

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 784 876**

21 Número de solicitud: 201930277

51 Int. Cl.:

C08K 3/04 (2006.01)

12

PATENTE DE INVENCION CON EXAMEN

B2

22 Fecha de presentación:

26.03.2019

43 Fecha de publicación de la solicitud:

01.10.2020

Fecha de modificación de las reivindicaciones:

14.12.2020

Fecha de concesión:

19.05.2021

45 Fecha de publicación de la concesión:

26.05.2021

73 Titular/es:

**CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES
CIENTIFICAS (50.0%)**

C/ SERRANO 117

28006 MADRID (Madrid) ES y

UNIVERSIDAD DE LEÓN (50.0%)

72 Inventor/es:

**GONZÁLEZ DOMÍNGUEZ, José Miguel y
FERNÁNDEZ RAGA, María**

74 Agente/Representante:

PONS ARIÑO, Ángel

54 Título: **Procedimiento de protección de un objeto o una superficie ornamental de origen rocoso, expuesto a la intemperie**

57 Resumen:

Procedimiento de protección de un objeto o una superficie ornamental de origen rocoso, expuesto a la intemperie. La presente invención se refiere a un procedimiento de protección de un objeto o superficie ornamental de origen rocoso, expuesto a la intemperie; particularmente un procedimiento para protección de bienes de interés para el patrimonio histórico y cultural. Se enmarca, por tanto, dentro del sector de la ciencia de los materiales, y más concretamente dentro de recubrimientos para protección contra desgaste y erosión de objetos o superficies de origen rocoso.

ES 2 784 876 B2

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

Procedimiento de protección de un objeto o una superficie ornamental de origen rocoso, expuesto a la intemperie

5

La presente invención se refiere a un procedimiento de protección de un objeto o superficie ornamental de origen rocoso, expuesto a la intemperie, particularmente un procedimiento para proteger bienes de interés para el patrimonio histórico y cultural. Se enmarca, por tanto, dentro del sector de la ciencia de los materiales, y más concretamente dentro de recubrimientos para protección contra desgaste y erosión de objetos o superficies de origen rocoso.

10

ANTECEDENTES DE LA INVENCIÓN

15 La gran mayoría de los monumentos arqueológicos que constituyen patrimonio histórico y cultural están expuestos a la intemperie, sometidos por lo tanto a distintas condiciones medioambientales que pueden ocasionar erosión hídrica en sus estructuras. Combatir este desgaste y deterioro supone constantes inversiones económicas por parte de los responsables de su conservación aplicando tratamientos con frecuencia, ya que hasta

20 el momento no existe un producto que ofrezca una protección a más largo plazo y que además no alteren la estética y funcionalidad de dicho patrimonio.

Este deterioro es más patente si cabe en rocas carbonatadas, que resultan muy frecuentes en los monumentos pero altamente vulnerables a la erosión. A lo largo de los

25 últimos años se han probado materiales muy diversos para proteger la caliza y dolomías, pero todos han resultado insatisfactorios [Moropoulou A, Kouloumbi N, Haralampopoulos G, Konstanti A, Michailidis P (2003) Criteria and methodology for the evaluation of conservation interventions on treated porous stone susceptible to salt decay. *Prog. Org. Coat.* 48, 259–270]. Recientemente se han utilizado recubrimientos con distintos productos sintéticos orgánicos como polímeros acrílicos o fluorados, sin embargo, éstos han sido descartados porque ocasionan cambios del color de la roca

30 [La Russa MF, Barone G, Belfiore GM, Mazzoleni P, Pezzino A (2011) Application of protective products to 'Noto' calcarenite (south-eastern Sicily): a case study for the conservation of stone materials. *Environ. Earth Sci.* 62, 1263–1272.] o no han dado

35 logrado la efectividad necesaria [Alessandrini G, Aglietto M, Castelvetro V, Ciardelli F,

Peruzzi R, Toniolo L (2000) Comparative evaluation of fluorinated and unfluorinated acrylic copolymers as water-repellent coating materials for stone. *J. Appl. Polym. Sci.* 76, 962–977.]. Otros tratamientos de protección que han sido utilizados son los desalinizadores, que usan pulpa de papel o arcillas absorbentes impregnadas en agua desionizada para limpiar superficialmente las altamente perjudiciales sales de las fachadas [Alemany E, Aranguren L (2003) Criterios de Intervención en Materiales Pétreos. *Bienes Cult. Inst. Patrim. Histórico Esp.* 2, 20.], pero esta alternativa no ha solucionado definitivamente el problema. En ocasiones, se ha llegado a la utilización de cloruro de bario u otros compuestos similares para transformar las sales solubles en insolubles, pero se desaconsejan estos métodos por facilitar la formación de productos secundarios [La Russa MF, Barone G, Belfiore GM, Mazzoleni P, Pezzino A (2011) Application of protective products to ‘Noto’ calcarenite (south-eastern Sicily): a case study for the conservation of stone materials. *Environ. Earth Sci.* 62, 1263–1272.].

Actualmente, una gran mayoría de trabajos de restauración de rocas calizas ornamentales se llevan a cabo aplicando una serie de tratamientos que incluyen un primer tratamiento de limpieza con productos químicos, microabrasión o ablación láser, posterior aplicación de hidrofugante y, por último, aplicación de un producto consolidante. Estos tratamientos, que conllevan altos costes en su aplicación, tienen una vigencia de protección de únicamente cinco años y no proporcionan un cubrimiento homogéneo a lo largo de la roca. Además, implican un desgaste de la roca ornamental ya que conlleva pequeños arranques de material y abrasión superficial de la piedra durante su aplicación y, en algunos casos, variación cromática.

Los derivados de grafeno, como el óxido de grafeno, han llamado la atención recientemente en el ámbito de los recubrimientos protectores por su participación en la inhibición de la corrosión en metales [Nine M. J., Cole M. A., Tran D. N. H., Losic D. Graphene: a multipurpose material for protective coatings. *J. Mater. Chem. A*, 3, 12580-12602 (2015)], llegándose a alcanzar inhibiciones de entre el 94% y el 97% en metales como el cobre, con distintos recubrimientos derivados del grafeno. Incluso, se ha demostrado que el grafeno tiene un efecto muchísimo mayor a los polímeros tradicionales (usados con el mismo fin) como protector de la corrosión metálica inducida por microorganismos [Krishnamurthy A., Gadhamshetty V., Mukherjee R., Natarajan B., Eksik O., Shojaee S. A., Lucca D. A., Ren W., Cheng H. M., Koratkar N. Superiority of Graphene over Polymer Coatings for Prevention of Microbially Induced Corrosion. *Sci.*

Rep., 5, 1358 (2015).].

Sin embargo, el grafeno al que se refieren la mayor parte de los estudios científicos se sintetiza por deposición desde fase vapor, que es un método costoso y delicado, y que además requiere una instrumentación farragosa, inviable para aplicación en exteriores
5 o como parte de un producto / sistema para realizar recubrimientos a gran escala (CN106317976A). Y en cualquier caso, en estos trabajos, sólo se habría aplicado a metales, no a material pétreo.

Por otro lado, el óxido de grafeno, material mucho más asequible y con facilidad para ser trabajado a mayor escala, se ha incorporado a pinturas comerciales que contienen
10 polímeros acrílicos; como aditivo que potencie el efecto protector de las mismas. (CN106866074A). Sin embargo, dichas pinturas alterarían la estética y la funcionalidad de los bienes ornamentales del patrimonio histórico y cultural expuestos a la intemperie y sometidos a inclemencias climatológicas. El uso de polímeros perturba notablemente las características de transparencia y ausencia de brillo de las superficies donde se
15 aplican. Por ejemplo, el material compuesto formado por óxido de grafeno y polidimetilsiloxano (PDMS) aporta propiedades anticorrosivas, mejora las propiedades mecánicas, de conductividad térmica, y de resistencia a la erosión a la superficies sobre las que se aplica [Tang J, Yao W, Li W, Xu J, Jin L, JZhang J, Xu Z (2018) Study on a novel composite coating based on PDMS doped with modified graphene oxide. J. Coat.
20 Technol. Res. 15, 375–383], pero supone un cambio físico enorme en coloración, brillo y tacto de la superficie sobre la que se aplica.

Por tanto, es necesario desarrollar nuevos procedimientos de protección de bienes de interés para el patrimonio histórico y cultural, expuestos a la intemperie.

DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

25 La presente invención se refiere a un procedimiento de protección de un objeto o una superficie ornamental de origen rocoso, expuesto a la intemperie. El objeto de la presente invención es proteger mediante la formación de un recubrimiento protector que comprende óxido de grafeno, concretamente una dispersión coloidal que comprende óxido de grafeno, esprayándolo sobre dicho objeto o superficie.

30

La aplicación de dispersión coloidal basada en óxido de grafeno sobre el objeto o superficie ornamental, por ejemplo sobre la roca o piedra ornamental de interés para el patrimonio histórico y cultural proporciona al conjunto:

- 5 • protección contra la erosión; menor desgaste superficial tras condiciones ambientales adversas
- propiedades de impermeabilización de modo que se aumenta la resistencia de la roca ornamental de interés frente a procesos de disolución
- actividad biocida que impide la colonización de seres vivos ante todo tipo de condiciones ambientales como son cambios térmicos, físico y de humedad
- 10 • integridad del bien para el patrimonio histórico y cultural; la dispersión coloidal obtenida en la etapa (e) mantiene la integridad estética y funcional bien ornamental de interés para el patrimonio histórico y cultural.
- mayor resistencia mecánica de las rocas protegidas, determinada mediante ensayos de compresión con prensa hidráulica.
- 15 • cambio de color despreciable (no detectable con un colorímetro comercial de pintor denominado “procolor finder mini”) hasta una cobertura del producto superficialmente igual a $0,013 \text{ mg/cm}^2$, y apenas perceptible en condiciones ligeramente superiores, encontrando sin embargo diferencias significativas en el aumento de resistencias de las rocas ya desde coberturas de al menos $0,0066$
- 20 mg/cm^2 .

Por tanto, en un primer aspecto, la presente invención se refiere a un procedimiento de protección de un objeto o una superficie ornamental de origen rocoso, expuesto a la intemperie (a partir de aquí “el procedimiento de la presente invención”), caracterizado por que comprende las siguientes etapas:

- 25 a) sintetizar óxido de grafeno vía química en medio ácido,
- b) dispersar la pasta de óxido de grafeno obtenida en la etapa (a) en agua,
- c) neutralizar la dispersión de óxido de grafeno obtenida en la etapa (b) hasta un pH de entre 4,5 y 5,5 mediante diálisis en agua,
- 30 d) eliminación del agua contenida en el óxido de grafeno obtenido en la etapa (c),
- e) preparar una dispersión coloidal de óxido de grafeno en una concentración de 0,1 a 1 mg/ml a partir del óxido de grafeno obtenido en la etapa (d) y agua, preferiblemente desionizada, y

f) esprayar la dispersión obtenida en la etapa (e) sobre el bien ornamental de interés manteniendo el porcentaje de oscurecimiento en valores menores de 1.

En la presente invención se entiende por “de origen rocoso” como aquel objeto o superficie de origen sedimentario como son la roca caliza, la dolomía, pedernal y/o yeso.

5 En una realización preferida del procedimiento de la presente invención, el objeto o superficie de origen rocoso expuesto a la intemperie es de interés para el patrimonio histórico y cultural.

En la presente invención se entiende por objeto o superficie de origen rocoso de interés para el patrimonio histórico y cultural como aquel bien ornamental de interés pasado,
10 presente o futuro, para el patrimonio histórico y cultural, de origen rocoso que se encuentra a la intemperie como son una superficie de roca o piedra de restauración, canteras de piedra ornamental, fachadas, esculturas y relieves. En la presente invención también se entiende por bien ornamental del patrimonio histórico y cultural como aquel mobiliario urbano de interés pasado presente y futuro de origen rocoso y expuesto a la
15 intemperie como son una fuente, un banco para sentarse, etc.

