



Trabajo Fin de Grado

Grado en Química

Estudio de la viabilidad de la limpieza de manchas metálicas generadas por lixiviados de hierro sobre mármol utilizando geles naturales

Autora:

Sara Puente Muñoz

Directora:

Nagore Prieto-Taboada

Co-Director:

Gorka Arana Momoitio



TRABAJO FIN DE GRADO

GRADO EN QUÍMICA

Estudio de la viabilidad de la limpieza de manchas metálicas generadas por lixiviados de hierro sobre mármol utilizando geles naturales

MEMORIA PRESENTADA POR

Sara Puente Muñoz

FECHA DE MATRICULACIÓN Y DEFENSA: 22/06/2023

DIRECTORA: Nagore Prieto-Taboada

CO-DIRECTOR: Gorka Arana Momoitio

DEPARTAMENTO: Química Analítica



Resumen

El patrimonio cultural es un ámbito que requiere un buen cuidado de sus bienes. Tanto su conservación como restauración deben hacerse de la forma menos invasiva posible, a fin de no estropear las obras de arte. Las manchas de lixiviados de hierro son una de las alteraciones que pueden ocurrir en superficies de mármol, sobre todo si estas se encuentran expuestas. Una de las alternativas más novedosas para su limpieza es el uso de geles naturales. El agar-agar es el gel de referencia en patrimonio, pero en este trabajo se plantean otras alternativas que son el Kudzu o Konjac, que son comúnmente utilizados en el área de la alimentación. Estos geles, gracias a su adhesividad y poder de absorción, permiten la extracción de los metales sin provocar daños en la superficie. Además, el añadir un agente quelante a estos geles puede incrementar su capacidad de extracción y eficacia. Es interesante el uso de quelantes que no sean tóxicos, para así seguir los principios de la química verde.

Este trabajo establece un protocolo para la generación de pátinas artificiales de hierro, de manera que estas manchas sean representativas, reproducibles y homogéneas en probetas de mármol. También estudia la capacidad de limpieza de los geles naturales propuestos y del usado como referencia, así como el uso de quelantes para mejorar la efectividad de estos. Finalmente, también compara de manera cuantitativa mediante técnicas analíticas la eficiencia de los diferentes geles y quelantes para poder determinar el mejor método de limpieza.

Gracias a la colorimetría se observa el cambio de color en la superficie de las probetas, indicando de esta manera qué color es el más cercano al original. La espectroscopia XRF al tener una capacidad elevada de penetración, permite observar la homogeneidad de las pátinas. La espectroscopia Raman, permite realizar la caracterización de los minerales que constituyen la pátina, pudiendo conocer si son los mismos que en pátinas reales. Finalmente, gracias al ICP-MS se puede conocer si la extracción de hierro es cuantificable. Siendo esto así, se ha determinado que el gel con quelante con una mayor eficiencia es el Konjac + Citrato.

Palabras clave: patrimonio cultural, gel, Agar, Kudzu, Konjac, hierro, pátina, quelante.



Abstract

The cultural heritage is an ambit that requires a good charge of his goods. Both its conservation and restoration must be done in the least invasive way possible, in the way to not spoil the works of arts. The leached stains of iron are one of the changes that can happen on the marble surfaces, above all if they are outdoors. One of the most innovative alternatives to cleaning the marble surfaces is the use of natural gels. Agar-agar is the reference gel in cultural heritage, but in this labwork Kudzu and Konjac are proposed as new alternatives, that are mostly used in alimentation area. These gels, due to their adhesiveness and absorption power, allow the extraction of metals without causing damage to the surface. Moreover, the addition of a chelating agent can increase the power of extraction and effectiveness. It is interesting the use of chelants that are not toxic, to follow the Green Chemistry approaches.

This labwork set up a new protocol for the creation of iron artificial patinas, so that they can be representative, reproducible and homogeneous in marble mock ups. Also it studies the cleaning power of the reference gel and the proposed natural gels, as well as the use of chelants to increase their effectiveness. Finally, it also compares in a quantitative way the effectiveness of the different gels and chelants to establish the best cleaning method, using different analytical techniques.

Thanks to the colorimetry it was observed the change of colour in the surface of the mock ups, showing what colour was the closest to the original. The XRF spectroscopy has a high penetration capacity thanks to which it was observed the homogeneity of the patinas. Raman spectroscopy allowed to know what minerals constituted the artificial patina, and if they were the same as the natural ones. Finally, thanks to ICP-MS it could be known if the iron extraction was quantifiable. Being this way, it was determined that the gel with chelant with a higher effectiveness was Konjac with Citrate.

