(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 766 074**

(21) Número de solicitud: 201831200

(51) Int. CI.:

C04B 41/45 (2006.01)
C04B 2/02 (2006.01)
C09K 11/08 (2006.01)

(12) PATENTE DE INVENCIÓN CON EXAMEN B2

(22) Fecha de presentación:

11.12.2018

(43) Fecha de publicación de la solicitud:

11.06.2020

Fecha de concesión:

05.10.2020

(45) Fecha de publicación de la concesión:

13.10.2020

(73) Titular/es:

UNIVERSIDAD PABLO DE OLAVIDE (100.0%)
Ctra. de Utrera, km 1
41013 SEVILLA (Sevilla) ES

(72) Inventor/es:

BECERRA LUNA, Javier;
ZADERENKO PARTIDA, Ana Paula y
ORTIZ CALDERÓN, María Del Pilar

(74) Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

(54) Título: **COMPOSICIÓN PARA LA CONSOLIDACIÓN DE MATERIALES CARBONATADOS, MÉTODO Y USOS**

(57) Resumen:

Composición para la consolidación de materiales carbonatados, método y usos. La presente invención se refiere a una composición que comprende nanopartículas de $Ca(OH)_2$ dopadas con nanopartículas fluorescentes y un método que permite la consolidación de materiales carbonatados, ya sean estos de construcción o decorativos, así como discernir entre las zonas tratadas y no tratadas con el producto y evaluar el grado de penetración del tratamiento consolidante bajo incidencia de iluminación ultravioleta, sin que esto suponga un perjuicio visual para el material consolidado en ausencia de la misma.

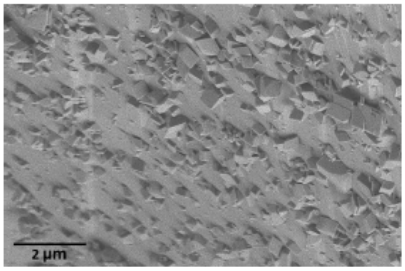

FIG. 7

Aviso: Se puede realizar consulta prevista por el art. 41 LP 24/2015.
Dentro de los seis meses siguientes a la publicación de la concesión en el Boletín Oficial de la Propiedad Industrial cualquier persona podrá oponerse a la concesión. La oposición deberá dirigirse a la OEPM en escrito motivado y previo pago de la tasa correspondiente (art. 43 LP 24/2015).

DESCRIPCIÓN

COMPOSICIÓN PARA LA CONSOLIDACIÓN DE MATERIALES CARBONATADOS, MÉTODO Y USOS

CAMPO DE LA INVENCIÓN

La presente invención pertenece al sector de la restauración de cualquier tipo de construcción realizada en materiales carbonatados (piedra y morteros), concretamente al campo técnico de nuevas composiciones para la consolidación de piedras y otros materiales carbonatados

ANTECEDENTES DE LA INVENCIÓN

Uno de los principales problemas en monumentos, construcciones y sitios arqueológicos es la pérdida de cohesión de los materiales constitutivos, especialmente piedra y morteros, lo que disminuye la resistencia del material y sus formas y volúmenes.

Para evitar dicha alteración y dotar al material de mayor resistencia, los restauradores suelen emplear sustancias consolidantes de diversa naturaleza química, tales como copolímeros, alcoxisilanos, compuestos inorgánicos, entre otros.

Estos tratamientos de restauración deben cumplir ciertos requisitos, destacando su compatibilidad con el material original, su efectividad y su capacidad de ser discernible del original. Sin embargo, los tratamientos que habitualmente se vienen utilizando en el sector suelen adolecer de alguna de estas premisas. Por ejemplo, para el caso de la piedras calizas, los consolidantes basados en silicatos, tales como el tetraetilortosilicato (TEOS) o el etilsilicato, poseen una baja compatibilidad material con las matrices carbonatadas y una baja durabilidad a pesar de su alta penetración [1,2].

Los consolidantes de origen polimérico, tales como las resinas epoxy o las acrílicas, suelen ser incompatibles con el sustrato pétreo, provocando la obstrucción del sistema poroso, generando amarilleo o favoreciendo la aparición de biodeterioro [3–6]. Finalmente, los consolidantes inorgánicos, por ejemplo el agua de cal, poseen una alta compatibilidad y una gran durabilidad, aunque con una baja penetración y efectividad [5–8].

La reducción del tamaño de las partículas de hidróxido de calcio ($Ca(OH)_2$) a tamaño nanométrico, ha permitido mejorar la penetración de este consolidante inorgánico, a la vez que mantiene las ventajas de la cal (compatibilidad y durabilidad) [9,10]. Su efectividad como pre-consolidante ha sido ampliamente demostrada sobre diferentes tipos de soporte, especialmente sobre pintura mural y piedra [1,6,11–13]. Sin embargo, su efectividad, cuando es requerida una consolidación en profundidad, ha resultado ser baja, quedando el tratamiento depositado en la superficie, y generando, por consiguiente, un halo blanquecino [14–16].

Este fenómeno es debido a que las nanopartículas de $Ca(OH)_2$ tienden a migrar a la superficie durante el proceso de evaporación del disolvente [2,17]. Además, se ha llegado a establecer una relación directa entre el grado de penetración del tratamiento y dos factores, el tamaño de poro del material a consolidar y la estabilidad cinética del coloide [18]. El control de la estabilidad cinética del coloide ha permitido corregir el fenómeno de la migración de las nanopartículas en el proceso de evaporación del disolvente.

En este sentido, una de las principales premisas a seguir antes de aplicar cualquier tratamiento de consolidación sobre un bien debe ser evaluar su efectividad, garantizándose que se cumplen los preceptos citados al inicio de este apartado.