En la primera etapa del procedimiento se sintetiza óxido de grafeno por vía química en medio ácido, preferiblemente se sintetiza mediante el método de Hummers y Offeman; comúnmente conocido como *método Hummers* (Hummers, W. S., Offeman, R. E. Preparation of graphitic oxide. J. Am. Chem. Soc., 80, 1339 (1958) , 13). Dicho método
20 se describió en los años 50 como una vía química para alcanzar la plena oxidación del grafito en un modo más asequible y seguro de lo que se conocía hasta la fecha. En esencia se basa en poner en contacto el grafito con ácido sulfúrico y permanganato potásico en tiempos y temperaturas controladas. Existen innumerables modificaciones del método Hummers, en las que se han probado la inclusión o exclusión de reactivos,
25 distintas proporciones entre ellos, distintos tiempos, temperaturas, etc. con el fin de mejorar el rendimiento y otorgar distintas naturalezas químicas a los nanomateriales sintetizados. Preferiblemente, el método utilizado es el de la siguiente referencia Tour y col. del 2010 (Marcano, D. C., Kosynkin, D. V., Berlin, J. M., Sinitskii, A., Sun, Z., Slesarev, A., Alemany, L. B., Lu, W., Tour, J. M. Improved Synthesis of Graphene Oxide. ACS Nano, 4, 4806-4814 (2010)). . Según estos autores, la adición de una pequeña
30 parte de un ácido poliprótico como es el fosfórico (por ejemplo un 10 % de ácido fosfórico) protege los dioles formados por el permanganato e induce la oxidación en

carbonos consecutivos conocida como "línea de epóxidos", haciendo la oxidación del grafito más definida y controlable. En cualquier caso, es imperativo trabajar en medio muy ácido, generalmente ácido sulfúrico; además en la mayoría de métodos se incorporan ácidos adicionales tales como el ácido nítrico. Cabe señalar que uno de los
5 pasos habituales del método, además, consiste en lavar con ácido clorhídrico. Por ello, el óxido de grafeno resultante tiene siempre una naturaleza extremadamente ácida, debido a las trazas de todos los ácidos utilizados y a la presencia de numerosos fragmentos de carbono altamente oxidado adsorbidos en la superficie del material sintetizado (en inglés "*oxidized carbon debris*").

10 Por este motivo, la aplicación de cualquier derivado de grafeno obtenido mediante el método Hummers sobre material de origen rocoso puede ser altamente contraproducente, ya que los carbonatos de calcio y magnesio son altamente reactivos a los ácidos y solubles en ellos.

15 Por tanto, para evitar la destrucción del objeto o superficie ornamental de interés, de origen rocoso, el procedimiento de la presente invención, comprende las etapas (b) y (c) para retirar la mayor cantidad de ácido posible. La etapa (b) trata de dispersar la pasta de óxido de grafeno obtenida en la etapa (a) en agua, preferiblemente agua desionizada; y la etapa (c) neutralizar la dispersión de óxido de grafeno obtenida en la etapa (b) hasta un $\text{pH} \approx 5$ mediante diálisis en agua, preferiblemente agua ultrapura.

20 Tradicionalmente la neutralización se realiza mediante la adición de álcalis, pero dichos álcalis pueden permanecer indefinidamente en el óxido de grafeno e igualmente, ser perjudicial en posteriores aplicaciones sobre la roca ornamental de origen carbonatado de interés.

25 Posibles procesos para neutralizar el óxido de grafeno obtenido mediante el método de Hummers son los procesos de dispersión-filtrado y dispersión-centrifugación en agua, pero son procesos muy laboriosos e implican la utilización de largos periodos de succión y ultrasonidos que pueden dañar y/o compactar el material. En este sentido la diálisis en agua presenta una ventaja; sería un proceso más simple y menos dañino para cumplir el objetivo de la neutralización del óxido de grafeno obtenido en la etapa (b).

30 Un factor a tener en cuenta en la diálisis de la etapa (c) del procedimiento de la presente invención es la elección de las membranas. Debido a las condiciones extremadamente

ácidas que presenta el óxido de grafeno recién sintetizado, el material de la membrana deberá tener una composición química viable con dichas condiciones, así como tener un tamaño de poro suficientemente grande para permitir el paso libre del agua pero a la vez suficientemente pequeño como para evitar que pueda salir el óxido de grafeno de dentro de la membrana. Las membranas de diálisis utilizadas en la diálisis de la etapa (c) son preferiblemente de peso molecular de corte entre 6 kDa y 8 kDa; aún más preferiblemente son de celulosa regenerada . Esta tipología concreta de membrana cumple los requerimientos requeridos, y además, su composición a base de celulosa es idónea para diálisis en agua dada su alta hidrofilia. Asimismo, la celulosa es un material renovable y biodegradable, así que también presenta ventajas secundarias en sostenibilidad y asequibilidad del proceso.

El procedimiento de la presente invención continúa con la etapa (d) eliminación del agua contenida en el óxido de grafeno obtenido en la etapa (c). Dicha etapa se puede realizar con cualquier técnica conocida por el experto en la materia. Preferiblemente la etapa (d) se lleva a cabo por evaporación lenta o por liofilización.

La etapa (e) del procedimiento de la presente invención se refiere a la preparación de una dispersión coloidal de óxido de grafeno en una concentración de 0,1 a 1 mg/ml a partir del óxido de grafeno obtenido en la etapa (d) y agua, preferiblemente agua desionizada.

La última etapa del procedimiento, la etapa (f) se refiere al esprayado de la dispersión obtenida en la etapa (e) sobre la roca ornamental de interés manteniendo el porcentaje de oscurecimiento en valores de entre un 0 y 0,7. Es decir, hemos determinado un índice para determinar el oscurecimiento mediante la detección de la absorbancia de la muestra tratada en comparación de la muestra sin tratar. La absorbancia la hemos determinado mediante un Dispositivo de Reflectancia Difusa para acoplar a un espectrofotómetro UV-Vis, con un patrón de Sulfato de Bario. Se determinó la absorbancia de las muestras de caliza claras, extrayendo del espectro las longitudes de onda del espectro visible más similares a la coloración de la muestra (entre amarillo y naranja), por lo que nos hemos quedado en un espectro entre los 570 nm y los 690 nm. Definimos por lo tanto el “porcentaje de oscurecimiento relativo o tasa de oscurecimiento” como aquel valor obtenido de la siguiente ecuación:

Tasa oscurecimiento

$$= \frac{\text{Absorber muestra sin GO} - \text{Absorbancia muestra recubierta con } n \text{ capas GO}}{\text{Absorbancia muestra sin GO}}$$

El esprayado puede cubrir parcial o completamente el bien ornamental de interés.

5

Se debe indicar aquí que un oscurecimiento de un 1 significaría el doble de tono que la muestra, que en este caso al tratarse de muestras blancas supone un oscurecimiento apenas perceptible, y que sin embargo no se ha alcanzado ni siquiera en las muestras con 4 capas. Cuando se pretende cubrir completamente el objeto o la superficie ornamental con la dispersión coloidal de óxido de grafeno obtenida en la etapa (e), el porcentaje de oscurecimiento debe ser menor de 1 para que el cambio de color sea despreciable, es decir, que el cambio de color no sea detectable con un colorímetro comercial como es un procolor finder mini de uso común entre pintores.

10

15

Cuando se pretende cubrir parcialmente el objeto o superficie ornamental, la tasa de oscurecimiento permitida dependerá del bien ornamental en su conjunto, ya que lo que se pretende evitar es que se pueda apreciar visualmente una diferencia de brillo, color o tono de la roca tratada frente a las que no lo están. Una aplicación de 2 o 3 capas no produce oscurecimiento, mientras que una aplicación superior en número de capas podría llegar a suponer un cambio. Por lo tanto, es importante también tener en cuenta que, al tratarse de piedra natural, que tiene distintas tonalidades, aquellas muestras más oscuras permitirán aumentar la dosis de capas de óxido de grafeno más que aquellas partes más claras.

20

25

A lo largo de la descripción y las reivindicaciones la palabra "comprende" y sus variantes no pretenden excluir otras características técnicas, aditivos, componentes o pasos. Para los expertos en la materia, otros objetos, ventajas y características de la invención se desprenderán en parte de la descripción y en parte de la práctica de la invención. Los siguientes ejemplos y figuras se proporcionan a modo de ilustración, y no se pretende que sean limitativos de la presente invención.

30

BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

FIG. 1 Imágenes de microscopía electrónica del óxido de grafeno sintetizado. La imagen

(a) se corresponde con una imagen de microscopía electrónica de barrido (barra de escala = 10 μm), mientras que las imágenes (b) y (c) se corresponden a microscopía electrónica de transmisión (barras de escala = 1 μm (b), 0,2 μm (c)).

5 **FIG. 2.** Caracterización química del óxido de grafeno sintetizado. (a) Perfil de degradación térmica (b) Espectro de infrarrojo.

FIG. 3. Análisis fotogramétrico de la muestra protegida con óxido de grafeno AG10. (a) Antes de la exposición, (b) Después de la exposición y (c) Cambios reales

10

FIG. 4. Análisis fotogramétrico de la muestra no protegida con óxido de grafeno A10.(a) Antes de la exposición, (b) Después de la exposición y (c) Cambios reales.

15 **FIG. 5.** Resultados de resistencia mecánica en Mpa en la prensa hidráulica de las muestras con óxido de grafeno (AG, RG y NG) y las muestras no protegidas (A, R y N).

FIG. 6. Fotografía tomada con lupa de 10 aumentos de la muestra MA3 antes y después de ser sometidas a un ensayo con lluvia y cambios térmicos. (a) Antes (b) Después

20 **FIG. 7.** Fotografías tomadas con lupa de 10 aumentos de la muestra MN1 antes y después de ser sometida a un ensayo con lluvia y cambios térmicos. (a) Antes (b) Después

25 **FIG. 8.** Fotografía tomada con lupa de 5 aumentos de la muestra MAG2 antes y después de ser sometida a un ensayo con lluvia. (a) Antes (b) Después

FIG. 9. Fotografía tomada con lupa de 5 aumentos de la muestra MNG1 antes y después de ser sometidas a un ensayo con lluvia y cambios térmicos. (a) Antes (b) Después

30 **FIG. 10.** Espectros XPS de los orbitales C1s en tres muestras representativas.

FIG. 11. Rango de tonalidades abarcado por las muestras. Código RAL Classic medido con colorímetro tipo Nix Mini "procolor finder mini", manufacturado por Nix Sensor Ltd. N° serie D5085200.

35

FIG. 12. Espectros promedio de reflectancia difusa en UV-Vis recogidos en un rango concreto de longitudes de onda para las muestras no recubiertas y recubiertas con 1, 2, 3 y 4 capas de óxido de grafeno. Así mismo se incluye como referencia (control negativo) el BaSO₄.

5 EJEMPLO

A continuación se ilustrará la invención mediante unos ensayos realizados por los inventores, que pone de manifiesto la efectividad del producto de la invención.

10 Ejemplo 1.

Síntesis de Óxido de grafeno.

La síntesis de óxido de grafeno siguiendo el método Hummers modificado con ácido fosfórico según Tour, J. M. Improved Synthesis of Graphene Oxide. ACS Nano, 4, 4806-15 4814 (2010)] seguido de una etapa de diálisis en agua.

Se puso en contacto 3 g de grafito en escamas con 400 mL de una mezcla de ácidos sulfúrico y fosfórico en proporción volumétrica 9:1, en un matraz de vidrio de fondo redondo con agitación constante y refrigeración externa con un baño de hielo. A 20 continuación, se añadió, poco a poco, 18 g de permanganato potásico. Una vez se añadió todo el permanganato potásico, siguiendo la agitación continua, se calentó hasta 50°C y se dejó reaccionar durante toda la noche (aproximadamente 16 h). Posteriormente, la mezcla de reacción se vertió sobre una malla metálica para tamizar y retirar las partículas sólidas más gruesas, ayudando al proceso con una bomba de 25 vacío. La mezcla tamizada se vierte sobre ~400 g de hielo (elaborado con agua limpia y desionizada) y a todo el conjunto se añadió 3 mL de peróxido de hidrógeno al 50%. Una vez el hielo se fundió, se sometió todo el volumen resultante a centrifugación (4000 rcf) durante 1 hora, descartándose el líquido sobrenadante. Posteriormente, la pasta resultante se disolvió en 200-300 mL de ácido clorhídrico concentrado comercial y se 30 centrifugó, de nuevo desechando los líquidos sobrenadantes. Por último, se repitió una vez más el mismo proceso, pero en esta ocasión dispersando la pasta resultante en etanol comercial al 96%.

