíos que previamente existían en el material, es decir poros y fisuras.

Los compuestos formados guardan relación con los precursores empleados en cada caso, de manera que los análisis obtenidos por difracción de rayos X indican que:

- Los tratamientos con boratos permiten formar, tanto en Redueña como en Bateig Fantasia, diferentes formas hidratadas de borato de magnesio y borato de sodio, a lo largo de toda la sección de la muestra, y de borato de zinc principalmente en zonas más superficiales.
- Los tratamientos con carbonato y bicarbonato permiten formar compuestos de carbonato de magnesio con diferentes grados de hidratación según el caso, siendo este mayor en los tratados con bicarbonato.
- Los tratamientos realizados en la Cuarzo-Arenita permiten obtener calcita, en la muestra CA-Ca, hidromagnesita ($\text{Mg}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) y nesquehonita ($\text{Mg}(\text{CO}_3) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) (formas hidratadas del carbonato de magnesio), en la muestra CA-Mg, e hidroxiapatita ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3 \cdot \text{OH}$) en la muestra CA-P. En la muestra CA-CaC se precipitan formas hidratadas de oxalatos de calcio, principalmente whewellita ($\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) que quedan confirmados tanto por DRX como por los análisis EDS realizados mediante el SEM.

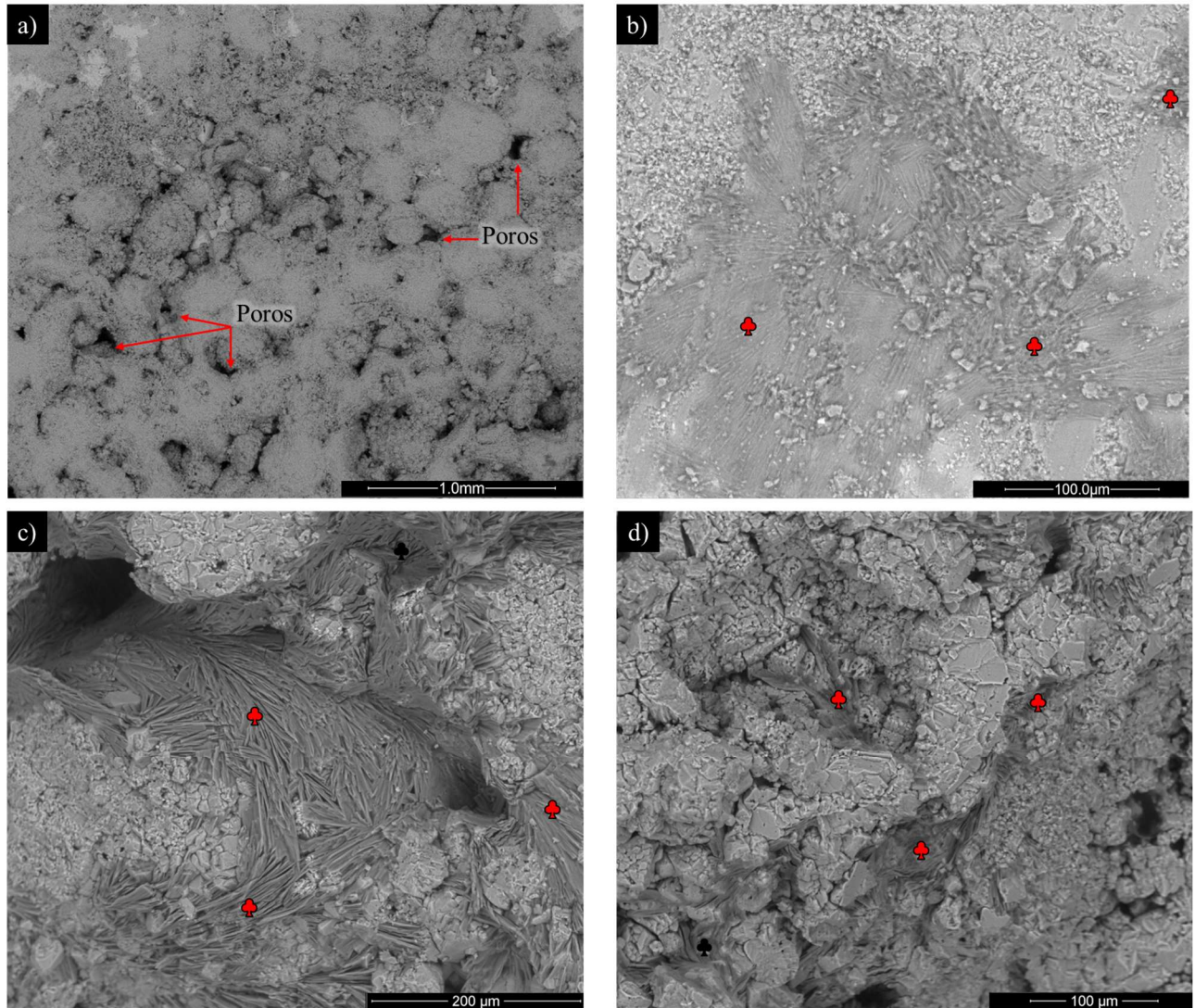


Figura 4-5 Redueña sin tratar (a), Redueña tratada con: borato+(sodio+magnesio+zinc) (b), carbonato+magnesio (c) y bicarbonato+ magnesio (d). Los compuestos precipitados se marcan con ♣.