Para evaluar la penetración real de los tratamientos, en la actualidad, se requiere de experimentación, toma de muestras y estudios de laboratorio, siendo la microscopía electrónica de barrido con detector de energías dispersivas de rayos X (SEM-EDS) la técnica más común para estudios de tipo estratigráfico [1,7,19,20]. Sin embargo, el principal problema que encontramos para evaluar la penetración de las nanopartículas de $Ca(OH)_2$ en piedras y matrices carbonatadas es el empleo de materiales con una composición química basada en el calcio, imposible de distinguir de las propias nanopartículas.

Para evitar dicho problema, se ha recurrido a diferentes soluciones, tales como tintar los disolventes [21], el empleo del test de fenolftaleína [17,20] o el uso de nanopartículas de diferente composición química como marcador [22]. Sin embargo, estas soluciones no ofrecen una imagen fiel de la penetración del tratamiento. Por ejemplo, el frente del disolvente generalmente es superior al del soluto que transporta.

Por otro lado, el empleo de colorantes asociados al pH de la muestra, es decir, indicadores de pH como la fenolftaleína, sólo pueden ser usados mientras el pH de la muestra se encuentre en el rango de viraje del indicador. En este caso, una vez comienza el proceso de carbonatación (transformación del $Ca(OH)_2$ en $CaCO_3$), el pH básico inicial (debido al $Ca(OH)_2$) tiende a descender hasta alcanzar valores por debajo del punto de viraje (pKa) de la fenolftaleína, perdiendo esta su coloración rosa.

En cuanto al tercer caso referido al uso de nanopartículas de diferente composición química como marcadores, puesto que tanto la composición como el tamaño de estas nanopartículas son diferentes a los del tratamiento, no se puede asumir que tengan un comportamiento similar y, por tanto, no tienen por qué tener la misma penetración en el material.

La presente invención surge de la necesidad de eliminar y/o minimizar estos problemas, poniendo a disposición un producto que permite efectuar un análisis de penetración del tratamiento de manera rápida, sencilla y fiable, sin la necesidad de realizar ensayos de laboratorio con equipos complejos de usar y costosos (como es el caso del SEM-EDS).

Para ello, se ha desarrollado un procedimiento que permite dopar las nanopartículas de $Ca(OH)_2$ con nanopartículas fluorescentes, por ejemplo, puntos cuánticos o quantum dots (QDs). Los QDs se caracterizan por ser nanopartículas de apenas unos nanómetros de tamaño que poseen una alta eficacia luminiscente [23] y que son ampliamente utilizados en otros sectores como nanosensores, productos cosméticos, objetos de nano-óptica, etc. [24,25]. Específicamente, los puntos cuánticos de ZnO, además de su potencial como nanosensores, son estables, no tóxicos y de bajo coste [24,26]. Además, se conocen las excelentes propiedades luminiscentes de puntos cuánticos embebidos en matrices como la sílice [27].

Las nanopartículas fluorescentes, y más concretamente los QDs, permiten crear un tratamiento que es fácilmente evaluable, siendo necesario tan sólo iluminar con luz ultravioleta (UV) una sección transversal del material tratado para determinar la penetración real del mismo. Asimismo, permiten hacer discernibles los tratamientos de consolidación mediante fluorescencia.

Se conocen composiciones que comprenden $Ca(OH)_2$ dopado con nanopartículas de ZnO y TiO_2, sin embargo, sólo son empleadas para la protección antifúngica de monumentos de piedra caliza [28].

En resumen, se puede concluir que la principal problemática que nos encontramos con los consolidantes actuales, y específicamente con las nanopartículas de $Ca(OH)_2$ son:

- Los tratamientos actualmente utilizados para la consolidación de los materiales carbonatados no cumplen con todos los requisitos que deben exigirse a los tratamientos de restauración, especialmente con respecto a su compatibilidad, efectividad y capacidad de ser discernibles.
- Las nanopartículas de $Ca(OH)_2$ son el tratamiento más compatible con los materiales de naturaleza carbonatada. Poseen una eficacia demostrada para la pre-consolidación en superficie, sin embargo, dicha efectividad es baja cuando se requiere una consolidación en profundidad.
- Evaluar la efectividad de un tratamiento de restauración conlleva la realización de ensayos de laboratorio y el empleo de equipos complejos y costosos, lo que provoca que en numerosas ocasiones se omitan dichas pruebas, aplicando tratamientos sin una garantía de ser eficaces.
- La evaluación de la penetración de un coloide mediante la tinción del disolvente, o el empleo de marcadores a base de otras nanopartículas independientes adicionadas al coloide inicial, no garantizan la evaluación de la penetración real del tratamiento.
- Los tratamientos de consolidación no son discernibles, sin que se pueda hacer distinción entre las zonas tratadas y no tratadas.

DESCRIPCIÓN DE LA INVENCIÓN

La presente invención describe una composición y un método que permite la consolidación de materiales carbonatados, ya sean estos de construcción o decorativos, así como discernir entre las zonas tratadas y no tratadas con el producto y evaluar el grado de penetración del tratamiento consolidante.

Cabe destacar que en la presente invención se entiende por consolidación el procedimiento mediante el cual se aumenta el grado de cohesión de un material, reforzando y endureciendo partes de este material que hubiesen sufrido alguna clase de deterioro que produjese un aumento de la porosidad, fisuras o grietas, en definitiva, falta de cohesión del material.

En un primer aspecto, la invención se refiere a una composición para la consolidación de materiales carbonatados que comprende nanopartículas de $Ca(OH)_2$ dopadas con nanopartículas fluorescentes. Adicionalmente, esta composición permite analizar *in situ* el grado de penetración del consolidante en dicho material, así como hacer el tratamiento discernible, gracias al dopado de las nanopartículas de $Ca(OH)_2$ con nanopartículas fluorescente, por ejemplo, puntos cuánticos.

Otro aspecto de la presente invención es que las nanopartículas fluorescentes comprenden al menos un elemento del grupo VI del sistema periódico, como por ejemplo oxígeno, azufre, selenio o telurio, en combinación con al menos un elemento de transición, como por ejemplo zinc o cadmio.