Seguidamente, la pasta resultante de la última centrifugación en etanol se dispersó en agua desionizada (una cantidad entre 500 mL y 1000 mL) y todo el volumen de disolución se insertó en membranas de diálisis, hechas de celulosa regenerada (SpectraPor®, peso molecular de corte 6-8 kDa). A su vez, las membranas se insertaron en un recipiente suficientemente amplio como para poder estar inmersas en al menos 5-10 veces su volumen de agua ultrapura, bajo constante agitación. Se cambió el agua cada 2 horas hasta que se deja de observar pH ácido en las aguas de diálisis, medido mediante papel indicador, y la dispersión de óxido de grafeno dentro de la membrana de diálisis exhibe un pH en torno a 5, en un rango comprendido entre 4,5 y 5,5. Para recuperar el óxido de grafeno sólido del agua donde se ha disuelto en la diálisis, se evaporó dicha agua mediante calentamiento suave a 40°C. Opcionalmente, también se puede liofilizar (congelación y sublimación del hielo formado mediante alto vacío). Finalmente, se obtienen entre 3 y 6 gramos de óxido de grafeno.

La Figura 1 muestra distintas imágenes del óxido de grafeno sintetizado obtenidas por microscopia electrónica de barrido y por microscopia electrónica de transmisión.

La Figura 2(a) se observa el perfil de degradación térmica del óxido de grafeno, que muestra una primera pérdida (sobre 100°C) correspondiente a humedad y de poca proporción en la muestra (7% peso). Posteriormente experimenta una importante pérdida de peso centrada en 200°C que correspondería a los grupos oxigenados termolábiles que tiene en superficie (en torno a un 35-40 %peso). En la Figura 2(b) se presenta su espectro de infrarrojo. Mediante esta técnica se identifica la naturaleza química de los grupos funcionales que posee el óxido de grafeno. Se observa una gran presencia de grupos –OH (por la banda a 3396 cm^{-1}), de ésteres lineales y cíclicos (por sendas bandas a 1737,6 cm^{-1} y 1625,7 cm^{-1} respectivamente), y también una alta presencia de grupos epóxido (por la banda a 1228,5 cm^{-1}).

Obtención de dispersión coloidal de óxido de grafeno

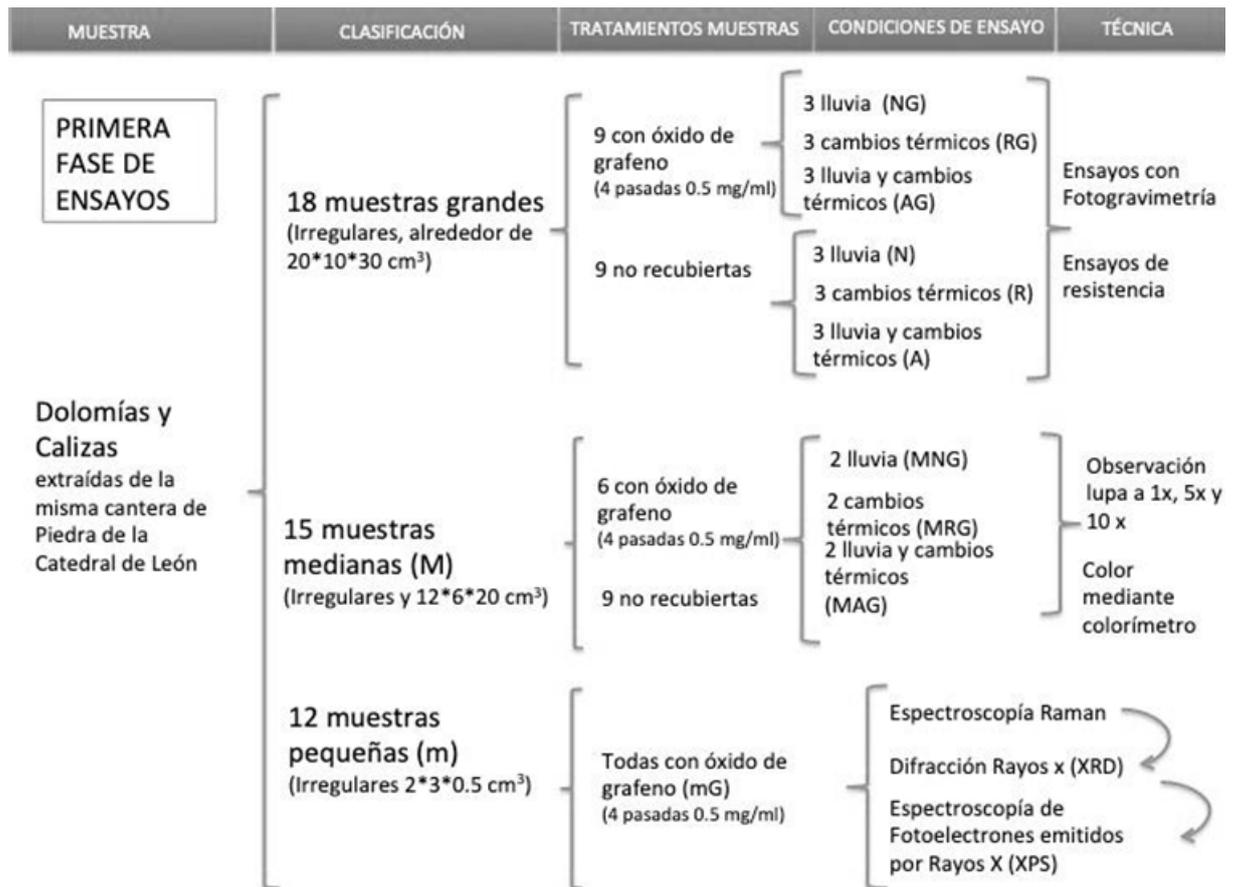
Se introdujo óxido de grafeno en polvo en un matraz Erlenmeyer y se le añadió agua desionizada para obtener una concentración final de 0,5 mg/mL. Se agitó suavemente en círculos, alternándolo con pulsos cortos, de no más de 10 segundos, de ultrasonidos en un baño de ultrasonidos (45 kHz). Se suspendió el proceso una vez se observó completa homogeneidad e inexistencia de partículas sólidas grandes suspendidas o depositadas en el fondo. En estas condiciones, el óxido de grafeno puede aguantar

perfectamente en suspensión hasta 8 horas antes de empezar a precipitarse al fondo del recipiente que lo contiene [León, V., González-Domínguez, J. M., Fierro, J. L. G., Prato, M., Vázquez, E. Production and stability of mechanochemically exfoliated graphene in water and culture media. *Nanoscale*, 8, 14548-14555 (2016)]. Para recuperar la dispersión, se puede fácilmente aplicar agitación manual combinada con pulsos de ultrasonidos.

Aplicación en piedra de catedral

A continuación se muestra un esquema 1 de las pruebas realizadas durante la primera fase para determinar la efectividad y comportamiento del óxido de grafeno como protector.

Esquema 1 de muestras analizadas para determinar la efectividad y comportamiento del óxido de grafeno como protector.



Como se observa en dicho esquema, se obtuvieron un total de 45 muestras de formas

irregulares de la misma piedra de catedral (dolomía), clasificadas según tamaños en 18 muestras grandes, 15 muestras medianas y 12 muestras pequeñas con lados inferiores a 2-3 cm. Las muestras de estos tres grupos de tamaños se subdividieron a su vez en 2 subgrupos semejantes, donde a suertes se repartiría qué subgrupo sería control y cual experimental. Se trató la mitad de estas con el producto de óxido de grafeno (GO) a una concentración de 0,5 mg/mL obtenido como se ha descrito anteriormente mediante un aerógrafo, aplicando 4 capas sobre uno de los grupos en las que fue dividido cada grupo de tamaño. Esta mitad de las muestras recogidas, formaron el grupo experimental, dejando el resto de muestras sin ningún recubrimiento como muestras control.

10

A las 18 muestras grandes se les fotografió en detalle para aplicar técnicas fotogramétricas y evaluar el desgaste encontrado entre las muestras experimentales y control. La fotogrametría utilizada ha sido Structure from Motion (SfM), que permite reconstruir un modelo en 3D exacto de cada roca muestreada a partir de imágenes. Por lo tanto esta metodología requiere realizar fotografías de todas las áreas de la superficie del objeto con áreas de solape (coincidencias). Estas fotografías han de tomarse desde, al menos, dos posiciones diferentes. A partir de entonces se identificarán elementos comunes de cada una de las fotografías que, junto la información de la posición y orientación de la cámara, permitirán determinar las coordenadas 3D a partir de las coordenadas 2D [James, M. R., & Robson, S. (2014). Mitigating systematic error in topographic models derived from UAV and ground based image networks. *Earth Surface Processes and Landforms*, 39(10), 1413-1420]. Se obtienen posteriormente modelos 3D a partir de una nube de puntos gracias a softwares como Agisoft Photoscan basados en la tecnología SfM (Structure from Motion). Así se puede restar posteriormente los modelos previos a la exposición a agentes físicos y los modelos de las rocas cuando ya han sufrido el efecto de dichos agentes, para detectar el desgaste ocurrido o la protección en el caso de las muestras con óxido de grafeno.

15

20

25

30

35

Después de realizar los modelos de todas las muestras grandes, se dividieron en 3 lotes, cada lote formado por igual número de muestras experimental y control. Dichos lotes se sometieron a la simulación de las principales agresiones climáticas: un lote con lluvia intensa (N), otro con cambios térmicos extremos de -18°C a 35°C (R) y el último lote con sinergia de ambos procesos, es decir con lluvia intensa y cambios térmicos extremos (A). Después se volvieron a realizar los estudios fotogramétricos para evaluar sus pérdidas. En todas las muestras analizadas encontramos resultados similares, aunque

la diferencia fue mayor cuando se trataba de muestras que habían sido expuestas a la lluvia.

5 Las FIG. 3 y 4 muestran el análisis fotogramétrico de la muestra protegida con óxido de grafeno AG10 (Fig 3) y la muestra A10 no protegida (Fig 4). En ellas se observa que, tras haber sido sometidas a procesos de lluvia y cambios térmicos, en la roca protegida AG10 no se aprecia un desgaste superficial que sea suficientemente notable como para registrarlo (Fig 3), mientras que en la no protegida A10 la erosión es bastante destacada (Fig 4).

10

Posteriormente estas muestras grandes fueron sometidas a presión en prensa hidráulica y con martillo Smith para evaluar la resistencia ofrecida por las piedras tratadas. De forma preliminar se encontró que las muestras protegidas con óxido de grafeno (AG, RG y NG) ofrecieron una mayor resistencia que las no protegidas (A, R y N) independientemente del tratamiento sufrido, aunque la diferencia era mayor en las muestras sometidas a lluvia (AG, NG, A y N) (Fig 5).

15

Las muestras del lote de piedras medianas (15) fueron divididas de la siguiente manera: 6 con 4 capas de óxido de grafeno (MNG, MRG y MAG) y 9 como muestras control (MN, MR y MA). De manera que cada grupo de erosión (N, R y A) tenía dos piedras con recubrimiento de grafeno (2 MNG, 2 MRG y 2 MAG) y tres sin él (3 MN, 3 MR y 3 MA). Los cambios en estas muestras fueron observados mediante el visionado con lupa. Se trató además de utilizar estas muestras para determinar la estabilidad del óxido de grafeno en la piedra tras sufrir todo el proceso que suponen los ciclos de condiciones climáticas extremas.