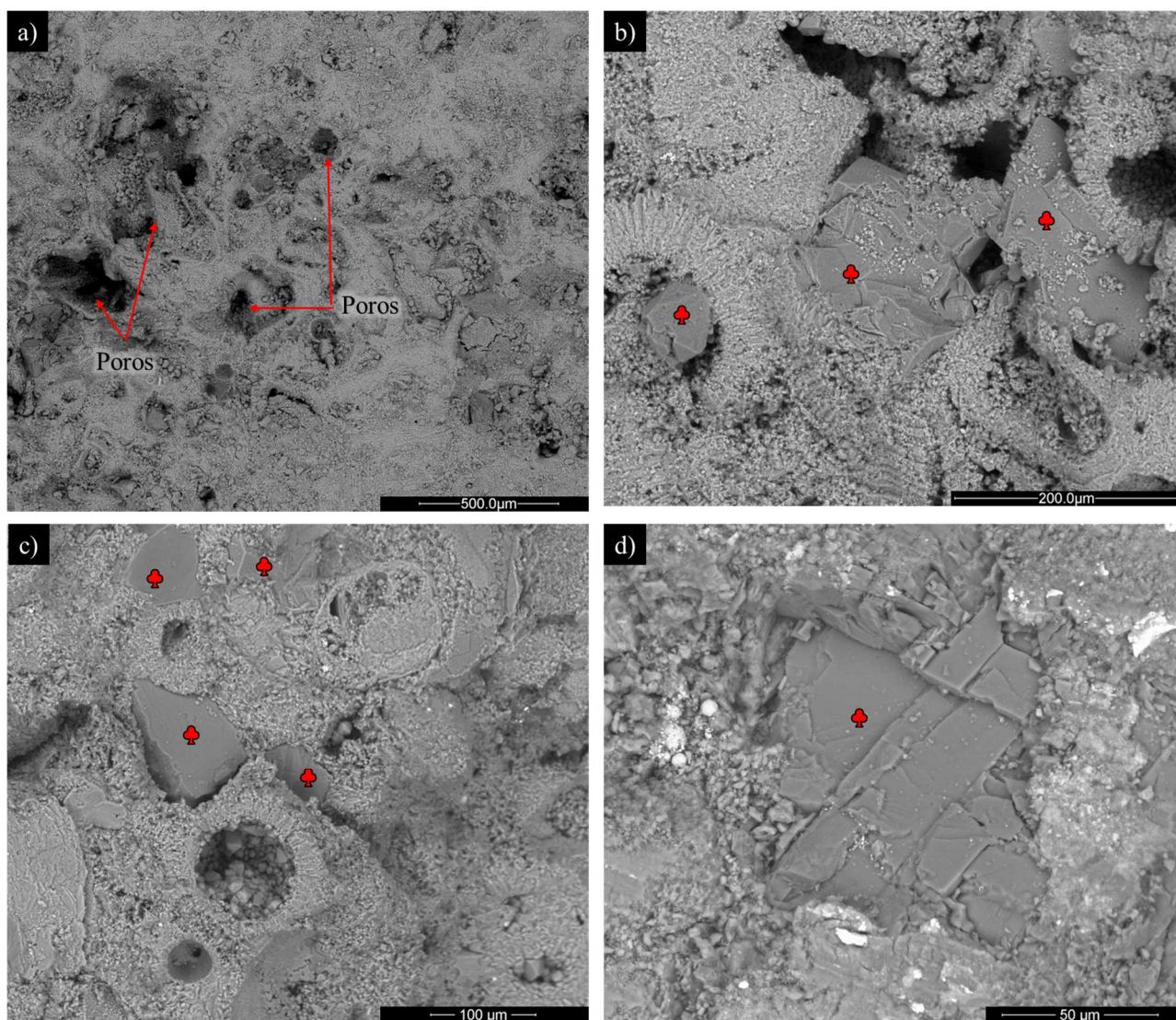


Figura 4-6 Bateig Fantasia sin tratar (a), Bateig Fantasia tratada con borato+(sodio+magnesio+zinc) (b), y Bateig Azul tratada con carbonato+magnesio (c) y con bicarbonato+magnesio (d). Los compuestos precipitados se marcan con ♣.