Key words: Cultural heritage, gel, Agar, Kudzu, Konjac, iron, patina, chelant



ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN	1
1.1. MANCHAS METÁLICAS EN MATERIALES PÉTREOS: LIXIVIADOS DE HIERRO EN MÁRMOLES.....	1
1.2. LOS GELES.....	3
1.2.1. Agar.....	4
1.2.2. Kudzu	5
1.2.3. Konjac	5
1.3. MÉTODOS DE ANÁLISIS.....	6
1.3.1. Colorimetría	6
1.3.2. Fluorescencia de Rayos X (XRF).....	9
1.3.3. Espectroscopia Raman.....	10
1.3.4. Espectroscopia de masas con acoplamiento inductivo de plasma (ICP-MS)	11
2. OBJETIVOS	12
3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	12
3.1. SELECCIÓN DEL MÉTODO PARA LA CREACIÓN DE MANCHAS POR LIXIVIADOS DE HIERRO	12
3.1.1. Oxidación de una lámina de acero mediante una “mezcla casera”	13
3.1.2. Oxidación de una lámina de acero mediante lluvia ácida sintética.....	13
3.1.3. Lámina de acero oxidada con agua Ultra pura (Lixiviado)	14
3.1.4. Disolución con sal de Möhr.....	14
3.2. PREPARACIÓN DE PROBETAS PARA LA EVALUACIÓN DE GELES NATURALES	15
3.2.1. Pátinas de Lixiviado	15
3.2.2. Pátinas de sal de Möhr	16
3.3. SELECCIÓN DE AGENTES COMPLEJANTES.....	16
3.4. PREPARACIÓN DE LOS GELES	17
3.4.1. Agar.....	18
3.4.2. Kudzu	18
3.4.3. Konjac	18



3.5. APLICACIÓN DE LOS GELES.....	19
3.6. INSTRUMENTACIÓN PARA LA EVALUACIÓN DE LA EFECTIVIDAD DE LOS GELES	19
3.6.1. Lupa digital.....	20
3.6.2. Colorimetría	20
3.6.3. Espectroscopia XRF.....	20
3.6.4. Espectroscopia Raman.....	21
3.6.5. Digestión ácida y análisis de los geles mediante ICP-MS	21
4. RESULTADOS Y DISCUSIONES	22
4.1. SELECCIÓN DEL MÉTODO DE GENERACIÓN DE MANCHAS POR LIXIVIADOS DE HIERRO	22
4.1.1. Lupa digital.....	23
4.1.2. Espectroscopia XRF.....	24
4.1.3. Espectroscopia Raman.....	25
4.2. ELECCIÓN DEL MEJOR MÉTODO DE LIMPIEZA DE MANCHAS DE LIXIVIADOS DE HIERRO	28
4.2.1. Colorimetría	30
4.2.2. Espectroscopia XRF.....	33
4.2.3. Análisis de geles por ICP-MS	35
5. CONCLUSIONES.....	37
6. REFERENCIAS	39
ANEXO.....	I
ANEXO 1. SELECCIÓN DEL MÉTODO DE GENERACIÓN DE MANCHAS (LIXIVIADOS)	I
Anexo 1.1. Lupa digital	I
Anexo 1.2. Espectroscopia XRF	I
Anexo 1.3. Espectroscopia Raman	II
ANEXO 2. CARACTERIZACIÓN DE LAS PÁTINAS FINALES.....	III
Anexo 2.1. Colorimetría.....	III
Anexo 2.2. Espectroscopia XRF	VII
Anexo 2.3. ICP-MS	VII



1. INTRODUCCIÓN

Para el patrimonio histórico y cultural, es muy importante la conservación y restauración de las obras, debido a que presentan un valor socioeconómico incalculable. La conservación tiene como fin salvaguardar tanto la obra como el testimonio histórico, mientras que la restauración pretende conservar los valores estéticos e históricos respetando los elementos originales [1,2].

Sin embargo, todo patrimonio suele encontrarse expuesto a procesos de degradación. Estos factores pueden ser ambientales o antropogénicos, pero todos ellos concuerdan en lo mismo; amenazan la preservación del patrimonio [2].

Debido a esto, es necesario realizar actuaciones de restauración y conservación, pero basadas en el método científico, para garantizar actuaciones duraderas, compatibles y seguras. Por ello, la ciencia y más concretamente la química, juega un papel fundamental permitiendo diagnosticar, monitorizar y desarrollar metodologías y nuevos materiales para restaurar obras de arte.

En este sentido, una de las actuaciones más importantes de la restauración, es la limpieza de patrimonio histórico. La limpieza posee un rol importante debido a que la suciedad puede generar degradación en la superficie, pudiendo llegar a alterar de manera irreversible los componentes de la obra. Las obras pueden acumular diferentes compuestos, como sales inorgánicas, compuestos hidrofóbicos, pátinas metálicas, etc. [2]. Sin embargo, las limpiezas deben respetar los materiales, garantizando su seguridad, así como la del medio ambiente y de las personas. Por ello, es importante realizar limpiezas específicas basadas en el conocimiento del problema, evitando actuaciones basadas en “prueba y error”.

1.1. MANCHAS METÁLICAS EN MATERIALES PÉTREOS: LIXIVIADOS DE HIERRO EN MÁRMOLES

Los materiales pétreos utilizados en construcciones al aire libre están expuestos a diferentes agentes capaces de alterarlos. Estas alteraciones pueden clasificarse



generalmente como envejecimientos o erosiones. Pueden ocurrir diferentes tipos de revestimientos o lixiviaciones, como, por ejemplo, la interacción entre contaminantes u organismos con el material de la superficie [3].

Uno de los metales principales capaz de generar estas lixiviaciones es el hierro. Minerales de hierro utilizados en diferentes objetos, generalmente hierro metálico, pirita (FeS_2) o siderita (FeCO_3), al encontrarse en contacto con una atmósfera oxidante como el aire son capaces de oxidarse. Por ello, una vez oxidados, al ponerse en contacto con una superficie pétreo, son capaces de generar lixiviaciones [4].

Estas alteraciones pueden considerarse, además de perjudiciales para la estética del objeto, dañinas para su integridad física alterando la química superficial de la obra, o incluso penetrando al interior. Por esto, es necesario eliminar o reducir estas alteraciones [3].