Este tratamiento consolidante cumple con los preceptos exigibles a un producto de conservación (compatibilidad, efectividad y durabilidad), dotándolo asimismo de discernibilidad gracias a la fluorescencia de los puntos cuánticos en presencia de luz ultravioleta. De este modo, se evitan las carencias detectadas en el estado del arte, facilitando la labor de estudio de la aplicabilidad y efectividad del consolidante en distintos materiales, sin requerir de ensayos de laboratorio ni del empleo de equipos complejos y costosos en tiempo y dinero.

Este es un aspecto relevante de la presente invención, ya que la principal novedad, frente al estado de la técnica, es que las nanopartículas fluorescentes permiten evaluar la penetrabilidad del tratamiento consolidante, ya que dichas partículas están unidas a la superficie de las partículas del propio consolidante (nanopartículas de $Ca(OH)_2$) y, por este motivo, viajan con él, ofreciendo un registro veraz y fiable del grado de penetración.

Otro aspecto de la presente invención es que la composición puede comprender adicionalmente alcoxisilanos. El dopaje con las nanopartículas fluorescentes no solo

no interfiere en el proceso de consolidación, sino que lo hace más efectivo gracias al empleo, en pequeña cantidad, de un alcoxisilano como agente estabilizante de los puntos cuánticos. Ejemplos de alcoxisilanos empleados en la presente invención son los siguientes: tetraetilortosilicato (TEOS), (3-aminopropil)trietoxisilano (APTES) y/o (3-aminopropil)trimetoxisilano (APTMS).

Otro aspecto de la presente invención es que se proporciona un método de consolidación de materiales carbonatados que comprende la aplicación de la composición de nanopartículas de $Ca(OH)_2$ dopadas con nanopartículas fluorescentes mediante impregnación del material carbonatado desde la superficie mediante brocha, inyección o pulverización, o mediante inmersión total o parcial del mismo.

Otro aspecto de la presente invención es que el método de consolidación puede comprender una etapa adicional para la determinación del grado de penetración mediante iluminación UV del material carbonatado. Para analizar la penetración *in situ* del tratamiento basta con tomar una esquirla de la zona tratada y analizar la sección transversalmente bajo iluminación UV con una longitud de onda en consonancia con el espectro de emisión de la nanopartícula fluorescente utilizada.

La principal ventaja que aporta la presente invención frente a los métodos habituales de consolidación es que, además de consolidar el material, permite determinar el grado de penetración del tratamiento consolidante y, por ende, su efectividad si una consolidación en profundidad es requerida.

Otro aspecto de la presente invención es que el método de consolidación puede comprender una fase adicional para determinar las zonas tratadas de aquellas en las que no ha sido aplicado el tratamiento consolidante, haciendo discernibles las zonas tratadas mediante la fluorescencia de las nanopartículas fluorescentes bajo incidencia de iluminación UV, sin que esto suponga un perjuicio visual para el material consolidado en ausencia de luz UV.

Este aspecto es de extrema importancia para los bienes del patrimonio histórico, por lo que la presente invención es de suma importancia en el campo de la restauración de edificios y otros objetos de valor patrimonial, según su naturaleza química.

Otro aspecto de la presente invención es el uso de la composición para la consolidación de materiales carbonatados.

Otro aspecto de la invención es el uso de la composición para para determinar el grado de penetración de la composición en el material carbonatado.

Un último aspecto de la presente invención es el uso de la composición para hacer visualmente discernible las zonas tratadas con la composición de las que no lo han sido.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

Figura 1. Muestra la imagen SEM de la composición de nanopartículas de $Ca(OH)_2$ dopadas con los puntos cuánticos de ZnO (A) y espectro EDS de la muestra (B).

Figura 2. Muestra la imagen SEM de las nanopartículas de $Ca(OH)_2$ dopadas con los puntos cuánticos de ZnO tras 2 días de secado (A) y mapeado elemental de calcio (B) y zinc (C) realizado con EDS.

Figura 3. Espectro infrarrojo de las nanopartículas de $Ca(OH)_2$ dopadas con puntos cuánticos de ZnO.

Figura 4. Espectro de fluorescencia de los puntos cuánticos de ZnO (A) e imagen de la fluorescencia emitida bajo iluminación ultravioleta (B).

Figura 5. Muestra una imagen de la superficie de las piedras calizas sin tratar (A), tratada con $Ca(OH)_2$ (B) y tras la aplicación de la composición de nanopartículas de $Ca(OH)_2$ dopadas con los puntos cuánticos de ZnO (C). Magnificación de la imagen a 40x obtenida por lupa electrónica.

Figura 6. Muestra una imagen bajo iluminación UV del corte transversal de una muestra de piedra caliza sin tratar (A), tratada con $Ca(OH)_2$ (B) y tras la aplicación de la composición de nanopartículas de $Ca(OH)_2$ dopadas con puntos cuánticos de ZnO (C) tras 20 días de secado.

Figura 7. Muestra la imagen SEM de la muestra tratada con una composición de nanopartículas de $Ca(OH)_2$ dopadas por puntos cuánticos de ZnO.

DESCRIPCIÓN DE MODOS DE REALIZACIÓN

Habiendo descrito la presente invención, ésta se ilustra adicionalmente mediante los siguientes ejemplos.

Ejemplo 1. Obtención de una composición de nanopartículas de hidróxido de calcio dopadas con nanopartículas fluorescentes de óxido de zinc

En el presente ejemplo se describe el dopaje de nanopartículas de hidróxido de calcio con puntos cuánticos de óxido de zinc. A una disolución de acetato de zinc en metanol (25 mL, 0,1 M) se le adicionó una disolución de hidróxido de potasio en metanol (10 mL, 2,5 M) bajo agitación magnética. Ininterrumpidamente, se adicionó una dispersión de nanopartículas de $Ca(OH)_2$ en isopropanol (25 mL a 5 g/L de concentración) y se mantiene en agitación durante 1 hora. Tras corroborar la formación de los puntos cuánticos bajo iluminación ultravioleta, se adicionó 250 µL de APTMS y 500 µL de agua MilliQ. Tras la reacción, el pellet de las nanopartículas dopadas con puntos cuánticos se recuperó por centrifugación (5000 rpm, 10 min) y fue resuspendido en 25 mL de isopropanol para proceder a su almacenaje.