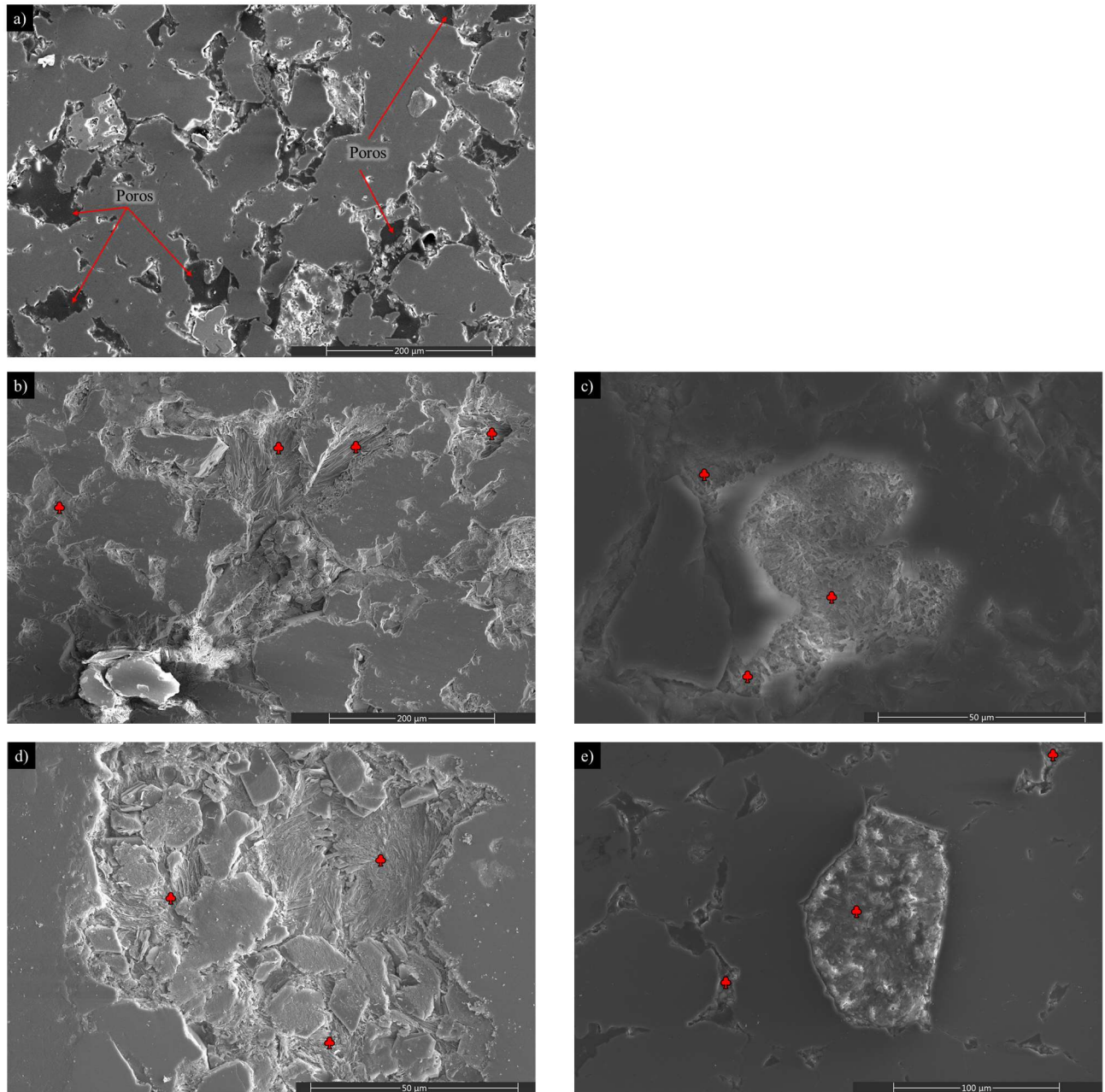


Figura 4-7 Cuarzo-arenita de Dinamarca sin tratar (a) y tratada con diferentes carbonatos: b) $\text{Mg}(\text{CO}_3)_2$; c) $\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$; d) $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$; e) CaC_2O_4 . Los compuestos precipitados se marcan con ♣.

4.3 Comportamiento térmico a altas temperaturas. TGA

Las siguientes figuras muestran la pérdida de peso que sufren los diferentes materiales evaluados cuándo son sometidos a análisis termogravimétrico:

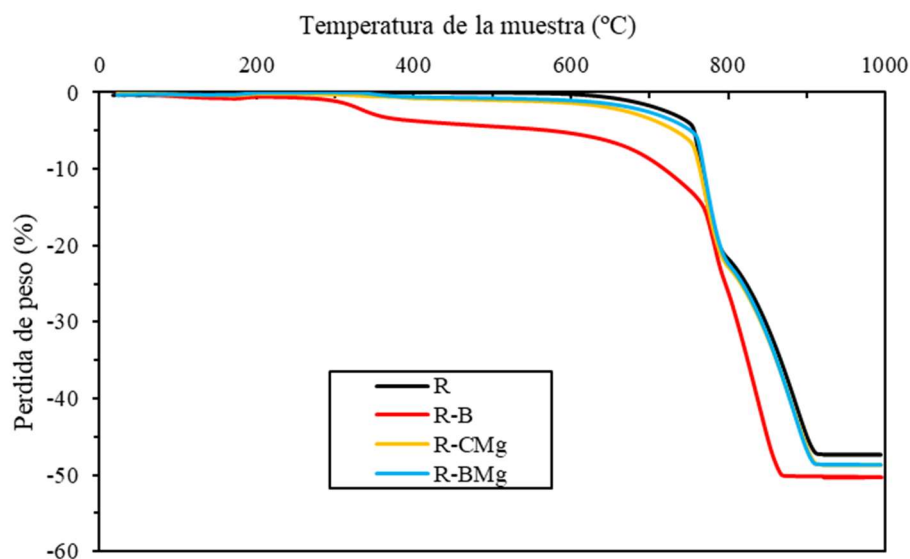


Figura 4-8 Termograma para representar la pérdida de peso de las muestras de Redueña