25

En el examen de las muestras de tamaño mediano (M) a través de la lupa se observó que los gránulos de menor tamaño son arrastrados, preferentemente en las muestras sin óxido de grafeno, y se produce un alisamiento de la superficie junto con un aumento de la porosidad en las muestras no protegidas, seguramente debido a procesos de disolución de la caliza.

30

Las fotografías expuestas en la figura 6 se corresponden con la muestra MA3, sin grafeno, antes y después de ser sometida al tratamiento mixto (A). Se puede observar

cómo se han erosionado los perfiles de la cavidad anaranjada, así como la superficie que la rodea. Las imágenes están hechas con 10 aumentos. Este tipo de desgaste superficial se desarrolla de forma constante a lo largo del tiempo y acaba deformando la piedra caliza como la de esculturas que están expuestas al aire libre, lluvia y cambios
5 térmicos.

En la Figura 7 las fotografías tomadas con lupa de 10 aumentos de la muestra MN1 antes y después de ser sometida a un como ejemplo de ensayo con lluvia más y cambios térmicos. Se puede apreciar fácilmente en las fotografías con 10 aumentos como la
10 superficie tiende a una homogeneización. La zona después de la experimentación es más lisa y presenta menos irregularidades que antes (Fig. 7).

Sin embargo, en las muestras protegidas con óxido de grafeno (MG) se aprecia cómo mantiene prácticamente el mismo perfil (Fig. 8) al contrario que ocurría con las piedras
15 sin grafeno donde este se había redondeado. Las pruebas de fotogrametría denotaban una mejora sustancial de carácter general, mientras que con estas, la mejora se produce también en los perfiles más pequeños.

Las siguientes imágenes corresponden a MNG1. Antes de los ensayos de lluvia la caliza
20 tenía unas marcadas manchas negras debidas a una colonización de un líquen sin determinar. Después de la experimentación las manchas disminuyeron en intensidad y presencia (Fig. 9).

La comparación de las muestras de roca tratadas y no tratadas que sufrieron simulación
25 de lluvia (MN), muestran cómo las no recubiertas han sido completamente colonizadas por musgo y líquenes, mientras que el poder antimicrobiano del óxido de grafeno ha impedido la colonización de las rocas protegidas (MNG). Se apreciaron de forma muy local y poco presente unos pequeños puntos que observados mediante microscopio se caracterizaron como musgo y líquenes muertos por el experto Catedrático de Botánica
30 Doctor Arsenio Terrón (Universidad de León). La exploración de líquenes en superficie encuentra en las muestras no recubiertas (MN) presencia en su superficie principalmente talos de *Verrucaria sp.* Este líquen segrega sustancias que con el tiempo deterioran la superficie de la piedra. En algunas encontramos incluso estructuras de reproducción sexual lo que significa que el líquen está vivo y proliferando. Sin embargo,
35 en las muestras protegidas con óxido de grafeno (MNG) encontramos restos de líquen

Lecidea sp y *Verrucaria sp* presentes en talos dispersos y apenas activos. Cabe destacar que estos líquenes ya estaban presentes en la roca antes de aplicar el revestimiento y no ha crecido a posteriori. Incluso parece que se retraen ligeramente, por lo que vemos como el tratamiento resulta efectivo.

5

Las pruebas realizadas en las muestras grandes y medianas confirmaron la utilidad de la protección en las muestras estudiadas, y por lo tanto sugirió estudiar cuál es la concentración mínima que permite a la piedra el efecto de protección y su durabilidad a lo largo del tiempo. La concentración óptima se estudió en la fase de pruebas posterior.

10 Para comprobar la durabilidad a lo largo del tiempo y la resistencia del óxido de grafeno sobre las muestras tras el sometimiento a lluvias y cambios térmicos, se utilizaron las muestras pequeñas (mG). Fue sumamente complicado encontrar una técnica lo suficientemente sensible como para poder observar el estado de la estabilidad de la capa de óxido de grafeno sobre estas muestras (mNG). La medición mediante

15 espectroscopia Raman fue descartada debido a la alta fluorescencia de la caliza, quedando también descartada la técnica de Difracción de Rayos X por haber resultado muy poco sensible. La técnica finalmente escogida para este fin fue la Espectroscopía de Fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS) que nos permite conocer el estado químico y la estructura electrónica superficial de las muestras. Este análisis XPS sugirió

20 que la capa protectora del óxido de grafeno se mantiene constante sobre las piedras tratadas a pesar de la agresión de la lluvia y los cambios térmicos sometidos.

Una selección de 6 muestras pequeñas (m) fueron analizadas. Con esta técnica pudimos recoger en una tabla las energías de ligadura de los elementos más

25 abundantes de cada muestra y en otra las relaciones atómicas de los elementos en la región de superficie (aproximadamente 3-4 nm de profundidad). Se confirmó que la dolomita es un carbonato doble de Mg y Ca pero contiene impurezas de aluminosilicato (Tabla 1 y 2).

30 Con el objetivo de ver si el óxido de grafeno que se empleó para recubrir la superficie de los granos de dolomita, se registró el nivel orbital C1s de la dolomita fresca (mN, mR y mA) y la dolomita con GO (mNG, mRG y mAG) tomando como referencia el C1s del óxido de grafeno.

Tabla 1. Energías de ligadura (eV) de niveles internos de muestras de dolomita y óxido grafeno

Muestra	C1s	O1s	Ca2p _{3/2}	Mg2p	Al2p	Si2p
Dolom fresca (mN, mR y mA)	284,8					
	289,4 (14)	531,8	347,3	50,2	74,5	102,8
Dolom + Óxido grafeno (mNG, mRG y mAG)	284,8					
	286,2	531,8	347,4	50,3	75,5	102,8
	289,4 (4)					
Óxido grafeno	284,8					
	286,2	531,8				

- 5 El porcentaje del pico C1s de la especie carbonato está en paréntesis. La dolomita contiene, además de carbonato de Mg y Ca, aluminosilicato.

Tabla 2. Composición atómica (% átomos) de muestras dolomita

Muestra	C _{car} /Ca (%at)	Mg/Ca (%at)	Al/Ca (%at)	Si/Ca (%at)
Dolomita (mN, mR y mA)	1,311	0,728	0,852	1,985
Dolomita recubierta de óxido de grafeno (mNG, mRG y mAG)	1,356	0,019	0,950	1,745

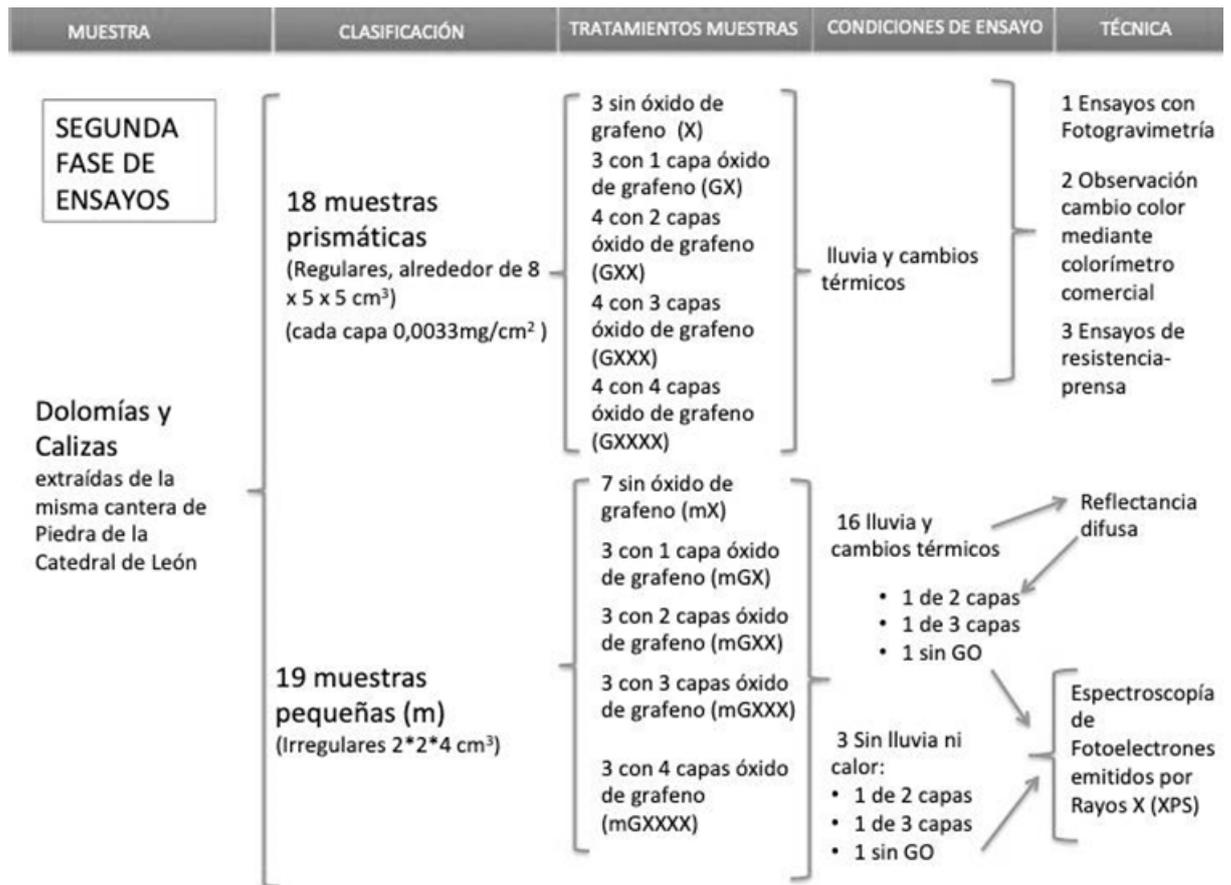
10

La Figura 12 muestra los espectros de XPS de los orbitales C1s en tres muestras representativas. Se observa cómo la señal de los carbonatos (sombreado) disminuye apreciablemente en las muestras recubiertas con óxido de grafeno (mNG, mRG y mAG), por lo que esta técnica puede constituir un ensayo de rutina para constatar la presencia del óxido de grafeno en la superficie de las muestras.

15

Además de registrar los orbitales C1s de las tres muestras, también se llevó a cabo su comparación de los espectros de XPS (Ver Tabla 1). Se ve claramente que la señal del carbonato (sombreada) disminuye fuertemente en la dolomita recubierta con óxido de grafeno (mNG, mRG y mAG) (Figura 10). Esto indica que el óxido de grafeno ha recubierto la superficie de los granos de dolomita. Las relaciones atómicas de los elementos que se encuentran debajo del óxido de grafeno son aproximadamente las mismas que tiene la dolomita fresca (mN, mR y mA) lo que apoya igualmente que el óxido de grafeno está recubriendo el sustrato de dolomita.

10 A continuación se presenta el Esquema 2 de las muestras analizadas durante la segunda fase del trabajo para determinar el número de capas mínimo y máximo de óxido de grafeno aconsejado a utilizar sobre la roca, que proteja efectivamente pero que entre dentro de los límites tolerables en lo que respecta a modificación de la estética y el color.



15 Se recogieron 19 fragmentos o muestras pequeñas (con dimensiones inferiores a 2 cm

por un lado) denominadas (mX, mGX, mGXX, mGXXX y mGXXXX). Estas muestras pequeñas debido a su tamaño son idóneas para su análisis fisicoquímico, como en el caso de la XPS (Espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X) o el análisis de su absorbancia. Además, se han hecho experimentos con otras 18 muestras prismáticas de 8x5x5cm³, realizando lotes de rocas, tres con 0 capas (mX), tres con 1 capa (GX), cuatro con 2 capas (GXX), cuatro con 3 capas (GXXX) y cuatro con 4 capas de óxido de grafeno (GXXXX).