Uno de los materiales más sensibles es el mármol, una roca granular, generalmente caliza, que ha sido recristalizada debido a efectos como el calor, presión o soluciones acuosas. Petrográficamente, consiste en un mosaico de granos de calcita, que suelen estar distribuidos de manera cristalina [5].

La principal aplicación del mármol ha sido cubrir grandes superficies para la decoración, mediante losas. Las losas poseen una gran importancia estética, como su color homogéneo o textura, además de mantener el nivel de uniformidad en toda la superficie. Por eso, las alteraciones cromáticas por lixiviados son especialmente indeseadas, además del daño que se puede producir en el material [6].

De manera general, el método de limpieza debe ser muy específico y efectivo en la eliminación de las deposiciones indeseadas, siendo a la vez muy respetuoso con el sustrato que se está limpiando. Un amplio rango de técnicas no destructivas puede ser utilizadas para observar de manera preliminar todas las condiciones mencionadas con anterioridad [7].



1.2. LOS GELES

Uno de los mayores requisitos para la limpieza de patrimonio, es que los materiales de limpieza sean biocompatibles, biodegradables, además de ser respetuosos con el medio ambiente y las personas. Por ello, los materiales más utilizados a día de hoy suelen ser biopolímeros, como celulosa o ácido poliacrílico, nanomateriales o geles naturales como el agar-agar [2].

Estas sustancias permiten preparar hidrogeles, que son ampliamente aplicados en campos como la biología, biomedicina o farmacia entre tantos [2]. Los geles pueden definirse como sistemas bifásicos formados, por al menos, dos componentes: Un polímero y una fase fluida [8]. Son considerados materiales suaves, constituidos por largas cadenas poliméricas dispersadas en un líquido, formando una red tridimensional [9].

Los agentes gelificantes son capaces de retener líquidos en su interior y con la ventaja de que son fácilmente extraíbles de la superficie. Además, mejoran la sostenibilidad de los tratamientos debido a que están libres de disolvente, una práctica que está en auge. Sus grandes propiedades hacen que sean de gran interés para la conservación del patrimonio, además de ser un método muy versátil y de bajo costo [9, 10]. Así, el uso de estos geles está desplazando a los métodos tradicionales que se basan en una limpieza mecánica o mediante disolventes orgánicos que pueden interactuar con los componentes de una obra, y generar defectos [11].

Los geles más utilizados para la restauración del patrimonio cultural son los geles que contienen polisacáridos, como el agar-agar o gellan, debido a que son capaces de solubilizar parte de las impurezas, eliminándolas de la superficie de la obra y actuar como contenedores de sustancias de limpieza [12, 13].

En este sentido, los geles se usan principalmente como contenedores de sustancias limpiadoras, controlando la humedad y el tiempo de aplicación. En este sentido, tienen especial interés los agentes quelantes, debido a que se ha demostrado que su utilización puede resultar efectiva para la limpieza de lixiviados de distintos metales [14]. Los agentes quelantes son compuestos químicos capaces de reaccionar con los



metales para formar complejos estables, los cuales suelen ser solubles en agua [15]. Los quelantes más utilizados en la conservación del patrimonio suelen ser la sal disódica de ácido etilendiaminotetraacético dihidrato (EDTA, $C_{10}H_{14}N_2Na_2O_8 \cdot 2 H_2O$), citrato sódico tribásico dihidrato ($C_6H_5Na_3O_7 \cdot 2 H_2O$), ácidos carboxílicos (-COOH) o ácido tioglicólico ($C_2H_4O_2S$). Sin embargo, se ha demostrado que muchos de estos quelantes pueden resultar tóxicos o incluso corrosivos para las personas, como el ácido tioglicólico, o que son capaces de degradar superficies como el mármol, debido a la elevada afinidad que posee por el calcio, como es el caso del EDTA. Debido a esto, es importante estudiar otros quelantes, más afines con los principios química verde, sobre todo en los casos de aplicación en obras en exterior, donde los reactivos químicos pueden llegar al medio ambiente [16].

En línea con los principios de la química verde, tanto los geles como los quelantes deben ser compuestos naturales no tóxicos, que respeten tanto el medio ambiente y la salud humana a la vez que no se genere ningún tipo de alteración en el mismo. En este sentido, los geles naturales son la mejor opción para las limpiezas, siendo el agar-agar el principal gel utilizado en restauración. Sin embargo, también es un medio rico para la proliferación de microorganismos. De hecho, es uno de los medios utilizados normalmente en microbiología para el cultivo de microorganismos [9]. En este sentido, hay nuevos geles naturales utilizados en otras áreas que pueden ser de interés para la limpieza de superficies pétreas que aún no se han explorado, como son el Kudzu y el Konjac.

1.2.1. Agar

Se trata de un polisacárido natural que se extrae a partir de las membranas de diferentes tipos de algas rojas, como las algas *Gracilaria*, *Gelidium*, *Pterocladia*, *Acanthopeltis* y *Ahnfeltia* [17, 10]. Son capaces de formar geles termorreversibles, semirrígidos e hidrofílicos, con el simple hecho de dispersar el agar en el agua, calentarlo por encima de 90 °C y dejándolo enfriar. La concentración de Agar en los geles suele ser entre el 2-6% [9, 10].