Esta composición ha sido caracterizada por microscopía electrónica equipada con espectroscopía de energía dispersiva de rayos X (SEM-EDS), Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR) y espectroscopía de fluorescencia.

Tal y como se aprecia en la Figura 1A, las nanopartículas de $Ca(OH)_2$ se caracterizan por ser nanoplatos hexagonales de un tamaño medio de 100 nm. Los puntos cuánticos de ZnO son las pequeñas esferas de en torno a 8 nm distribuidas de manera heterogénea sobre la superficie de las nanopartículas de $Ca(OH)_2$. La presencia de Zn fue corroborada mediante análisis EDS, pudiéndose observar también los picos pertenecientes al Si, base del producto utilizado para la estabilización de los QDs (Figura 1B). Tras dos días de secado, se pudo observar la formación de los cristales de calcita (Figura 2A), cuyo tamaño se sitúa entre 0,5 y 1 µm. El mapa de análisis elemental (Figura 2B-C) permite observar que los puntos cuánticos se distribuyen en torno a estos cristales sin que su presencia haya interferido en el proceso de carbonatación.

En el espectro infrarrojo del nanocompuesto (Figura 3) tras 10 días de secado, se observan por FTIR las bandas vibracionales características del carbonato cálcico (1456 cm^{-1}) y 712 cm^{-1}) [29] y la calcita (876 cm^{-1})[30]. Asimismo, a 3643 cm^{-1} es apreciable la banda vibracional correspondiente al enlace O-H presente en el $Ca(OH)_2$, lo que indica que el proceso de carbonatación aún no ha concluido. Finalmente, las bandas vibracionales entre 450-600 cm^{-1} han sido identificadas como enlaces Zn-O y las situadas a 890 cm^{-1} y 1000 cm^{-1} como los enlaces Si-OH y Si-O, respectivamente.
El espectro de emisión de fluorescencia de los puntos cuánticos (Figura 4A) en una suspensión en metanol muestra múltiples bandas en el visible, destacando los picos a 483 y 525 nm. En la Figura 4B puede observarse la fluorescencia del coloide descrito.

Ejemplo 2. Aplicación del método de consolidación de materiales carbonatados de la presente invención y determinación del grado de penetración

El método de consolidación se ensayó sobre unas muestras de piedra caliza procedentes de la cantera situada en el término municipal de El Puerto de Santa María (Cádiz) y que ha sido utilizada en edificios históricos relevantes del sur de España, tales como la catedral y el ayuntamiento de Sevilla. Esta caliza se caracteriza por ser una bio-calcarenita compuesta principalmente por calcita y granos de sílice, cuyo diámetro de poro es de entre 10 y 100 µm [31]. Su porosidad abierta se calculó conforme la norma UNE-EN 13755 en un 14%, mientras que su coeficiente de absorción por capilaridad calculado según la norma UNE-EN 1925 fue de 179 $g/m^2.s^{0,5}$.

Para el ensayo se utilizaron probetas de un tamaño de 2,5x2,5x2,5 cm, realizándose cada ensayo por triplicado. Asimismo, a modo comparativo, se aplicó una composición de la presente invención, nanopartículas de $Ca(OH)_2$ dopadas con puntos cuánticos de ZnO ($Ca(OH)_2$/ZnO) y otra que sólo contenía nanopartículas de $Ca(OH)_2$.

La concentración utilizada fue de 2,5 g/L de nanopartículas de $Ca(OH)_2$ en isopropanol, realizándose cuatro aplicaciones a brocha de 0,94 mL de producto cada una. Las probetas se dejaron secar a temperatura ambiente (24ºC±2) durante 20 días.

Las muestras se analizaron mediante fotografía con iluminación UV (λ=254 nm) y visible, lupa electrónica, colorimetría, microscopía electrónica de barrido equipada con

espectroscopía de energía dispersiva de rayos X (SEM-EDS) y test de pelado o *peeling test*.

La aplicación de ambos tratamientos consolidantes implicaron un incremento total de color (ΔE*) calculado según la fórmula descrita en Becerra et al. [32] de en torno a 2, siendo inferior al permitido para tratamientos de conservación (<5). La Figura 5 muestra que, efectivamente, no se aprecia cambio alguno en la superficie del material tratado. Tampoco se observan agregados de nanopartículas en las imágenes obtenidas mediante lupa electrónica (imágenes insertas).

El porcentaje de consolidación superficial alcanzado con respecto a las probetas no tratadas fue del 71% para el tratamiento de $Ca(OH)_2$ y del 95% para el de $Ca(OH)_2$/ZnO. En este sentido, se puede apreciar un aumento de la efectividad del tratamiento de un 24%. La presencia de los puntos cuánticos de ZnO permitió analizar la profundidad alcanzada por el tratamiento en un corte de la sección transversal de la muestra (Figura 6C), alcanzándose una penetración de un centímetro.

La Figura 7 muestra la formación de los cristales de calcita en el interior de la matriz rocosa.

BIBLIOGRAFÍA

[1] L. Dei, B. Salvadori, Nanotechnology in cultural heritage conservation: nanometric slaked lime saves architectonic and artistic surfaces from decay, J. Cult. Herit. 7 (2006) 110–115. doi:10.1016/j.culher.2006.02.001.

[2] G. Borsoi, B. Lubelli, R. van Hees, R. Veiga, A.S. Silva, Understanding the transport of nanolime consolidants within Maastricht limestone, J. Cult. Herit. 18 (2016) 242–249. doi:10.1016/j.culher.2015.07.014.