En todos los casos se produciría una variación en color (midiendo con colorímetro comercial de pintura) inapreciable. Las muestras ya presentan de forma natural una pequeña variación del color, cuyo rango de variación se encuentra entre los tonos de la Figura 11. Mayoritariamente, las muestras tenían el tono contemplado como 1015 según el rango de tonalidades abarcado por las muestras. Código RAL Classic medido con colorímetro tipo Nix Mini Procolor finder mini, manufacturado por Nix Sensor Ltd. N° serie D5085200. Tras la aplicación del óxido de grafeno y las pruebas de erosión a las que fueron sometidas se puede apreciar con claridad que las muestras mantienen su color inicial; las piedras con 1 (GX) y 2 capas (GXX) no tienen cambios evidentes a simple vista, manteniéndose en el color inicial de 1015 o 1014. Sin embargo, las muestras que tienen 3 (GXXX) y 4 capas (GXXXX) si se han oscurecido ligeramente, aunque apenas apreciable, pasando de tener una tonalidad de 1015 o 1013 a 1014. Se adjuntan estos 4 tonos porque se corresponden con la gama de colores naturales encontrados en las muestras, para que pueda observarse que la misma piedra natural ya presenta cambios más importantes que lo que les supone la cobertura por grafeno del máximo de capas aplicadas (4).

Se encontró que con sólo 2 capas es suficiente para una protección aceptable, aumentando la protección hasta aplicar 4 capas. Cada una de las capas que se le aplica tiene una concentración de 0,0033mg/cm² considerando una concentración de la dispersión coloidal inicial de 0,5 mg/mL.

Por último, se ha evaluado el grado de opacidad mediante técnicas de reflectancia difusa en el visible en modo discontinuo, tomados con el Dispositivo de Reflectancia Difusa acoplado a un espectrofotómetro UV-Vis, y se ha observado que apenas existen diferencias entre las muestras con los blancos, es decir muestras sin óxido de grafeno (Fig 12).

Con el fin de poder hacer una estimación del oscurecimiento relativo observado en las muestras tratadas con óxido de grafeno (GO), se ha procedido a aplicar una tasa según la ecuación siguiente:

$$5 \quad \text{tasa oscurecimiento} = \frac{\text{Absorbancia muestra sin GO} - \text{Absorbancia muestra recubierta con } n \text{ capas GO}}{\text{Absorbancia muestra sin GO}}$$

Aplicando esta ecuación se ha comprobado que tratar a las muestras con hasta 4 capas de óxido de grafeno apenas supone oscurecimiento cuando dicha capa tiene una concentración de 0,0033 mg/cm² (para una dispersión coloidal inicial de 0,5 mg/mL).

10 Teniendo en cuenta lo claro del color de la piedra de grafeno, el tratamiento ha supuesto apenas incrementar sus valores de absorbancia y tan sólo con 3 y 4 capas sería observable aunque sin suponer un oscurecimiento llamativo; en ningún caso se llega a oscurecer la piedra ni siquiera al doble de un color que ya es muy claro de por sí. A fin de poder comparar los espectros, se han elegido puntos del espectro visible de colores
15 similares a la tonalidad de las rocas, entre amarillo y naranja (600 nm, 610 nm y 620 nm) (Ver Tabla 3).

Tabla 3. Medidas promedio de las pendientes de absorbancia, Se muestran así mismo los valores de absorbancia a 600 nm, 610 nm y 620 nm y oscurecimiento relativo
20 respecto al color de la muestra sin tratar.

Muestra	600 nm		610 nm		620 nm	
	Abs	Osc	Abs	Osc	Abs	Osc
sin recubrir (X)	0,1920	0,0000	0,1908	0,0000	0,1884	0,0000
una capa (GX)	0,1920	0,0000	0,1863	-0,0234	0,1873	-0,0057
dos capas (GXX)	0,2437	0,2691	0,2367	0,2404	0,2297	0,2190
tres capas (GXXX)	0,3017	0,5712	0,2927	0,5339	0,2870	0,5234
cuatro capas (GXXXX)	0,3323	0,7309	0,3220	0,6876	0,3207	0,7021

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento de protección de un objeto o una superficie ornamental de origen rocoso, expuesto a la intemperie, caracterizado por que consiste en las siguientes etapas:
- 5 etapas:
- a) sintetizar óxido de grafeno vía química en medio ácido
 - b) dispersar la pasta de óxido de grafeno obtenida en la etapa (a) en agua,
 - c) neutralizar la dispersión de óxido de grafeno obtenida en la etapa (b) hasta un pH de entre 4,5 y 5,5 mediante diálisis en agua
 - 10 d) eliminar el agua contenida en el óxido de grafeno obtenido en la etapa (c),
 - e) preparar una dispersión coloidal de óxido de grafeno en una concentración comprendida entre 0,1 y 1 mg/ml a partir del óxido de grafeno obtenido en la etapa (d) y agua, y
 - f) rociar o pulverizar la dispersión obtenida en la etapa (e) sobre un objeto o una
 - 15 superficie ornamental de origen rocoso manteniendo el porcentaje de oscurecimiento en valores menores de 1.
2. El procedimiento según la reivindicación 1, donde el objeto o superficie ornamental de origen rocoso es de interés para el patrimonio histórico y cultural.
- 20
3. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2, donde la diálisis de la etapa (c) se lleva a cabo con membranas de peso molecular de corte de entre 6 kDa y 8 kDa celulosa.
- 25
4. El procedimiento según la reivindicación 3, donde la diálisis de la etapa (c) se lleva a cabo con membranas de celulosa regenerada.
5. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, donde la etapa (d) se lleva a cabo por evaporación o liofilización.
- 30
6. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, donde la dispersión coloidal de óxido de grafeno de la etapa (e) se prepara en una concentración comprendida entre 0,1 y 1 mg/ml.

7. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, donde el porcentaje de oscurecimiento de la etapa (f) se ha de mantener en valores de entre 0 y 0,7.

FIG. 1.