El Agar está principalmente constituido por dos estructuras básicas, una que es altamente gelificante, la agarosa, y otra poco gelificante, la agaropectina, tal y como se observa en la **Figura 1**. La Agarosa está constituida por unidades lineales de repetición del disacárido Agarobiosa. Tal y como se puede observar en la **Figura 1**, la característica común entre ambas estructuras es que están compuestas por los monómeros de la galactosa, D-galactosa y 3,6-anhidro-L-galactopiranososa [17].

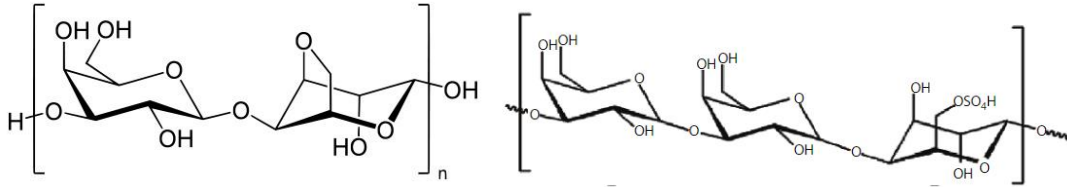


Figura 1.- Estructura química de la Agarosa y de la Agaropectina [17].

1.2.2. Kudzu

El *Pueraria montana*, más conocido como Kudzu, se trata de una enredadera leguminosa invasora originaria de Asia, utilizándose como planta medicinal en la medicina tradicional China [18, 19]. El Kudzu está constituido prácticamente por almidón, al 99%, y en una pequeña cantidad por proteínas, lípidos, cenizas e isoflavonas [20].

Las características que hacen que el Kudzu sea un compuesto tan resistente son la gran capacidad que posee para transformar la biomasa en cualquier ciclo de crecimiento y su habilidad para fijar Nitrógeno atmosférico [19].

El Kudzu comenzó a aislarse mediante métodos de precipitación, al igual que otras plantas como las patatas o el maíz. Al igual que el agar, tiene la capacidad de formar geles [19]. Esta propiedad hace que sea un gran material de interés para la conservación del patrimonio histórico y como agente limpiador, además parece presentar otras propiedades interesantes como la resistencia a la colonización de microorganismos biológicos, actualmente en estudio [21].

1.2.3. Konjac

El Konjac glucomanano, más conocido como Konjac, es un biopolímero natural soluble en agua. Posee un gran interés debido a que se puede utilizar como fuente

de energía renovable, además de un buen agente de empaquetamiento de materiales, debido a su capacidad de formación de película [22]. También goza de una biodisponibilidad y biocompatibilidad elevada, además de su capacidad gelificante, que hace que se utilice para comida, farmacéutica y como material absorbente [23].

Se trata de un polisacárido natural que se encuentran en las raíces y tubérculos de la planta *Amorphophallus konjac*. Está compuesto por D-Glucosa y D-Manosa, unidos mediante unidades β -1,6-glucosilo, y que posee una estructura como la que se observa en la **Figura 2** [22,24]. Al igual que el Kudzu, su utilización ha despertado interés en el ámbito de la restauración como alternativa a los geles actuales.

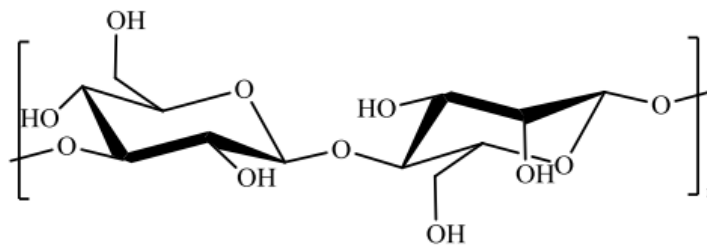


Figura 2.- Estructura química del Konjac [25].

1.3. MÉTODOS DE ANÁLISIS

Para el desarrollo de nuevos métodos de limpieza de lixiviados metálicos de superficies pétreas, es necesario realizar una caracterización previa y posterior de los materiales, para realizar comparaciones cuantitativas. Para ello, existen diferentes técnicas analíticas, capaces de realizar la caracterización de las superficies a estudio, pero son de especial interés las técnicas espectroscópicas no destructivas, como, por ejemplo, la colorimetría, Fluorescencia de Rayos X (XRF) y espectroscopia Raman. Pero, por otro lado, técnicas que permitan la cuantificación del contenido metálico eliminado son de interés, como por ejemplo la Espectrometría de Masas con Plasma Acoplado Inductivamente (ICP-MS).

1.3.1. Colorimetría

Los lixiviados de hierro son capaces de generar un cambio de color en el mármol. Este color suele ser marrón anaranjado, alterando la apariencia del mármol [4]. Para el contexto del patrimonio, el uso y reproducción de un color específico en ocasiones



es complicado, debido a todos los factores que engloba el color. Sin embargo, un colorímetro es capaz de medir ese color de forma reproducible y cuantitativa, gracias a diferentes factores que se explicaran a continuación **[26]**.

El color está originado por la capacidad de los cuerpos para absorber y reflejar la luz. Se conoce que el rango del visible está comprendido entre 380-400 y 740-750 nm, siendo el violeta el color de menor longitud de onda y el rojo el de mayor. Generalmente, la percepción humana sobre los colores es muy personal y subjetiva, y por ello se necesita una ciencia capaz de poder cuantificar estos colores; la colorimetría **[27]**.