[3] M. Favaro, R. Mendichi, F. Ossola, U. Russo, S. Simon, P. Tomasin, P.A. Vigato, Evaluation of polymers for conservation treatments of outdoor exposed stone monuments. Part I: Photo-oxidative weathering, Polym. Degrad. Stab. 91 (2006) 3083–3096. doi:10.1016/j.polymdegradstab.2006.08.012.

[4] S. Vicini, S. Margutti, G. Moggi, E. Pedemonte, In situ copolymerisation of ethylmethacrylate and methylacrylate for the restoration of stone artefacts, J. Cult. Herit. 2 (2001) 143–147. doi:10.1016/S1296-2074(01)01114-1.

[5] E. Sassoni, S. Naidu, G.W. Scherer, The use of hydroxyapatite as a new inorganic consolidant for damaged carbonate stones, J. Cult. Herit. 12 (2011) 346–355. doi:10.1016/j.culher.2011.02.005.

[6] P. Baglioni, D. Chelazzi, R. Giorgi, E. Carretti, N. Toccafondi, Y. Jaidar, Commercial Ca(OH)2 nanoparticles for the consolidation of immovable works of art, Appl. Phys. A Mater. Sci. Process. 114 (2014) 723–732. doi:10.1007/s00339-013-7942-6.

[7] V. Daniele, G. Taglieri, R. Quaresima, The nanolimes in Cultural Heritage conservation: Characterisation and analysis of the carbonatation process, J. Cult. Herit. 9 (2008) 294–301. doi:10.1016/j.culher.2007.10.007.

[8] R. Giorgi, D. Chelazzi, P. Baglioni, Nanoparticles of calcium hydroxide for wood conservation. The deacidification of the Vasa warship, Langmuir. 21 (2005) 10743–10748. doi:10.1021/la0506731.

[9] D. Chelazzi, G. Poggi, Y. Jaidar, N. Toccafondi, R. Giorgi, P. Baglioni, Hydroxide nanoparticles for cultural heritage: Consolidation and protection of wall paintings and carbonate materials, J. Colloid Interface Sci. 392 (2013) 42–49. doi:10.1016/j.jcis.2012.09.069.

[10] R. Giorgi, L. Dei, P. Baglioni, A New Method for Consolidating Wall Paintings Based on Dispersions of Lime in Alcohol, Stud. Conserv. 45 (2000) 154–161. doi:10.1179/sic.2000.45.3.154.

[11] I. Natali, M.L. Saladino, F. Andriulo, D. Chillura Martino, E. Caponetti, E. Carretti, L. Dei, Consolidation and protection by nanolime: Recent advances for the conservation of the graffiti, Carceri dello Steri Palermo and of the 18th century lunettes, SS. Giuda e Simone Cloister, Corniola (Empoli), J. Cult. Herit. 15 (2014) 151–158. doi:10.1016/j.culher.2013.03.002.

[12] G. Taglieri, V. Daniele, G. Rosatelli, S. Sfarra, M.C. Mascolo, C. Mondelli, Eco-compatible protective treatments on an Italian historic mortar (XIV century), J. Cult. Herit. 25 (2017) 135–141. doi:10.1016/J.CULHER.2016.12.008.

[13] C. Rodriguez-Navarro, A. Suzuki, E. Ruiz-Agudo, Alcohol Dispersions of Calcium Hydroxide Nanoparticles for Stone Conservation, Langmuir. 29 (2013) 11457–11470. doi:10.1021/la4017728.

[14] D. Costa, J.D. Rodrigues, Consolidation of a porous limestone with nanolime, 12th Int. Congr. Deterior. Conserv. Stone. (2013).

[15] G. Taglieri, J. Otero, V. Daniele, G. Gioia, L. Macera, V. Starinieri, A.E. Charola, The biocalcarenite stone of Agrigento (Italy): Preliminary investigations of compatible nanolime treatments, J. Cult. Herit. 30 (2018) 92–99. doi:10.1016/J.CULHER.2017.11.003.

[16] G. Borsoi, M. Tavares, R. Veiga, A.S. Silva, Microstructural Characterization of Consolidant Products for Historical Renders: An Innovative Nanostructured Lime Dispersion and a More Traditional Ethyl Silicate Limewater Solution, Microsc. Microanal. 18 (2012) 1181–1189. doi:10.1017/S1431927612001341.

[17] G. B, R.H. Van, B. L, R. V, A.S. S, Nanolime deposition in Maastricht limestone : back-migration or accumulation at the absorption surface?, in: EMABM 2015 Proc. 15th Euroseminar Microsc. Appl. to Build. Mater. Delft, Netherlands, 17-19 June 2015, Delft University of Technology, Delft, 2015: pp. 77–86.

[18] G. Borsoi, B. Lubelli, R. van Hees, R. Veiga, A. Santos Silva, Evaluation of the effectiveness and compatibility of nanolime consolidants with improved properties, Constr. Build. Mater. 142 (2017) 385–394. doi:10.1016/j.conbuildmat.2017.03.097.

[19] M. Ambrosi, L. Dei, R. Giorgi, C. Neto, P. Baglioni, Stable dispersions of Ca(OH)2 in aliphatic alcohols : properties and application in cultural heritage conservation, Prog. Colloid Polym. Sci. 118 (2001) 68–72. doi:10.1007/3-540-45725-9_15.

[20] G. Borsoi, B. Lubelli, R. van Hees, R. Veiga, A.S. Silva, Optimization of nanolime solvent for the consolidation of coarse porous limestone, Appl. Phys. A. 122 (2016) 846. doi:10.1007/s00339-016-0382-3.

[21] K. Zoghlami, Las areniscas miocénicas de la formación Fortuna utilizadas en la construcción del acueducto romano de Zaghouan-Cartago. Caracterización petrofisica, alterabilidad y ensayos de control de idoneidad de tratamientos de restauración, Universitat Autònoma de Barcelona, 2003.