Respecto a las muestras tratadas con boratos (ver Figura 4-6 y Figura 4-9) observamos un compartamiento similar entre la muestra de referencia BF y la tratada BF-B, lo que indica que el tratamiento no otorga ninguna propiedad salientable en lo referente a temperatura en este material. Sin embargo, en Redueña sí que se aprecian cambios entre la muestra de referencia R y la tratada R-B, entre los 0-200°C ambas muestras presentan una pérdida de peso muy baja en este rango debido a la eliminación de agua adsorbida y superficial, entre 200-600°C la muestra tratada muestra mayor pérdida de peso que la referencia debido a la pérdida de agua y la transformación a formas anhidras del borato, entre 600 y 800 °C, la pérdida de peso es más pronunciada en ambas muestras debido a la descomposición de los carbonatos presentes en la roca. Sin embargo, este efecto es particularmente notable en la muestra tratada, ya que, además, ocurre la descomposición térmica de los boratos, lo que resulta en la conversión de los cationes asociados a su forma oxidada.

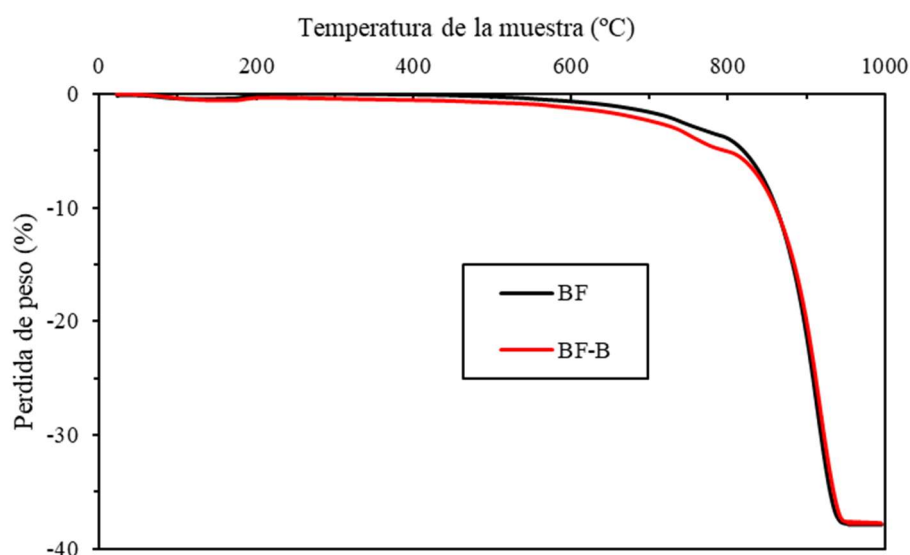


Figura 4-9 Termograma para representar la pérdida de peso de las muestras de Bateig Fantasia

En lo que respecta a las muestras tratadas en este TFG: R-CMg, R-BMg, BA-CMg y BA-BMg (ver Figura 4-8y Figura 4-10) se aprecia que: entre 0-200°C la pérdida de peso se asocia a la eliminación tanto del agua superficial como del agua adsorbida físicamente; entre 200-400°C la pérdida está asociada a eliminación de las moléculas de agua contenidas en las formas hidratadas precipitadas; entre 400-600 pérdida asociada a la descomposición de carbonatos y formación de sus óxidos correspondientes, CaO

y MgO. Esta pérdida es más acusada en las muestras tratadas que en la roca sin tratar ya que a las muestras tratadas a parte del contenido inicial de carbonatos que ya tiene esta roca hay que sumarle la cantidad de carbonatos precipitados en su interior; entre 600-900°C, la descomposición se debe a la transformación final de los carbonatos y bicarbonatos en óxidos y a la liberación masiva de CO₂. A partir de 900°C los procesos de descomposición terminan.

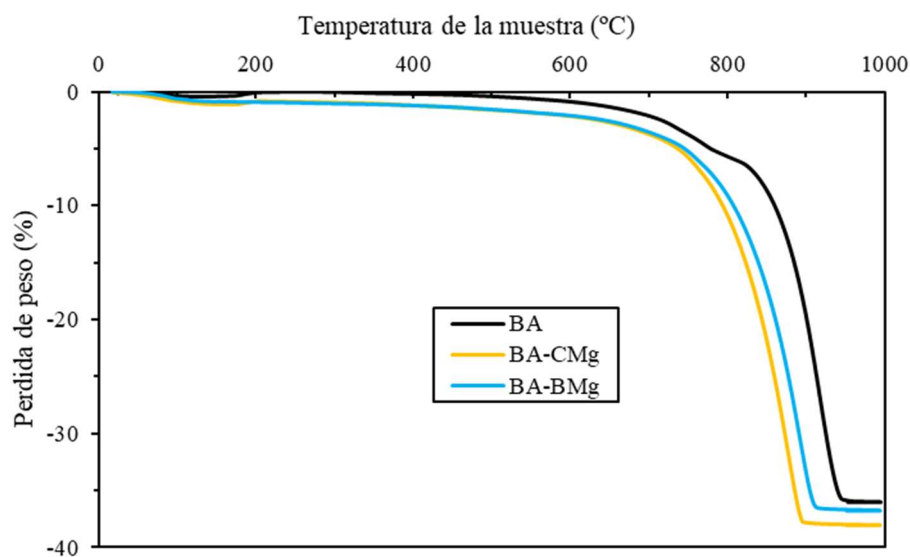


Figura 4-10 Termograma para representar la pérdida de peso de las muestras de Bateig Azul