La colorimetría es una ciencia que estudia los colores y cómo cuantificarlos, es decir, obtener valores numéricos a partir de los colores **[28]**. El color tiene tres atributos principales, los cuales son necesarios de distinguir para una correcta comprensión de la técnica **[29, 30, 31]**:

-Tono: Es la cualidad que permite distinguir entre distintos colores, cómo se percibe el color de un objeto. El tono está relacionado con el círculo monocromático y su recorrido.

-Luminosidad: Se define como la cantidad de luz reflejada por el objeto, es decir, la claridad u oscuridad con la que se puede observar un color.

-Saturación: Representa la pureza del color o su intensidad cromática.

El colorímetro es una de las formas más comunes para la medida del color. Se trata de un dispositivo triestimular (que posee tres filtros) y consiste en separar los componentes RGB (Red, Green and Blue) de la luz, para así poder proporcionar los tres valores que definen un color de manera unívoca **[27, 31]**. Para una mejor comprensión, se van a explicar dos mecanismos de escalas para la expresión numérica del color CIE o CIELAB y CIELCH. Para ello, es necesario definir el concepto de espacio de color **[31]**.

El espacio de color es una forma de expresar el color de un objeto mediante símbolos, donde generalmente suele ser un número [30]. Para ubicar un color en este espacio, se utilizan tres tipos de coordenadas: XYZ, L*a*b* y L*C*h [31].

El espacio de color L*a*b*, conocido como CIELAB, define tres parámetros diferentes, donde L* es la luminosidad, y a*b* son las coordenadas cromáticas. El eje a* posee un recorrido de rojo al verde, el eje b* un recorrido del amarillo al azul, y finalmente el eje L* un recorrido del blanco al negro [31].

En cuanto al espacio de color L*C*h conocido como CIELCH, posee una ventaja frente al CIELAB, y es que, al utilizar coordenadas polares en lugar de cartesianas, es fácil correlacionar los valores obtenidos mediante este espacio de color con otros, gracias a diferentes ecuaciones [31]. De esta forma, pueden definirse las diferentes coordenadas mostradas en la **Figura 3**. L* sigue expresándose como la luminosidad, pero C* hace referencia al croma o saturación y h* al tono o matiz, es decir, los tres atributos principales del color [32].

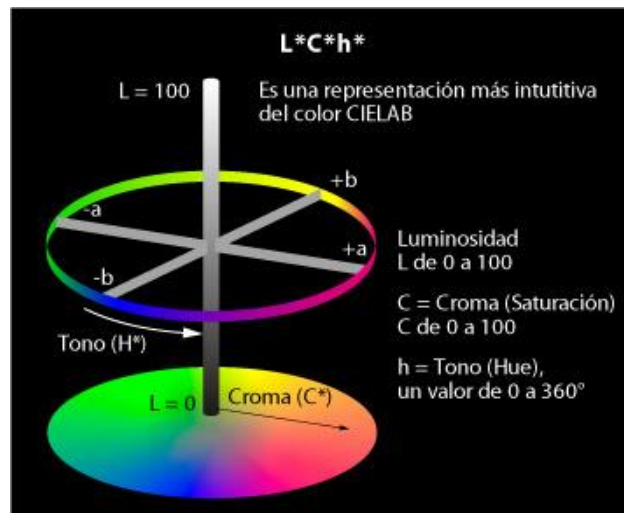


Figura 3.- Espacio de color CIELCH [30].

Para obtener el valor C* a partir de los valores de CIELAB, se utiliza la **Ecuación 1** [32]:

$$C^* = \sqrt{(a^{*2} + b^{*2})} \quad (1)$$

Ahora, para hacer las comparativas de color entre dos muestras distintas, se utiliza la **Ecuación 2**, que corresponde a la variación de color (ΔE) entre dos muestras [32]:

$$\Delta E = \sqrt{\Delta L^{*2} + \Delta a^{*2} + \Delta b^{*2}} \quad (2)$$

1.3.2. Fluorescencia de Rayos X (XRF)

La espectroscopia XRF permite analizar una distribución de elementos en el área escaneada, pudiendo identificar cuál es el metal que ha generado el lixiviado sobre la superficie de mármol. Gracias a la identificación del metal, se puede llevar a cabo la estrategia de limpieza a seguir.

La espectroscopia XRF es un método de análisis cualitativo y semi-cuantitativo para el análisis de elementos con peso atómico superior a doce [33]. Se trata de una técnica no destructiva, la cual realiza un análisis a nivel atómico. La técnica trata de bombardear electrones suficientemente energéticos, o con radiación X, a un átomo, de manera que se expulsa un electrón de los niveles internos de dicho átomo. El lugar de este electrón se ocupa rápidamente por otro electrón del átomo, perteneciente a un nivel exterior, y este a su vez se ocupa por un electrón aún más externo [34].

La energía de la radiación emitida es característica de cada elemento y de su transición electrónica particular [34]. Estas transiciones electrónicas (en las que no se encuentran involucrados los electrones más internos de los orbitales atómicos) son reflejadas como líneas de Rayos X en los espectros XRF. Podemos tener 3 tipos diferentes de series, denominadas K, L y M, siendo la serie K la más interna del átomo y la M la más externa, tal y como se observa en la **Figura 4 [34]**.