a

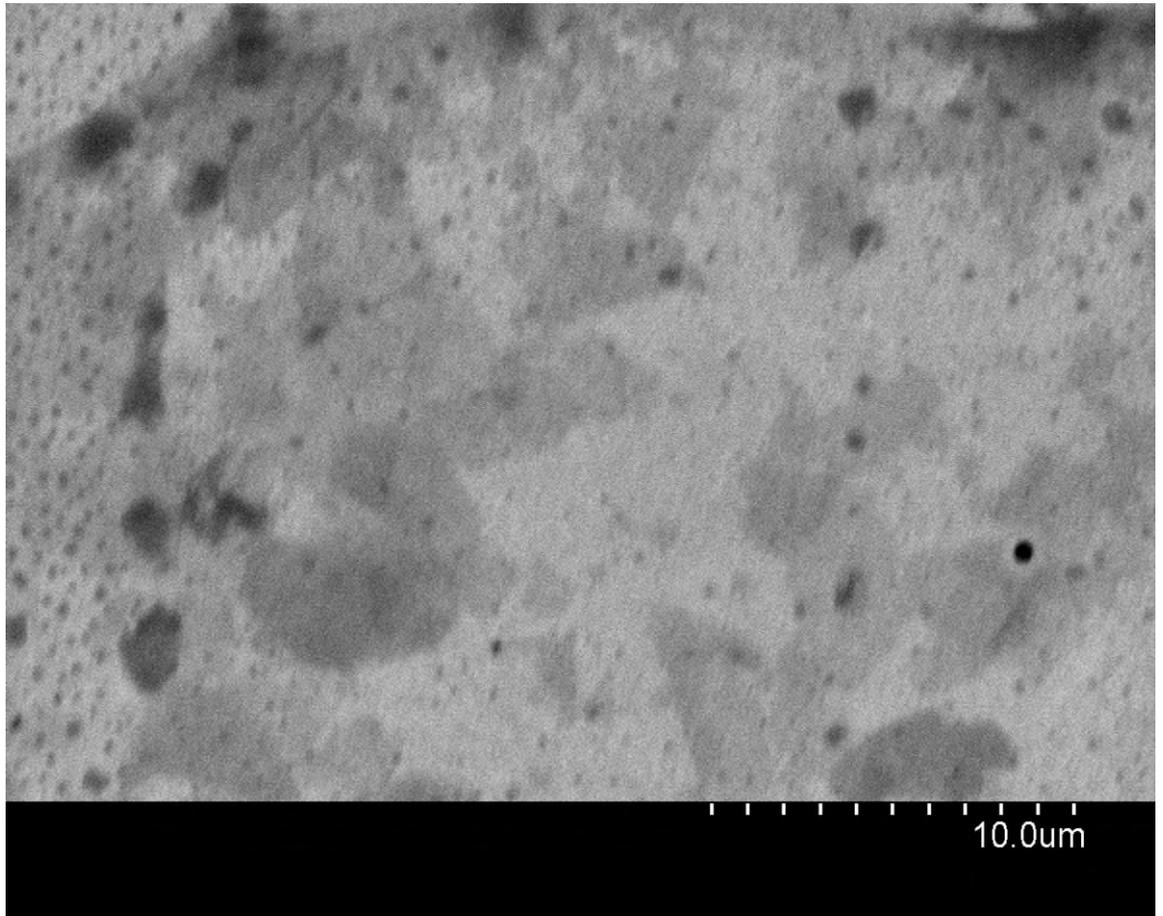


FIG. 1 cont

b

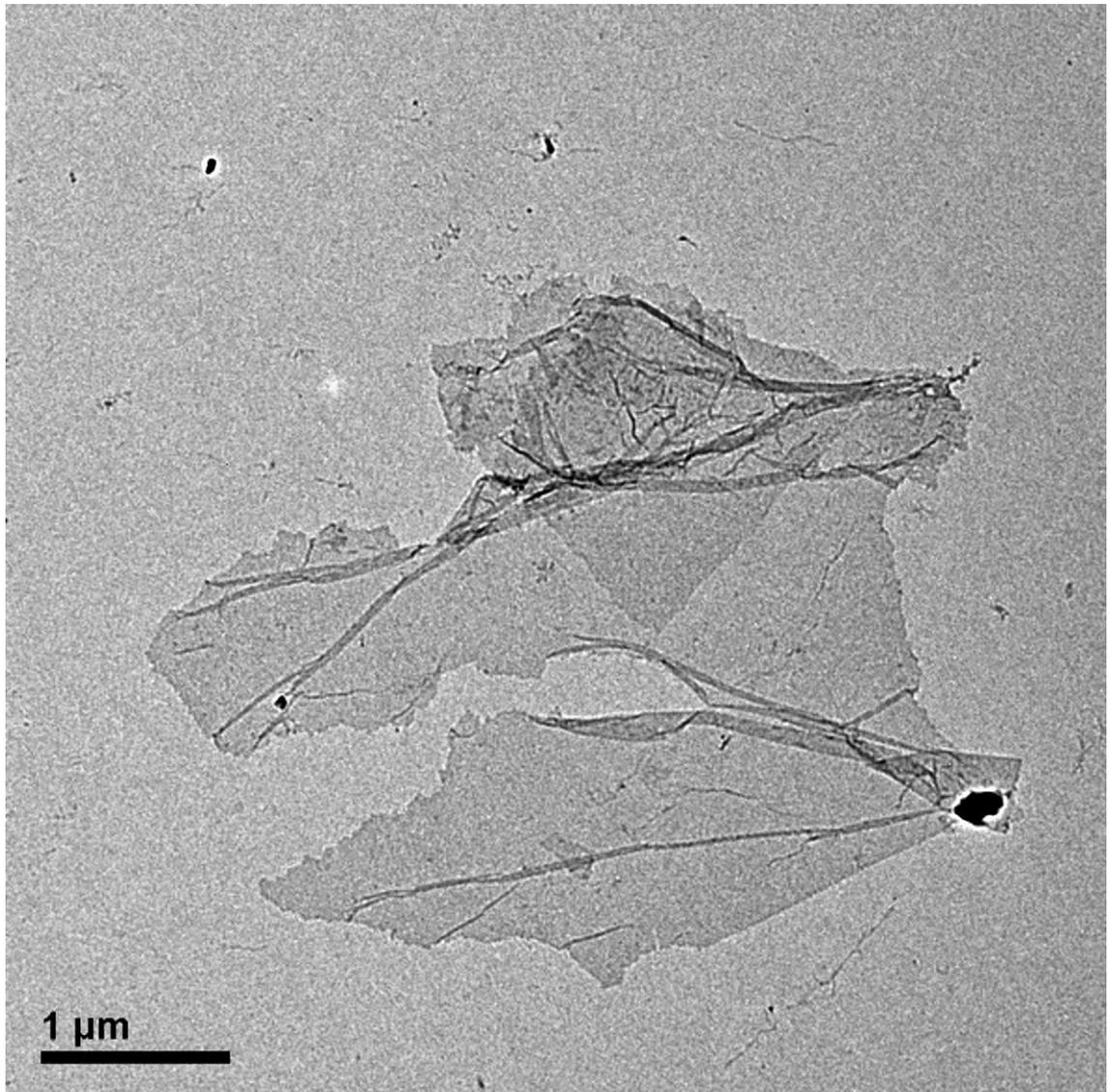


FIG. 1 cont

c

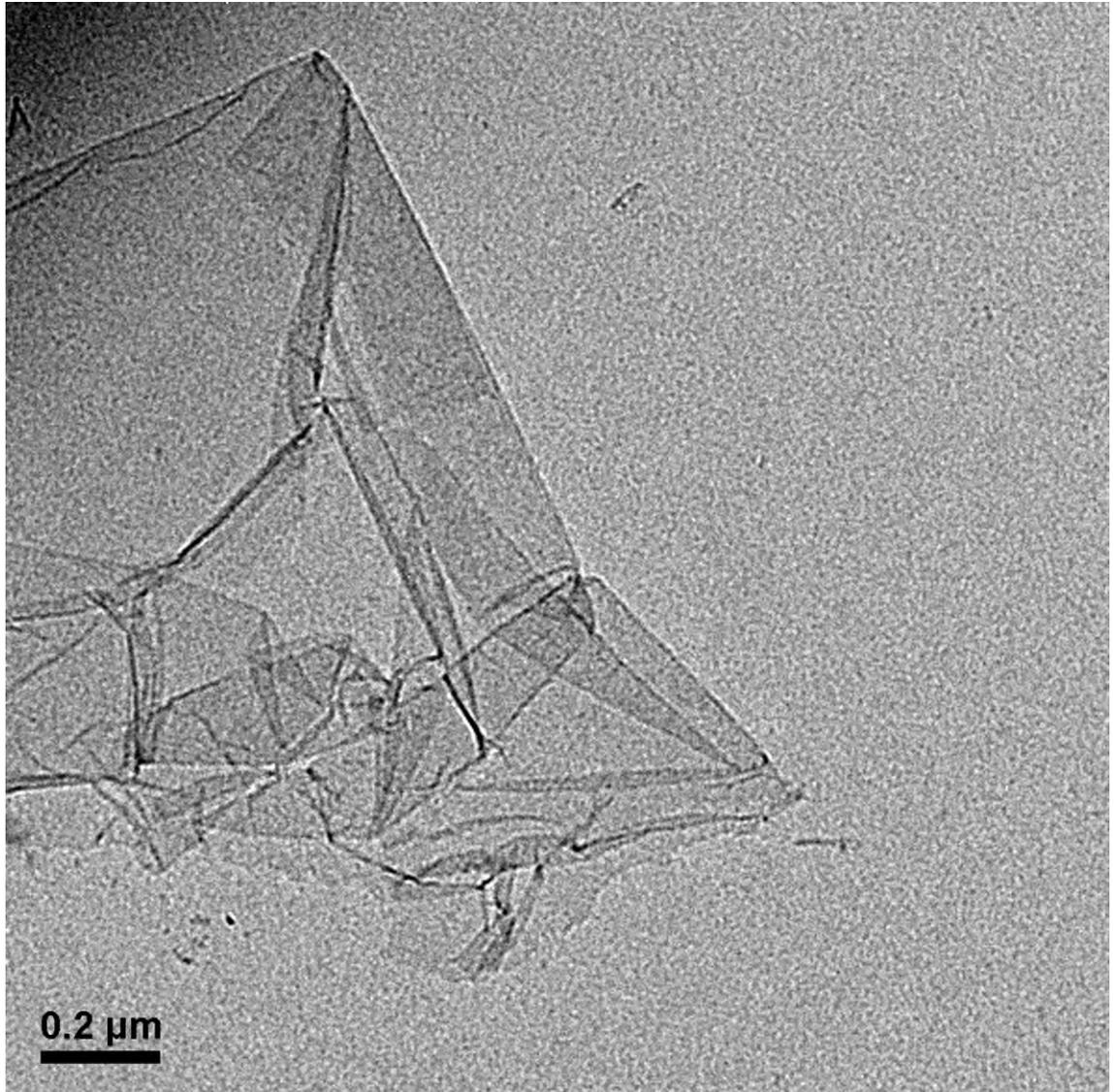


FIG. 2

a

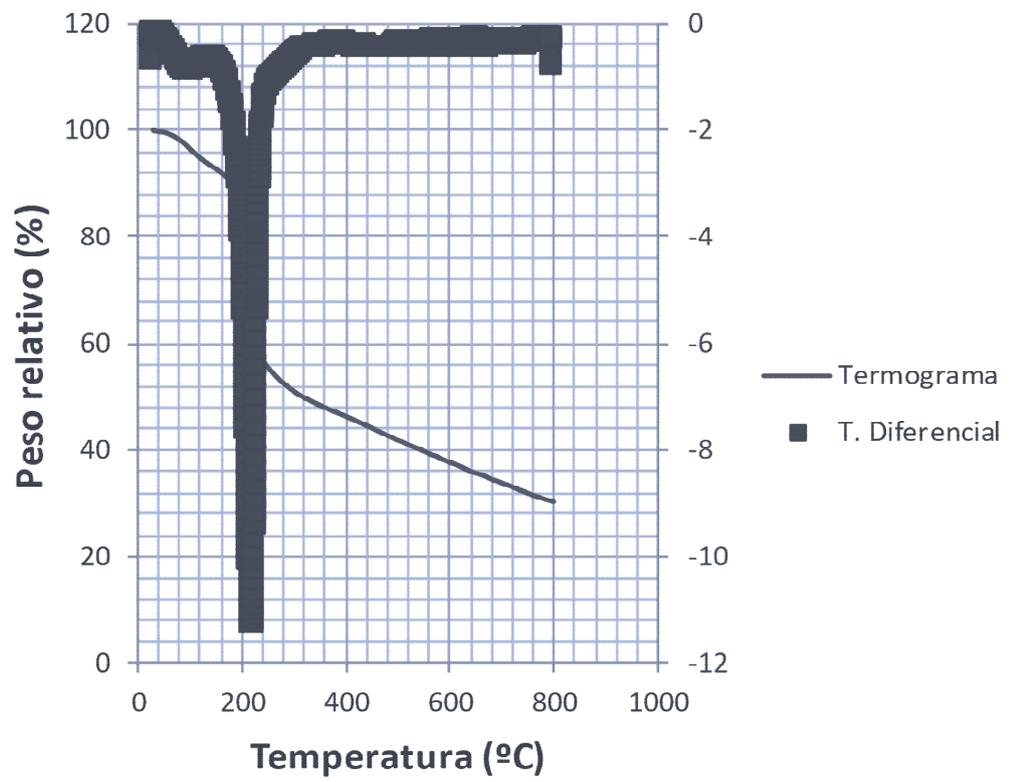


FIG. 2 cont

b

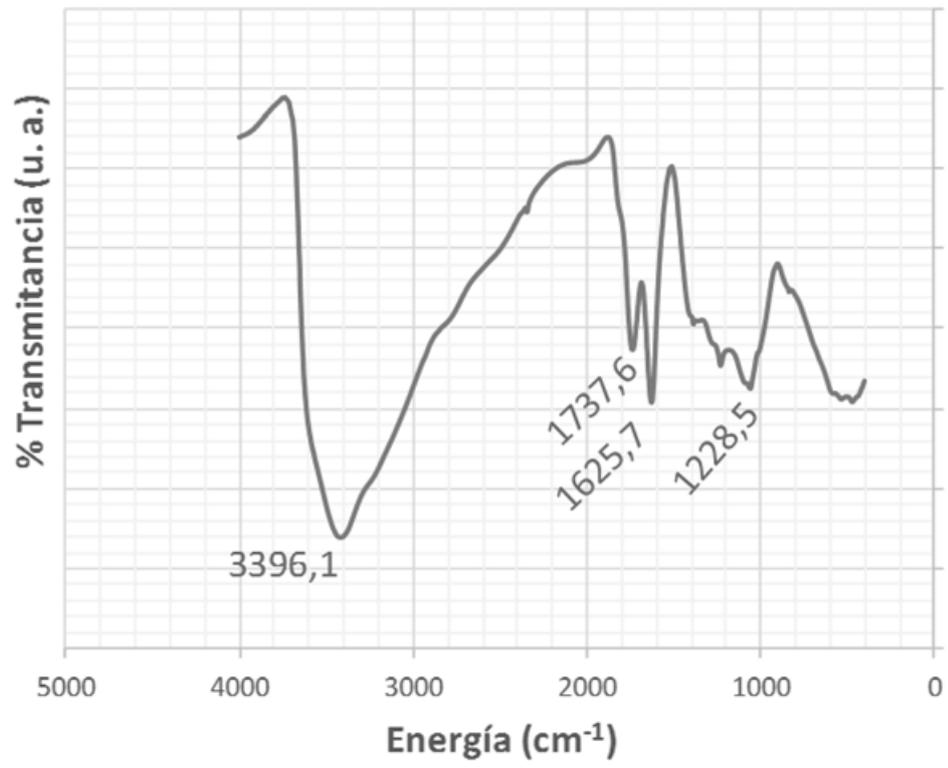
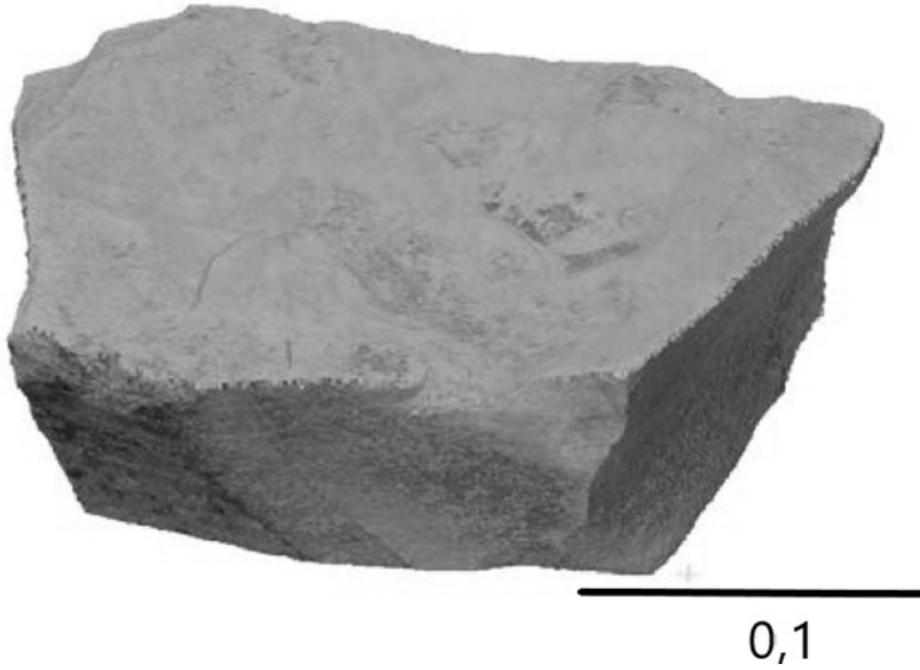