Con respecto a la cuarzo-arenita (ver Figura 4-11 Termograma para representar la pérdida de peso de las muestras de Cuarzo-Arenita), se aprecia una pérdida de peso inicial en todas las muestras hasta 200°C, excepto en la de CA-Mg, asociada al agua superficial y al agua físicamente adsorbida. En el rango entre 200°C-400°C se produce la deshidratación del agua contenida en la composición de los carbonatos formados, así como de los oxalatos. Esta pérdida es más acusada en los tratamientos que contienen compuestos con un mayor contenido de agua como es el caso de los formados en las muestras Ca-Mg. Entre 400-600 °C se produce la descomposición de los carbonatos, pasando los principales tratamientos a formar sus óxidos correspondientes tales como CaO, MgO y (PO₄)³⁻. Por encima de 650°C la pérdida de peso se estabiliza progresivamente lo que sugiere que las principales reacciones de descomposición han terminado.

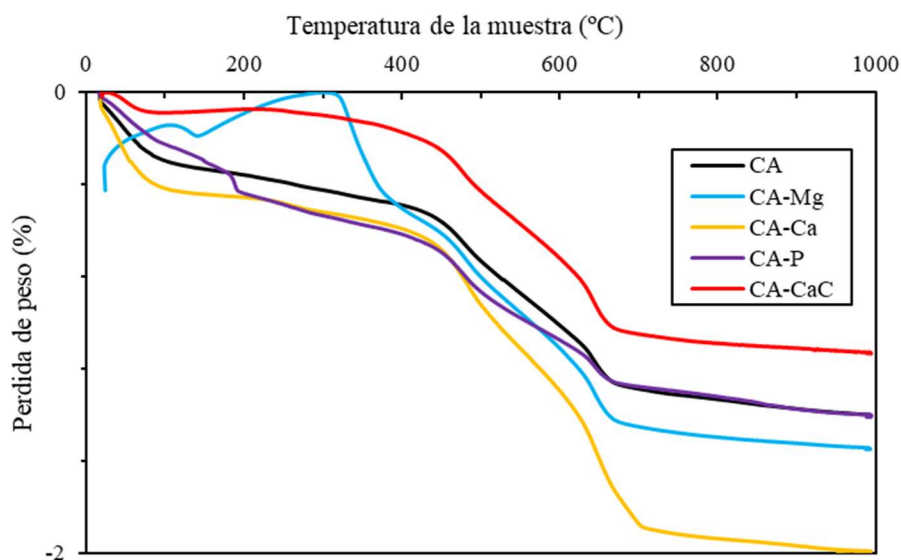


Figura 4-11 Termograma para representar la pérdida de peso de las muestras de Cuarzo-Arenita

5 CONCLUSIONES Y LÍNEAS FUTURAS

5.1 Conclusiones

Las principales conclusiones que se pueden extraer de este trabajo son las siguientes:

1. El tratamiento permite reducir la porosidad accesible de los materiales tratados, especialmente la porosidad capilar, lo cual evita que durante un incendio el material absorba gran parte del agua que se use como medio de extinción y así evitar un incremento de peso que pueda desembocar en un fallo estructural.
2. El tratamiento permite incrementar la resistencia mecánica de los materiales tratados al convertirlo en un material más masivo.
3. Los análisis realizados al microscopio permiten observar que los poros se rellenan por el material aplicado mediante la formación de nuevos compuestos inorgánicos que van precipitando.
4. Las difracciones de rayos X confirman que los compuestos son formas hidratadas de los carbonatos a generar.
5. Los análisis termogravimétricos demuestran como la mayoría de los tratamientos aplicados, exceptuando el de oxalato de calcio, influyen en las propiedades térmicas de las rocas tratadas promoviendo la aparición de procesos endotérmicos durante la fase de calentamiento del material que robarían parte de la energía necesaria para la generación de llama y por tanto podrían ser útiles en aplicaciones de ignifugación y aislamiento térmico.

5.2 Líneas Futuras

En futuras investigaciones, se propone explorar la eficacia de nuevos compuestos inorgánicos en la mejora de las propiedades térmicas y mecánicas de los materiales pétreos, incluyendo minerales como fosfatos de calcio y oxalatos, que han demostrado un gran potencial como retardantes de llama y estabilizadores térmicos. Además, sería relevante ampliar el estudio a diferentes tipos de roca, como mármoles, granitos y areniscas, para analizar cómo las características mineralógicas y estructurales específicas influyen en la respuesta a los tratamientos.