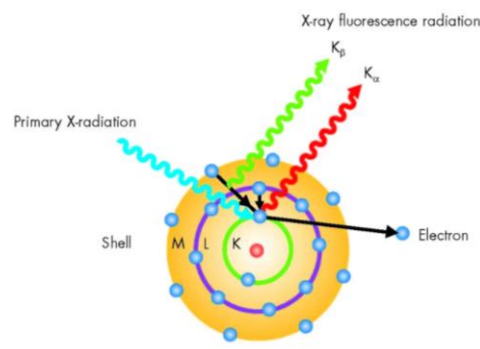


Figura 4.- Esquema de generación de Rayos X debido al movimiento del electrón [35].

La ventaja de esta técnica es que es no destructiva, por lo que no se altera la muestra, que es un factor muy importante cuando se trabaja con patrimonio histórico.



1.3.3. Espectroscopia Raman

La espectroscopia Raman es una de las técnicas más utilizadas en materiales de patrimonio cultural. En el caso de análisis de manchas metálicas, es importante debido a que pueden identificarse los diferentes minerales que conforman el lixiviado.

Esta técnica espectroscópica no destructiva de análisis molecular, se basa en irradiar una muestra con una fuente láser de radiación monocromática en la región visible o infrarroja, para que la muestra disperse radiación [36]. Esta radiación, cuando incide en un compuesto que posee moléculas polarizables, se denomina efecto Raman. De esta manera, nos permite determinar la estructura y composición de grupos orgánicos e inorgánicos [34].

La radiación dispersada puede ser de tres tipos: Dispersión Stokes, AntiStokes o Rayleigh. Esta última, cuya longitud de onda coincide con la irradiada, es significativamente más intensa que las otras dos, pero no es de interés. Por otro lado, las líneas de Stokes se encuentran a números de onda inferiores que la Rayleigh, pierden energía, mientras que las líneas AntiStokes se encuentran a números de onda menores, es decir, ganan energía. Suele ser habitual que las líneas Stokes sean ligeramente más intensas que las AntiStokes [36]. Este fenómeno se muestra en la

Figura 5.

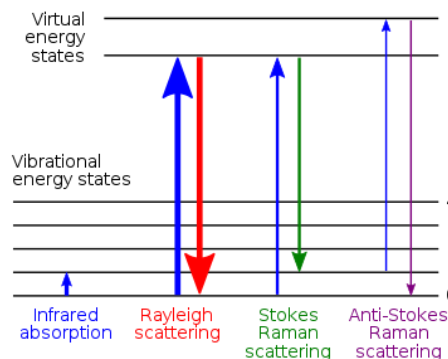


Figura 5.- Esquema de los estados energéticos de las dispersiones Rayleigh y Raman [37].

Habitualmente, suele trabajarse sobre las líneas de Stokes, pero debido a que la fluorescencia puede interferir en su desplazamiento, en estos casos suelen utilizarse las líneas AntiStokes [36].

1.3.4. Espectroscopia de masas con acoplamiento inductivo de plasma (ICP-MS)

El análisis metálico cuantitativo permite evaluar la eficiencia de una limpieza, por lo que ICP-MS es una técnica de especial relevancia para el desarrollo de métodos de limpieza de lixiviados metálicos.

La técnica de espectroscopia de masas con plasma acoplado inductivamente (ICP-MS) está basada en la detección de iones o en la emisión espontánea de fotones de una muestra. De esta manera, se puede cuantificar e identificar los elementos que constituyen a dicha muestra. La elevada temperatura del ICP garantiza una descomposición completa de la muestra en sus átomos constituyentes [38] y la ionización de la mayoría de los átomos. Esto es debido a que se posee un gas muy caliente, Argón generalmente, que se activa mediante calor por inducción proveniente de una bobina eléctrica, lo que hace que el gas sea un conductor eléctrico, por la ionización de sus componentes [39].

El espectrómetro de masas hace una separación y detección de los iones formados mediante su relación masa/carga (m/z). De esta manera, se pueden analizar la mayoría de los elementos de la tabla periódica, desde el Litio al Uranio, con límites de detección (LOD) muy bajos, generalmente entre 0.01-1 partes por billón [39].

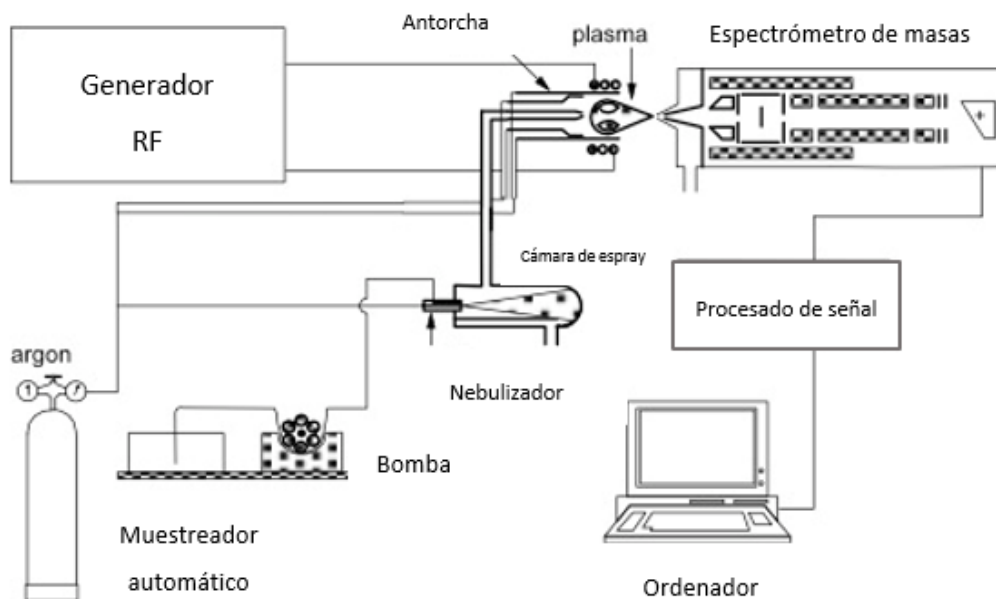


Figura 6.- Esquema de un instrumento ICP-MS [40].