FIG. 3

a



b

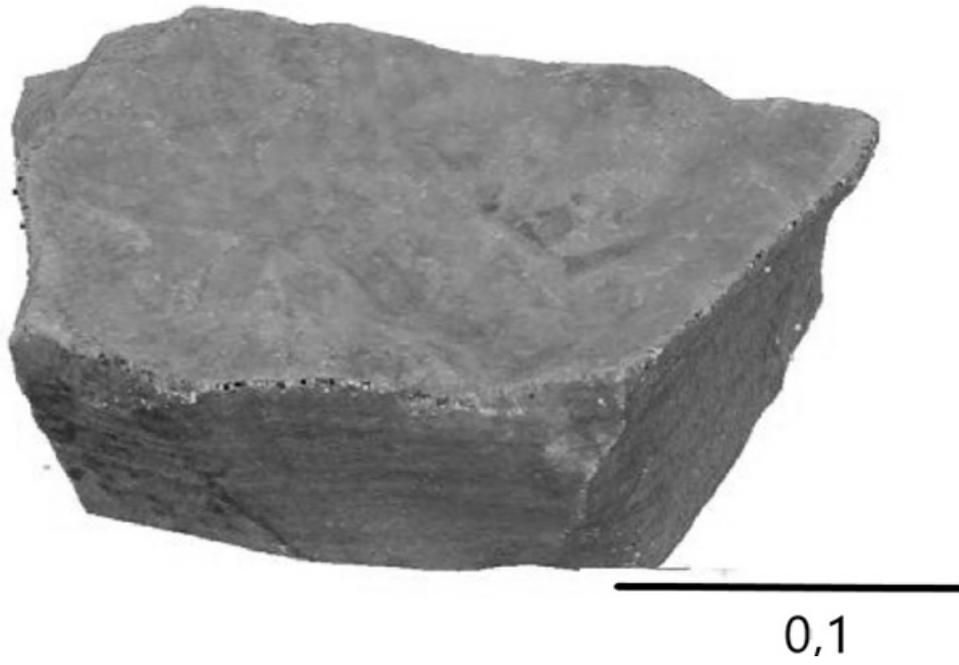


FIG. 3 cont

c

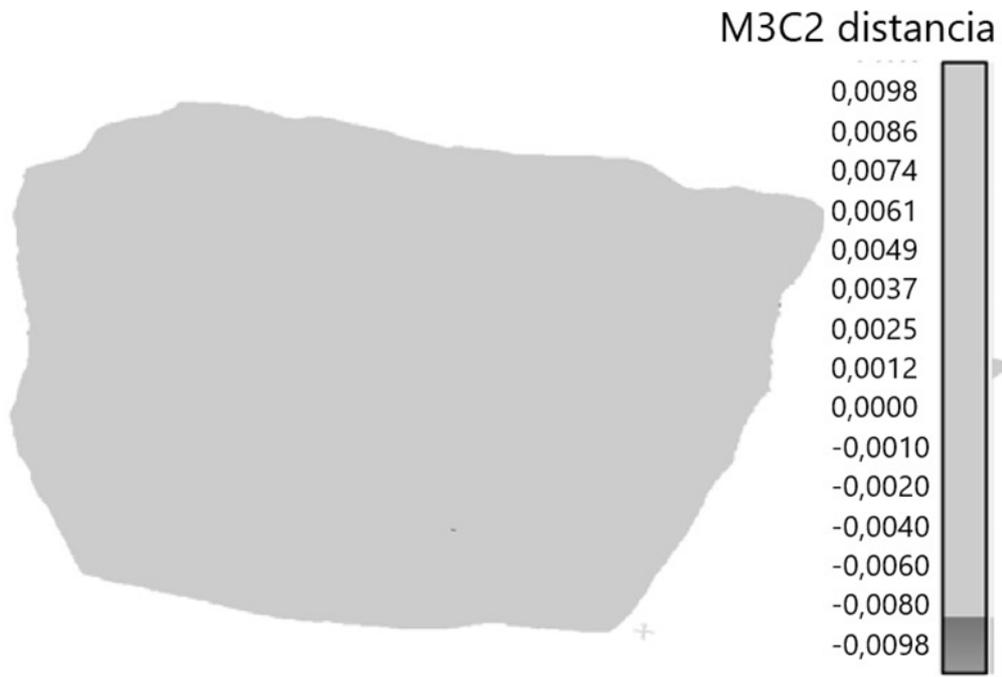
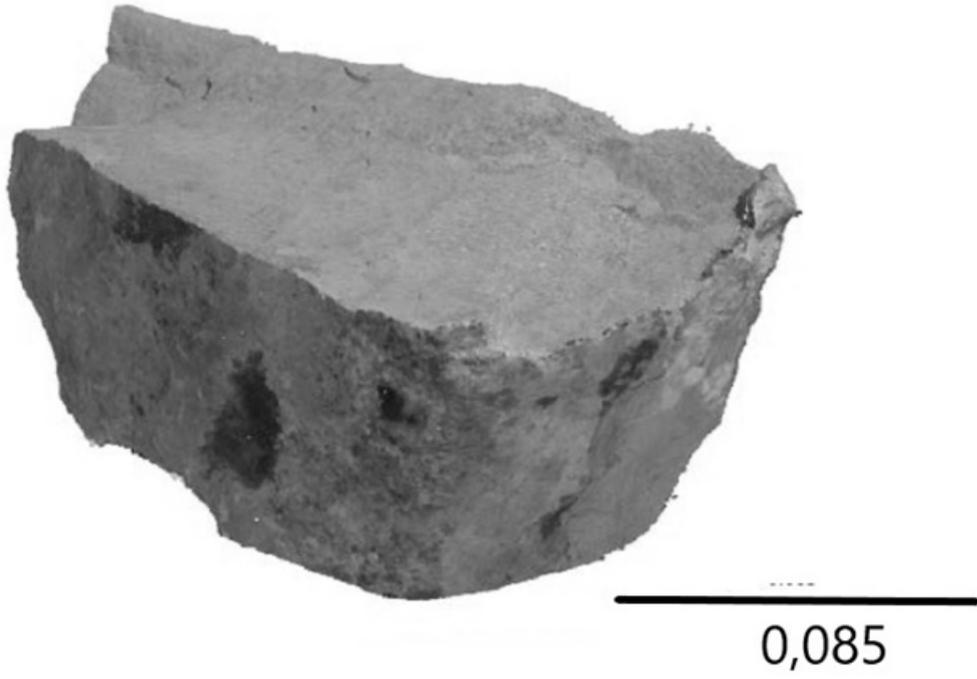


FIG. 4

a



b

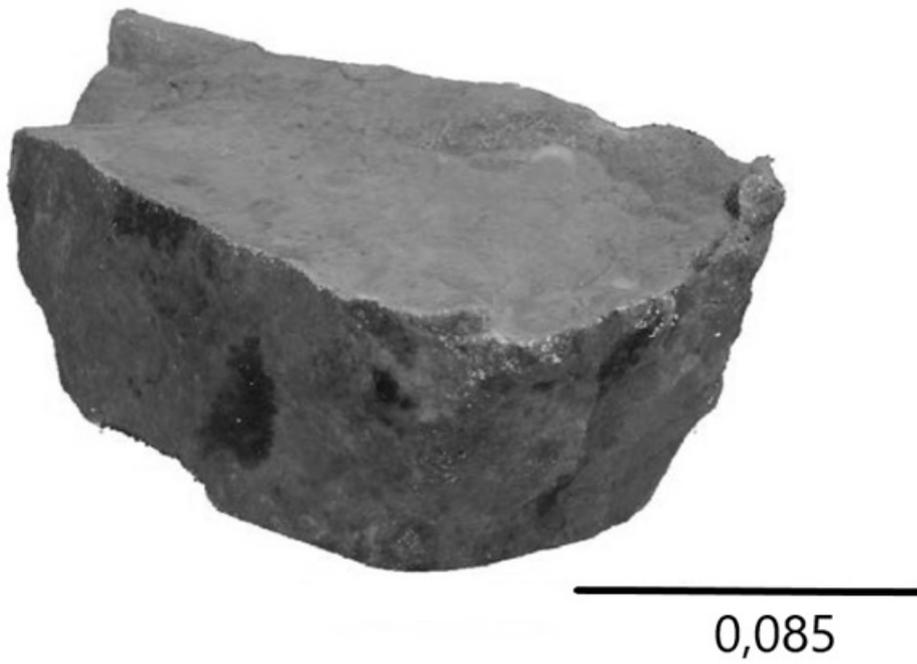


FIG. 4 Cont.