Otra línea de investigación clave es evaluar la sostenibilidad y el impacto ambiental de los tratamientos aplicados, priorizando métodos compatibles con principios ecológicos. Esto podría incluir estudios del ciclo de vida y análisis de subproductos generados durante los procesos de tratamiento. Asimismo, se recomienda optimizar las técnicas electroquímicas, perfeccionando parámetros como la intensidad del campo eléctrico, la duración del tratamiento y el tipo de electrolitos empleados, con el objetivo de maximizar la efectividad y reducir costos.

También sería importante realizar ensayos de envejecimiento acelerado y monitoreo a largo plazo para evaluar la durabilidad y estabilidad de los compuestos precipitados dentro de las rocas tratadas, especialmente bajo condiciones extremas de temperatura y humedad. Finalmente, se plantea la necesidad de investigar la escalabilidad y aplicación práctica de estos tratamientos, considerando su implementación a nivel industrial o en proyectos de conservación patrimonial a gran escala, garantizando que se mantengan los estándares estéticos y estructurales de las edificaciones tratadas. Estas líneas futuras abrirían nuevas oportunidades para la conservación, restauración y sostenibilidad en el ámbito de los materiales pétreos.

6 BIBLIOGRAFÍA

- [1] J.M. Tobio, Informes de la Construcción Vol. 25, nº 243, 25 (1972).
- [2] A. Laborde Márquez, Proyecto COREMANS “Criterios de intervención en materiales pétreos,” 2013. http://fama.us.es/record=b2588963~S5*spi.
- [3] V. Gasteiz, Origen y Características de los Materiales, in: J. Chem. Inf. Model., 2013; pp. 1689–1699. <https://www.vitoria-gasteiz.org/http/wb021/contenidosEstaticos/adjuntos/es/93/19/9319.pdf>.
- [4] E. Aggressiveness, D. Of, C. Structures, C. Architect, P. Titular, C. Architect, La agresividad ambiental y la durabilidad de las estructuras de hormigón, (n.d.).
- [5] O. Hernández-Castañeda, C.J. Mendoza-Escobedo, Durabilidad e infraestructura: retos e impacto socioeconómico, Ing. Investig. y Tecnol. 7 (2006) 57–70. <https://doi.org/10.22201/fi.25940732e.2006.07n1.005>.
- [6] R. Andrés, S. Guzmán, P. Nel, Q. Saavedra, Fallas y defectos en estructuras colombianas Failures and defects in colombian structures, (2019) 87–95.
- [7] E.M. Winkler, Stone in Architecture, Stone Archit. (1997). <https://doi.org/10.1007/978-3-662-10070-7>.
- [8] M. Gómez Heras, Procesos y formas de deterioro térmico en piedra natural del patrimonio arquitectónico, 2005.
- [9] I. de R. Amado, J.F. Conde, Alteración de las rocas y otros materiales de construcción en los monumentos. Técnicas de conservación., n.d.
- [10] P. Helene, C. Britez, M. Carvalho, Ações e efeitos deletérios do fogo em estruturas de concreto. Uma breve revisão, Rev. ALCONPAT 10 (2019) 1–21. <https://doi.org/10.21041/ra.v10i1.421>.
- [11] Eurofesa, Mecanismos de propagación del fuego, (n.d.).
- [12] A.G. Sergio Albornoz Jean-Pierre Chereau M Simón Araya S, Guía de Autoinstrucción Nº1. El Fuego y los Incendios, 2016.
- [13] S. Buckman, R.H. Morris, R.P. Bourman, Fire-induced rock spalling as a mechanism of weathering responsible for flared slope and inselberg development, Nat. Commun. 12 (2021) 1–14. <https://doi.org/10.1038/s41467-021-22451-2>.
- [14] P. Zhang, E. Nordlund, G. Mainali, C. Saiang, R. Jansson, B. Adl-Zarrabi, Experimental Study on Thermal Spalling of Rock Blocks, Rock Mech. Nord. Countries 2 (2010).