2. OBJETIVOS

El objetivo principal de este trabajo es desarrollar nuevos métodos de limpieza de lixiviados de hierro en mármol mediante el uso de geles naturales (Kudzu y Konjac) en línea con la química verde como alternativa a los geles actuales.

Como objetivos parciales para la obtención del objetivo global están: (1) Establecer el protocolo de envejecimiento para la generación de pátinas artificiales de hierro más adecuado para generar manchas representativas, reproducibles y homogéneas en probetas de mármol. (2) Estudiar la capacidad de limpieza de los geles naturales propuestos (Kudzu y Konjac) y del usado como referencia (agar-agar), así como el uso de quelantes para mejorar la efectividad estos. (3) Comparar de manera cuantitativa mediante técnicas analíticas la eficiencia de los diferentes geles y quelantes para poder determinar el mejor método de limpieza.

3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

3.1. SELECCIÓN DEL MÉTODO PARA LA CREACIÓN DE MANCHAS POR LIXIVIADOS DE HIERRO

Para la creación de las pátinas artificiales de hierro, se llevaron a cabo varios experimentos, a partir de la literatura consultada ya que no había un consenso o método establecido [41, 42]. Se intentó que las pátinas artificiales tuvieran la misma composición que las reales y una superficie lo más homogénea posible, para así poder probar la eficacia de los geles de limpieza. De esta manera, la extracción del hierro puede considerarse reproducible, mientras que en caso de que la pátina fuera heterogénea no se podría sacar dicha conclusión.

Se hicieron cuatro experimentos distintos, de forma paralela, para la creación de los lixiviados. Para ello, con la ayuda de una sierra radial de la marca SiMA (Granada, España), se prepararon cuatro probetas de dimensiones 6 x 3 x 1.5 cm (± 1 cm, grosor fijo) de mármol blanco, una por cada método de creación de manchas, las cuales se analizaron posteriormente en busca de la mejor patina.



3.1.1. Oxidación de una lámina de acero mediante una “mezcla casera”

Para el primer protocolo, se intentó realizar una oxidación rápida de una lámina de acero de tipo Corten (Fe-C; aleado con Cobre, Cromo y Níquel) mediante una mezcla utilizada habitualmente en manualidades para envejecer el acero. Se prepararon 150 mL de esta mezcla, que contenía los siguientes reactivos: Peróxido de hidrógeno (33%, 10 mL), ácido acético (100%, 4 mL) y cloruro sódico (18.5 g). Se llegó al volumen final con agua ultra pura.

Todo ello se mezcló y se roció sobre la plancha de acero con la ayuda de un rociador.

Al rociarlo sobre la lámina de acero se obtuvo una disolución de color rojo anaranjado, que con la ayuda de una pipeta Pasteur, se fue depositando sobre la superficie de la probeta. Este protocolo se realizó en ciclos de 24 horas durante cinco ciclos.

3.1.2. Oxidación de una lámina de acero mediante lluvia ácida sintética

Se preparó una disolución de lluvia ácida sintética para oxidar la lámina de acero, a partir de la bibliografía encontrada [43]. Para una disolución de 100 mL, las cantidades de reactivos utilizados fueron los que se recogen en la **Tabla 1**:

Tabla 1.- Reactivos y cantidades utilizadas para la preparación de 100 mL de lluvia ácida sintética [43].

Reactivos	Cantidades
Ácido sulfúrico (96%): H ₂ SO ₄	1.73 mL
Ácido nítrico (69%): HNO ₃	1.13 mL
Cloruro de amonio: NH ₄ Cl	4.6 mg
Sulfato sódico: Na ₂ SO ₄	3.2 mg
Nitrato de sodio: NaNO ₃	2.13 mg
Cloruro sódico: NaCl	8.49 mg

Para su aplicación, la lámina de acero se sujetó en posición vertical con una pinza y un soporte, y debajo se colocó un vaso de precipitados para recoger el lixiviado, tal y como se observa en la **Figura 7**.

La disolución se introdujo en un rociador y sobre la lámina se fue rociando la disolución en ciclos de 24 horas, durante tres ciclos. La disolución recogida en el vaso de precipitados, con la ayuda de una pipeta Pasteur, se fue depositando sobre la superficie de la probeta.



Figura 7.- Aspecto de la lámina de hierro tras su oxidación con la disolución de lluvia ácida.

3.1.3. Lámina de acero oxidada con agua Ultra pura (Lixiviado)

Tras oxidar la lámina de acero mediante la mezcla del **Apartado 3.1.1.** durante una semana, se procedió a realizar un nuevo protocolo sobre esta lámina. Esta lámina ya oxidada se roció con un rociador que contenía agua ultra pura, la cual caía sobre un vaso de precipitados. Esta agua se recogía, con la ayuda de una pipeta Pasteur, y se depositaba de la manera más homogénea posible sobre la superficie de la probeta de mármol. Esta prueba se realizó durante dos ciclos. A este método de creación de manchas se le se ha denominado con el nombre de “Lixiviado”.