[22] A. Macchia, O. Bettucci, E. Gravagna, D. Ferro, R. Albini, B. Mazzei, L. Campanella, Calcium hydroxide nanoparticles and hypogeum environment: Test to understand the best way of application, J. Nanomater. 2014 (2014). doi:10.1155/2014/167540.

[23] D. Millers, L. Grigorjeva, W. Łojkowski, T. Strachowski, Luminescence of ZnO nanopowders, Radiat. Meas. 38 (2004) 589–591. doi:10.1016/J.RADMEAS.2004.05.001.

[24] K. Matsuyama, Y. ki Maeda, T. Matsuda, T. Okuyama, H. Muto, Formation of poly(methyl methacrylate)-ZnO nanoparticle quantum dot composites by dispersion polymerization in supercritical CO2, J. Supercrit. Fluids. 103 (2015) 83–89. doi:10.1016/j.supflu.2015.04.025.

[25] Y. Zhang, T.R. Nayak, H. Hong, W. Cai, Biomedical applications of zinc oxide nanomaterials., Curr. Mol. Med. 13 (2013) 1633–45. http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/24206130 (accessed July 15, 2018).

[26] M.K. Patra, M. Manoth, V.K. Singh, G. Siddaramana Gowd, V.S. Choudhry, S.R. Vadera, N. Kumar, Synthesis of stable dispersion of ZnO quantum dots in aqueous medium showing visible emission from bluish green to yellow, J. Lumin. 129 (2009) 320–324. doi:10.1016/j.jlumin.2008.10.014.

[27] Sharma, Prashant K., et al. Luminescence studies and formation mechanism of symmetrically dispersed ZnO quantum dots embedded in SiO_2 matrix. Journal of Luminescence (2009) vol. 129, no 6, p. 605-610.

[28] Gómez-Ortiz, Nikte, et al. Antifungal coatings based on Ca $(OH)_2$ mixed with ZnO/TiO2 nanomaterials for protection of limestone monuments. ACS applied materials & interfaces (2013), vol. 5, no 5, p. 1556-1565.

[29] M. Licchelli, M. Malagodi, M. Weththimuni, C. Zanchi, Nanoparticles for conservation of bio-calcarenite stone, Appl. Phys. A Mater. Sci. Process. 114 (2014) 673–683. doi:10.1007/s00339-013-7973-z.

[30] M. Hariharan, N. Varghese, A.B. Cherian, P. V Sreenivasan, J. Paul, A. Benny Cherian, P. V Sreenivasan, J. Paul, A.K. Antony, Synthesis and Characterisation of CaCO3 (Calcite) Nano Particles from Cockle Shells Using Chitosan as Precursor, Int. J. Sci. Res. Publ. 4 (2014) 1–5. www.ijsrp.org.

[31] M.A. Guerrero, Diagnóstico del estado de alteración de la piedra del Palacio Consistorial de Sevilla. Causas y mecanismos, Universidad de Sevilla (Spain), 1990.

[32] J. Becerra, A.P. Zaderenko, M.J. Sayagués, R. Ortiz, P. Ortiz, Synergy achieved in silver-TiO2 nanocomposites for the inhibition of biofouling on limestone, Build. Environ. 141 (2018) 80–90. doi:10.1016/j.buildenv.2018.05.020.

REIVINDICACIONES

1. Composición para la consolidación de materiales carbonatados, caracterizada porque comprende nanopartículas de $Ca(OH)_2$ dopadas con nanopartículas fluorescentes.
2. Composición de acuerdo con la reivindicación 1, donde las nanopartículas fluorescentes son puntos cuánticos que comprenden al menos un elemento del grupo VI del sistema periódico en combinación con al menos un elemento de transición.
3. Composición de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 2, caracterizada porque además comprende un agente estabilizante que es un alcoxisilano.
4. Composición de acuerdo con la reivindicación 3, caracterizada porque el alcoxisilano se selecciona del grupo que comprende tetraetilortosilicato (TEOS), (3-aminopropil)trietoxisilano (APTES) y/o (3-aminopropil)trimetoxisilano (APTMS).
5. Método de consolidación de materiales carbonatados, caracterizado porque comprende la aplicación de la composición de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 4 mediante impregnación del material carbonatado desde la superficie mediante brocha, inyección o pulverización, o mediante inmersión total o parcial del mismo.
6. Método de consolidación de materiales carbonatados de acuerdo con la reivindicación 5, caracterizado porque puede comprender una etapa adicional para discernir entre las zonas tratadas y no tratadas mediante iluminación UV del material carbonatado.
7. Método de consolidación de materiales carbonatados de acuerdo con la reivindicación 5 o 6, caracterizado porque puede comprender una etapa adicional para la determinación del grado de penetración mediante iluminación UV del material carbonatado.
8. Uso de la composición de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 4, para la consolidación de materiales carbonatados.
9. Uso de la composición de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 4, para determinar el grado de penetración de la composición en el material carbonatado.
10. Uso de la composición de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 4, para discernir entre las zonas tratadas y no tratadas con la composición consolidante.