- [15] J.C. Liu, K.H. Tan, Y. Yao, A new perspective on nature of fire-induced spalling in concrete, *Constr. Build. Mater.* 184 (2018) 581–590. <https://doi.org/10.1016/J.CONBUILDMAT.2018.06.204>.
- [16] E.M. Winkler, *Alteración Mecánica*, in: *Alteración Mecánica*, n.d.
- [17] J.E. Hernández, *Recopilación de información sobre comportamiento al fuego de elementos de construcción de viviendas.*, (2008) 249.
- [18] J.M. Carrió, *Patología y técnicas de intervención en estructuras arquitectónicas*, (n.d.).
- [19] H. de Solminahac, *Materiales pétreos*, in: *Procesos y Técnicas Construcción*, 2011.
- [20] J. Detrell, S. Del Val, Estado del arte en la ignifugación de tejidos., *Boletín Intexter* (1991) 99–117.
- [21] MIGUEL, C. i ROIG, *Madera tratada*, 2010.
- [22] A. Isabel, H. Martin, R. Villegas, *Nuevos Tratamientos Consolidantes Para La Piedra Del Parlamento De Andalucía*, (2018).
- [23] S.A. Dir, *Investigación Joven Vol 6 (especial)* (2019) Resúmenes – Ebec UNLP 2018, 6 (2019) 2019.
- [24] K. Galarza Paucar, *Aplicación de materiales anti-inflamables en los elementos constitutivos del diseño interior*, (2013). <http://dspace.uazuay.edu.ec/handle/datos/2612>.
- [25] M.C. MARTINEZ, *DESARROLLO DE UN MATERIAL COMPUESTO IGNÍFUGO PARA APLICACIÓN EN LA INDUSTRIA DE LA CONSTRUCCIÓN.*, 2010.
- [26] M.G.C. Pedraza, Estado del arte de revestimientos ignífugos para protección de acero estructural, *Nucl. Phys.* 13 (2023) 104–116.
- [27] M.S. Carracedo, *Estudio De Patologías, Técnicas De Diagnosis, Restauración Y Conservación De Materiales Pétreos*, (2013) 297. <https://ruc.udc.es/dspace/handle/2183/10256>.
- [28] J. Feijoo, L.M. Ottosen, X.R. Nóvoa, T. Rivas, I. de Rosario, An improved electrokinetic method to consolidate porous materials, *Mater. Struct.* 50 (2017). <https://doi.org/10.1617/s11527-017-1063-1>.
- [29] J. Feijoo, L.S. Gomez-Villalba, A. de los Ríos, R. Fort, Electroprecipitation of inorganic borates, with different solubility, within monumental stones to avoid fungal colonization, *Constr. Build. Mater.* 368 (2023) 130435. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2023.130435>.
- [30] J. Feijoo, X.R. Nóvoa, T. Rivas, Electrokinetic treatment to increase bearing capacity and durability of a granite, *Mater. Struct. Constr.* 50 (2017). <https://doi.org/10.1617/s11527-017-1123-6>.
- [31] J. Feijoo, O. Matysčák, L.M. Ottosen, T. Rivas, X.R. Nóvoa, Electrokinetic desalination of protruded areas of stone avoiding the direct contact with electrodes, *Mater. Struct. Constr.* 50 (2017). <https://doi.org/10.1617/S11527-016-0946-X>.
- [32] J. Feijoo, R. Fort, L.S. Gomez-Villalba, M.E. Rabanal, L.M. Ottosen, Electroprecipitation of Magnesium and Calcium Compounds for Weathering Protection of Ornamental Rocks, *Cryst. Growth Des.* 20 (2020) 2337–2355. <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.9b01497>.
- [33] P. Mar, H.W. Greider, R.A. Macarthur, T. Philip, UNITED STATES PATENT office of BASIC MAGNESIUM CAR, (1942).
- [34] ecomagabundant, *EcoMag Limited - high purity magnesium and a cleaner environment*, EcoMag 1 (2018).
- [35] J. Hui, *Aplicación de carbonato básico de magnesio en retardantes de llama*, Dr.Magnesia (2024).

- [36] E. R.Rebarchik, Thermodynamic analysis of a magnesium carbonate thermochemistry and compressed air energy storage system, 2022.
- [37] M. King, Unique Properties of Magnesium Carbonate, (2025).
- [38] J. Hui, Refractarios y fabricación de acero, Dr.Magnesia (n.d.).
- [39] M. Biology, Aplicación de carbonato de magnesio en PVC, Dr.Magnesia (n.d.).
- [40] A. Kymia, Zinc Borate flame retardant, Ataman Chem. (2020).
- [41] Y. Zeng, C.E. Weinell, K. Dam-johansen, L. Ring, S. Kiil, Exposure of hydrocarbon intumescent coatings to the UL1709 heating curve and furnace rheology : Effects of zinc borate on char properties, (2019). <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2019.06.020>.
- [42] S.C. Ritesh Kumar ,Jayshree Gunjal, Effect of borax-boric acid and ammonium polyphosphate on flame retardancy of natural fiber polyethylene composites, Univ. Del Bío-Bío (2020).
- [43] Boron in insulation, 20Mule Team (2020).
- [44] M. Zhang, H. Li, C. Wang, Z. Wang, D. Liu, T. Yang, Z. Deng, G. Yuan, Performance Enhancement of the Poplar Wood Composites Biomimetic Mineralized by CaCO_3 , (2022). <https://doi.org/10.1021/acsomega.2c03960>.
- [45] K. Tõnsuaadu, Kārlis Agris Gross, A review on the thermal stability of calcium apatites, in: J. Therm. Anal. Calorim., 2012.
- [46] K. Lawson-wood, Study of the Decomposition of Calcium Oxalate Monohydrate using a Hyphenated Thermogravimetric Analyser - FT-IR System (TG-IR), (n.d.) 1–3.

ANEXO I: IMPLICACIONES SOCIALES, ECONÓMICAS Y AMBIENTALES

La aplicación de tratamientos ignífugos en materiales pétreos tiene implicaciones significativas en diversos ámbitos sociales, económicos y ambientales. Desde una perspectiva social, estos tratamientos desempeñan un papel fundamental en la protección del patrimonio cultural. Edificaciones históricas como catedrales, fortalezas y monumentos, que forman parte de la identidad colectiva de las comunidades, son especialmente vulnerables al fuego. La implementación de medidas preventivas puede contribuir a la conservación de estos bienes culturales, evitando su deterioro o destrucción en caso de incendio y garantizando su legado para las generaciones futuras. Además, la mejora de la resistencia de las estructuras frente al fuego incrementa la seguridad de las personas que habitan, trabajan o visitan estos espacios, reduciendo el riesgo de accidentes y desastres urbanos.