c

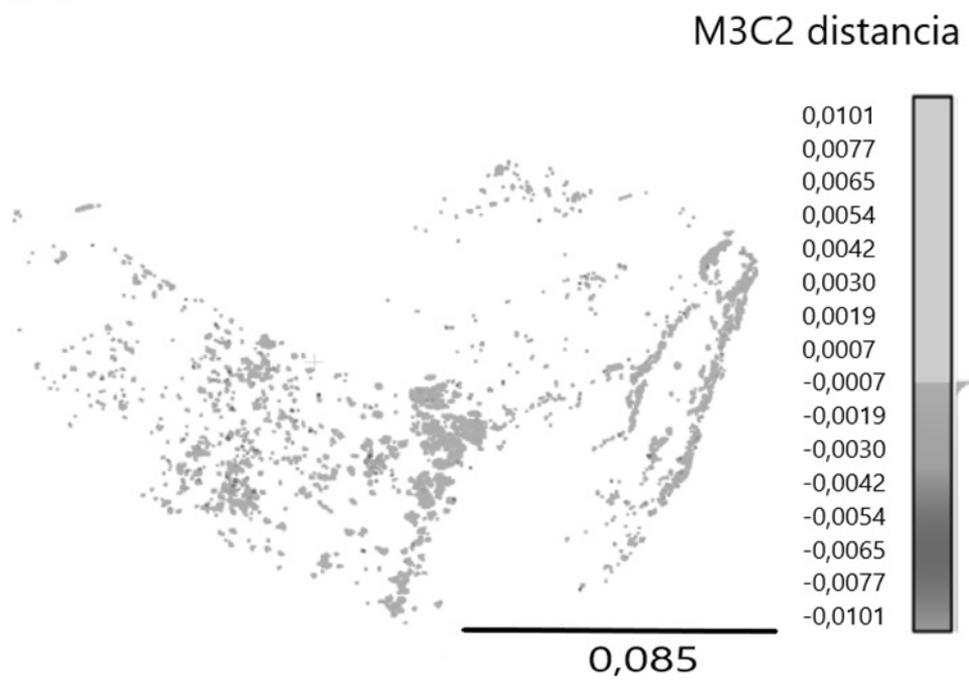


FIG. 5

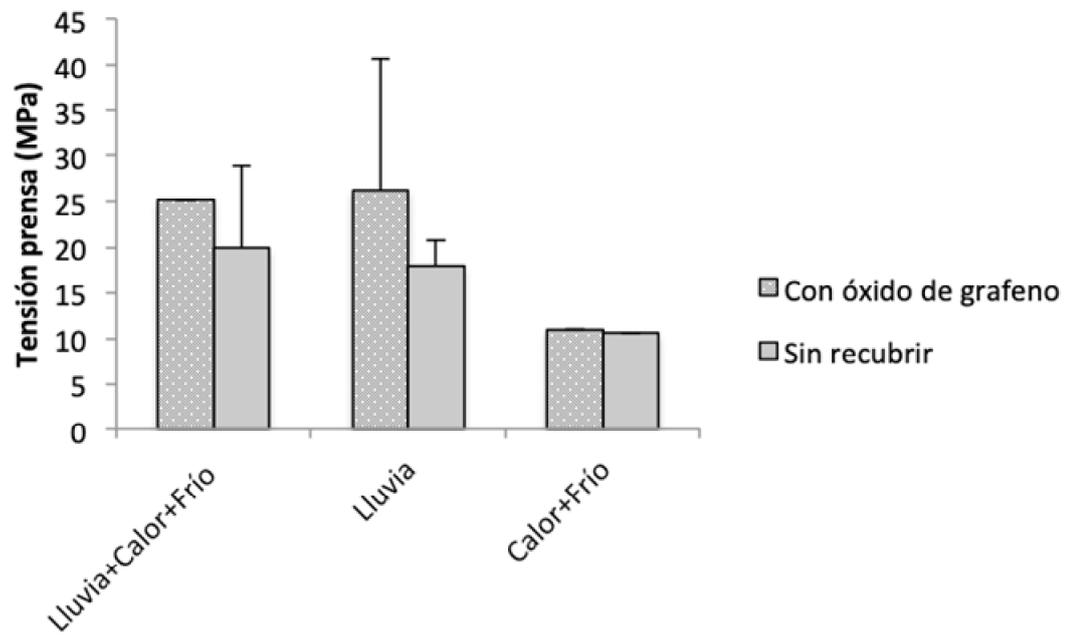


FIG. 6

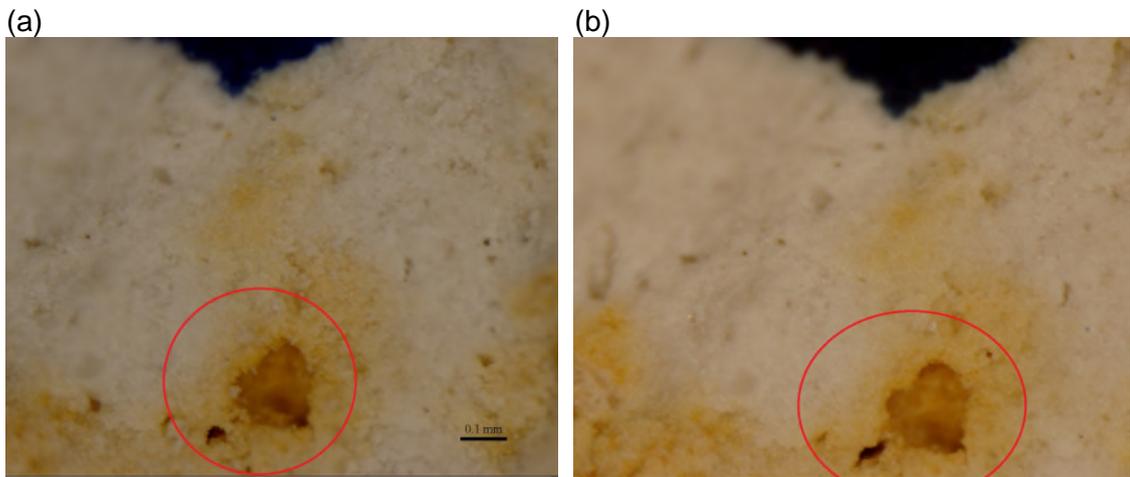


FIG. 7

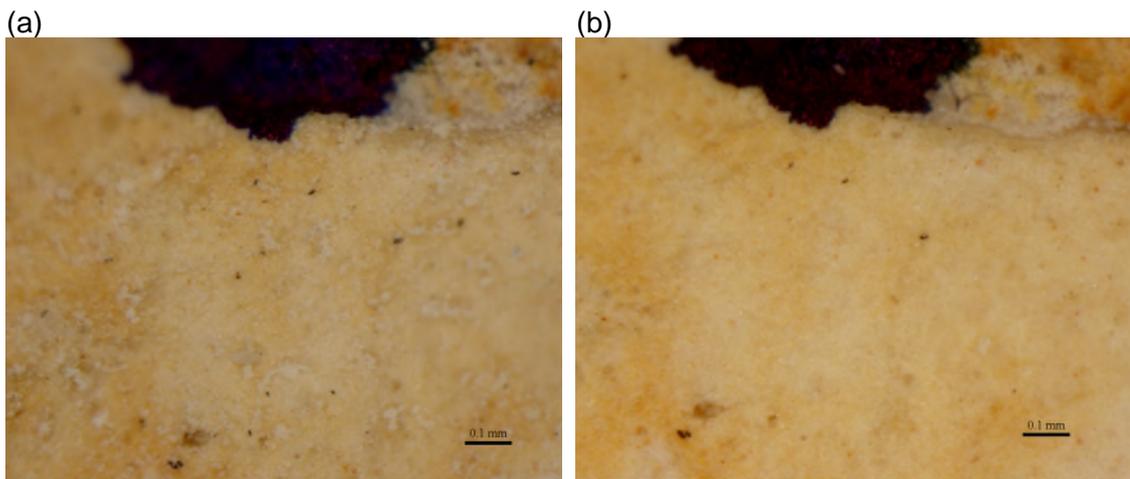


FIG. 8

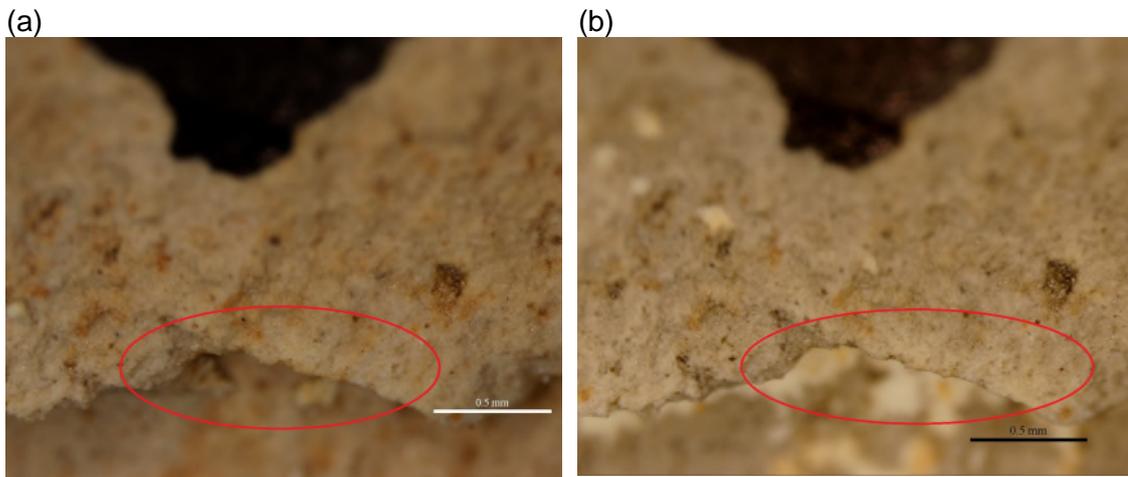


FIG. 9

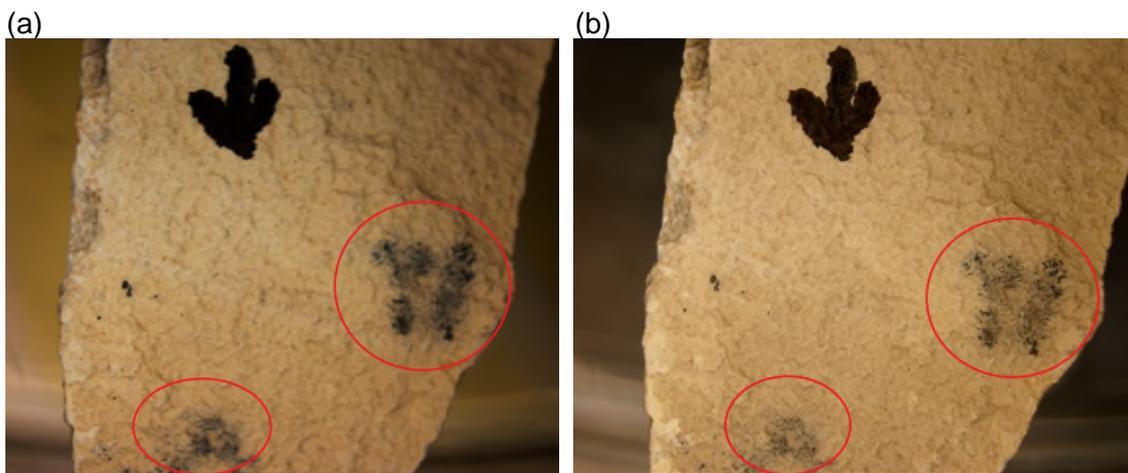


FIG. 10.

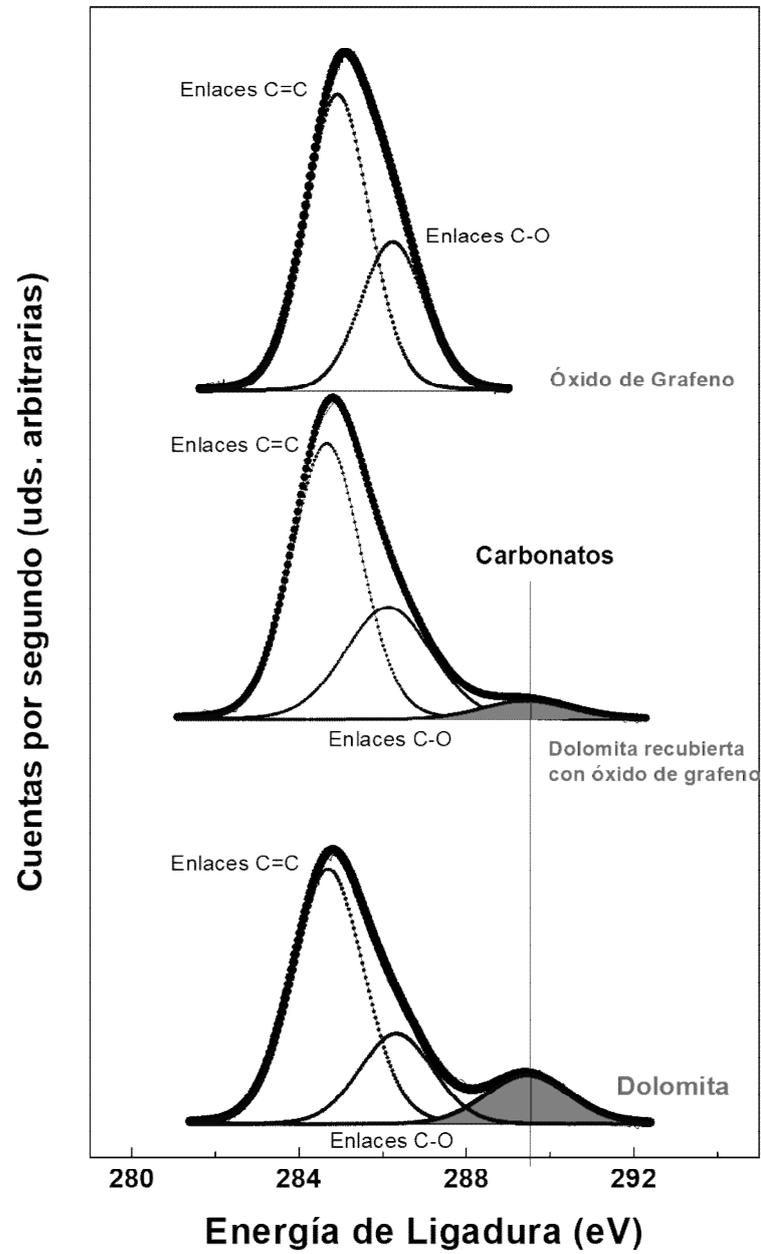


FIG. 11

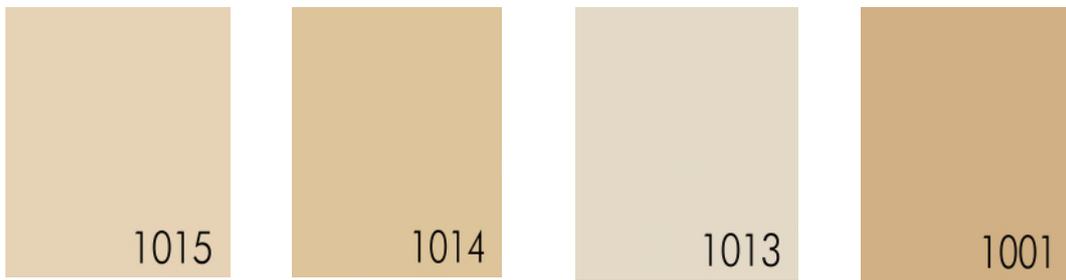


FIG. 12