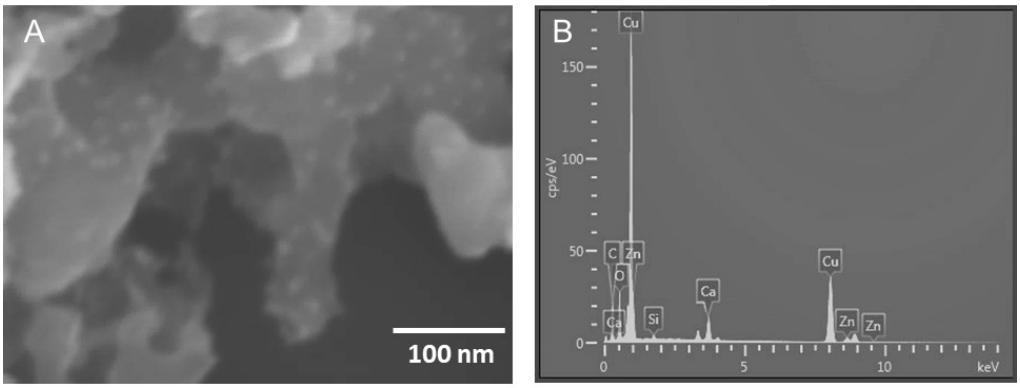

FIG. 1

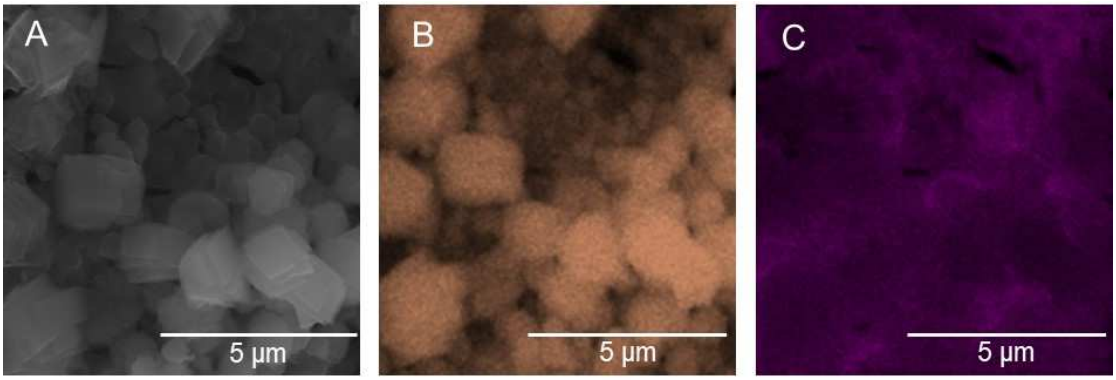

FIG. 2

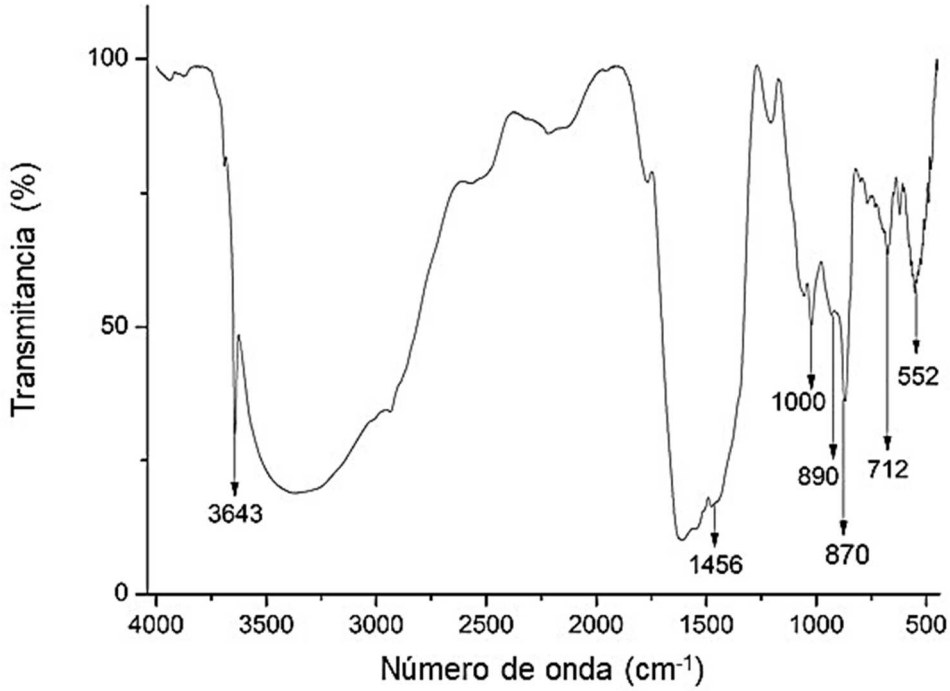

FIG. 3

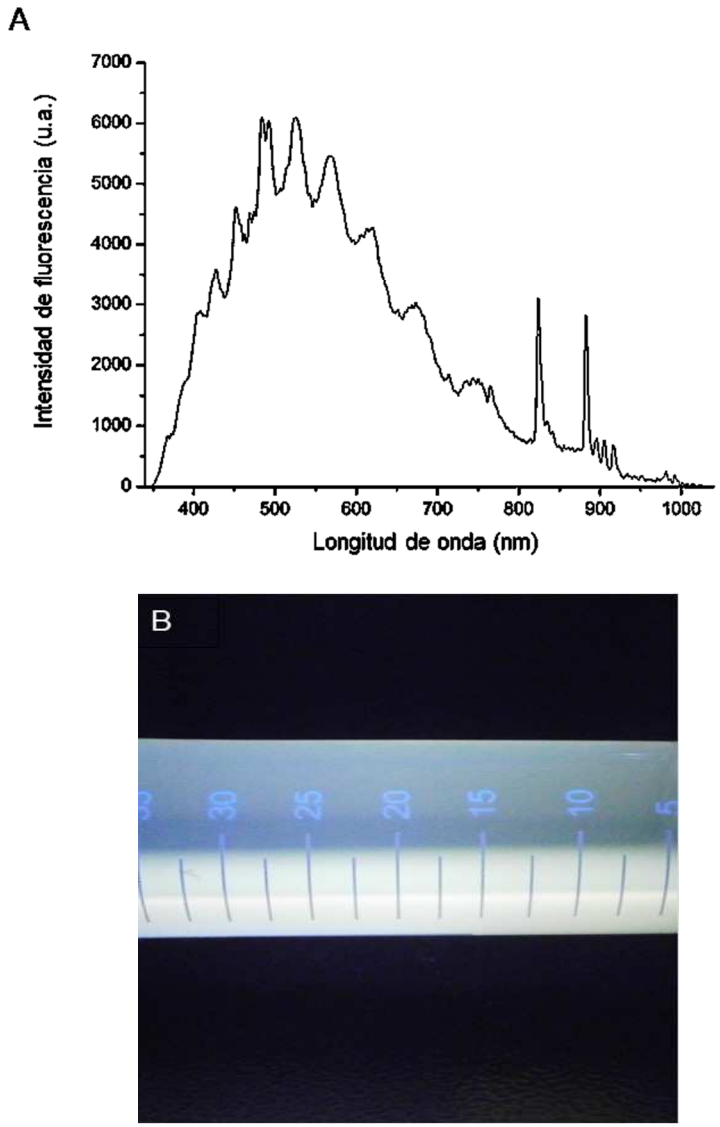
A
Intensidad de fluorescencia (u.a.)
7000
6000
5000
4000
3000
2000
1000
0
400
500
600
700
800
900
1000
Longitud de onda (nm)
B
30
25
20
15
10
5