En el ámbito económico, la utilización de tratamientos preventivos y protectores puede derivar en un ahorro significativo en costes de mantenimiento y reparación de edificios. Una estructura que ha sido tratada previamente para mejorar su comportamiento frente al fuego o para evitar la absorción de agua durante la extinción del incendio requerirá menos intervenciones posteriores, lo que reduce el gasto a largo plazo. Este ahorro es especialmente relevante en el caso de edificaciones históricas, donde la restauración suele implicar técnicas especializadas y materiales específicos que elevan los costes. Además, el desarrollo y la aplicación de estas tecnologías fomentan la innovación en el sector de la construcción y la restauración, dinamizando el mercado de materiales avanzados y generando nuevas oportunidades de empleo.

Desde una perspectiva ambiental, los tratamientos destinados a aumentar la durabilidad y resistencia de los materiales pétreos contribuyen a minimizar el impacto medioambiental en el ámbito de la construcción. Al reducir la necesidad de reparaciones frecuentes, se disminuye también el consumo de recursos naturales asociados a la extracción y procesamiento de nuevos materiales. Por otro lado, evitar que las piedras afectadas por el fuego sufran procesos químicos perjudiciales, como la formación de cal viva en rocas carbonatadas, ayuda a prevenir la contaminación por sustancias tóxicas, lo que puede ser especialmente importante en entornos urbanos. Asimismo, estas soluciones favorecen la sostenibilidad en la conservación de monumentos al preservar su estructura y apariencia sin comprometer su integridad ecológica ni su valor histórico.

En definitiva, la aplicación de tratamientos ignífugos y de consolidación en materiales pétreos representa una herramienta clave para abordar de manera integral la conservación del patrimonio arquitectónico, la seguridad estructural y la sostenibilidad ambiental. Su implementación no solo mejora la resistencia de las edificaciones frente a factores externos como el fuego, sino que también contribuye al bienestar social, al ahorro económico y a la reducción del impacto ambiental, consolidando su relevancia en el contexto actual de preservación y sostenibilidad.

ANEXO II: REFLEXIONES ÉTICAS Y SOCIALES

La conservación y protección de las estructuras construidas, especialmente aquellas con un valor histórico y cultural, plantea una serie de reflexiones éticas y sociales relevantes. Desde una perspectiva ética, es fundamental considerar la responsabilidad de preservar el patrimonio arquitectónico y cultural para las futuras generaciones. Las edificaciones históricas no son meros elementos del paisaje urbano, sino símbolos de identidad colectiva que narran la historia de las comunidades. Por ello, las intervenciones realizadas en estos bienes deben respetar su integridad original y garantizar su estabilidad sin alterar su esencia histórica, lo que requiere una actuación profesional ética, transparente y basada en criterios científicos sólidos.

En el plano social, proteger las estructuras frente a amenazas externas como el fuego no solo responde a la preservación del patrimonio cultural, sino también a la necesidad de garantizar la seguridad de las personas que habitan o visitan estos espacios. Las tragedias derivadas de incendios en edificios históricos, como el caso de la Catedral de Notre-Dame, evidencian la vulnerabilidad de estos bienes y el impacto profundo que su deterioro o pérdida tiene en las comunidades. Por lo tanto, es esencial que las políticas y normativas relacionadas con la protección de estructuras tengan en cuenta tanto la conservación de su valor cultural como la protección de la vida humana.

Asimismo, es importante reflexionar sobre la accesibilidad de las tecnologías y tratamientos utilizados en la conservación del patrimonio arquitectónico. La implementación de soluciones avanzadas, como tratamientos ignífugos en materiales pétreos, debería estar alineada con principios de equidad y sostenibilidad. Esto implica garantizar que las intervenciones no solo beneficien a monumentos emblemáticos, sino que también puedan aplicarse en edificaciones más modestas o menos conocidas que forman parte del legado cultural de diferentes comunidades.

Finalmente, en un contexto de cambio climático y creciente preocupación por la sostenibilidad ambiental, surge la necesidad ética de evaluar el impacto ecológico de las intervenciones en las estructuras. La elección de materiales y técnicas que minimicen el impacto ambiental y promuevan la sostenibilidad es una cuestión ética que debe ser prioritaria en cualquier proyecto de conservación. Preservar el patrimonio cultural sin comprometer el equilibrio ecológico del entorno es un desafío que requiere una reflexión profunda sobre la relación entre el ser humano, la cultura y el medio ambiente.

En conclusión, las reflexiones éticas y sociales en torno a la conservación y protección de estructuras históricas nos invitan a considerar la responsabilidad compartida de preservar el legado cultural, garantizar la seguridad humana y actuar de manera sostenible y equitativa en beneficio de las generaciones presentes y futuras.