FIG. 4

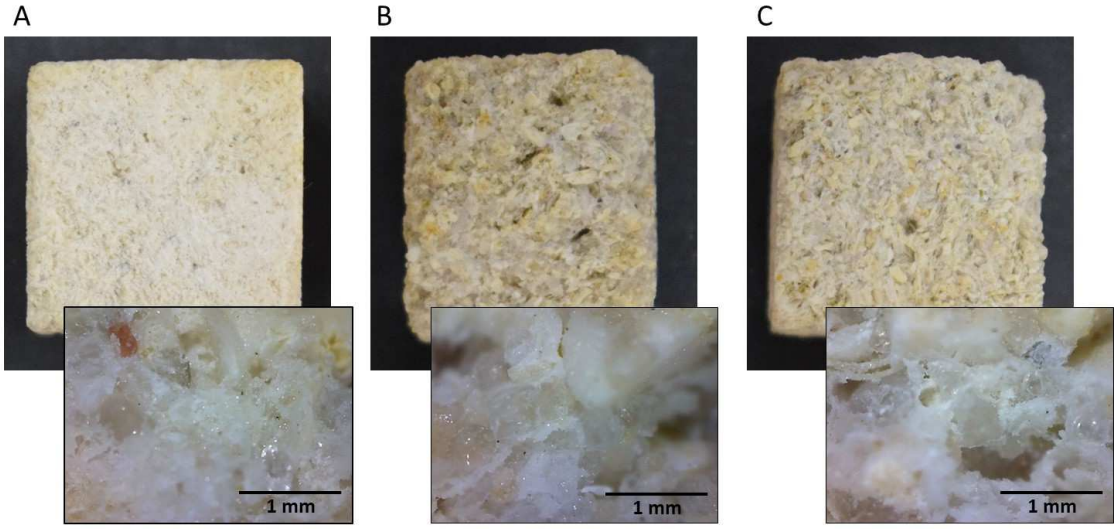
A
B
C
1 mm
1 mm
1 mm

FIG. 5

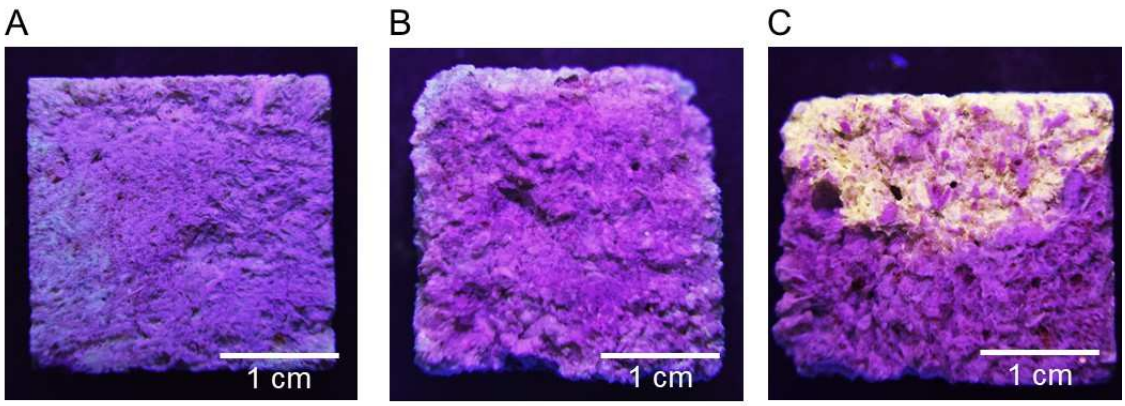

FIG. 6

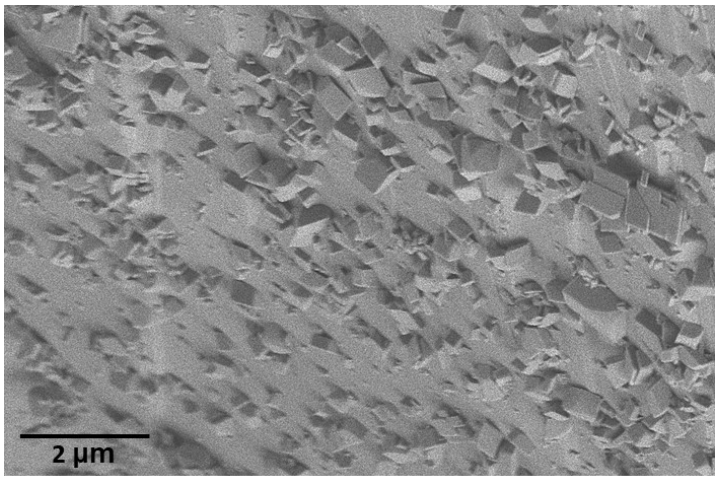

FIG. 7