3.1.4. Disolución con sal de Möhr

Para la creación de esta última pátina, se realizó una disolución de concentración 0.1M de sal de Möhr ($(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) de la marca Panreac Química S.A. (Barcelona, España), y se introdujo la probeta dentro de la disolución, durante de cinco días.

La razón de utilizar sal de Möhr en lugar de cualquier otra sal de hierro, fue debido a que, tanto los iones amonio como sulfato que contiene la sal, son iones que aparecen en la naturaleza, y concretamente en las pátinas reales. Además, la sal de Möhr está compuesta por Fe(II), que, al estar en contacto con una atmósfera oxidante, como el

propio aire, sufre una reacción reducción-oxidación donde este hierro pasa a Fe(III), que es el ion presente en los lixiviados naturales.

3.2. PREPARACIÓN DE PROBETAS PARA LA EVALUACIÓN DE GELES NATURALES

Una vez conocidos cuáles iban a ser los métodos de creación de pátinas artificiales, se procedió a preparar más probetas. Se cortaron 40 probetas de mármol blanco de dimensiones 4.5 x 4.5 x 1.5 cm (± 0.5 cm, grosor fijo). La mitad de las probetas fueron utilizadas para el método del lixiviado y la otra mitad para el método de Möhr. Cada una de las probetas se marcó con un número distinto, yendo desde el uno hasta el veinte, y se escogieron quince de ellas (ver **Apartado 4.2.**). Esta decisión fue tomada dependiendo de cuáles fueron las patinas más homogéneas y con mayor cantidad de hierro.

3.2.1. Pátinas de Lixiviado

Para la generación de estas pátinas, se siguió el mismo procedimiento que en el **Apartado 3.1.3.** realizando cada día el ciclo de generación de lixiviado y aplicación en la probeta. En este caso, la duración del experimento fue de diez ciclos. En la **Figura 8** se puede observar el montaje para la realización del envejecimiento. Además, para evitar la generación de costra de óxido en la superficie de las probetas, y favorecer la penetración del hierro en el material, se les realizó una limpieza con agua ultra pura cada cuatro ciclos (dos limpiezas entre ciclos).

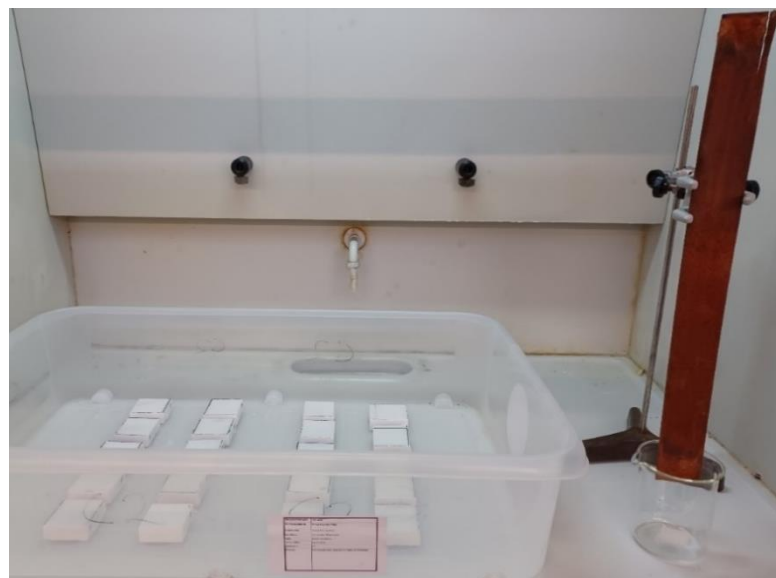


Figura 8.- Montaje para la creación de las pátinas finales mediante el método de Lixiviado.

3.2.2. Pátinas de sal de Möhr

En este caso, se siguió el mismo procedimiento que en el **Apartado 3.1.4.**, sumergiendo las probetas en la disolución de sal de Möhr (ver **Figura 9**) y el envejecimiento también duró diez ciclos. En este caso se realizaron cambios de la disolución de Möhr cada tres ciclos (1.5 L de disolución que se preparaba de nuevo) con el fin de disponer de hierro oxidable durante todo el envejecimiento. En cada ciclo se eliminaba el exceso de hierro de la superficie de las probetas igual que en el caso anterior.



Figura 9.- Protocolo para la creación de las pátinas mediante el método de sal de Möhr.

3.3. SELECCIÓN DE AGENTES COMPLEJANTES

Con el fin de mejorar la extracción del hierro del mármol, se planteó la utilización de agentes complejantes junto con los geles, que es una práctica común en restauración, siendo el EDTA el más habitual [16]. Para la selección de estos se consultaron trabajos previos de bibliografía, así como las tablas con las constantes de formación de los complejos (K_f) de cada uno de los agentes quelantes con el Fe(III) [4, 44].

Teniendo todo esto en cuenta, se determinó que los mejores quelantes para la limpieza de los lixiviados de hierro, eran aquellos que se muestran en la **Tabla 2**. Por tanto, los reactivos utilizados fueron EDTA 99%, de Panreac Química S.A. (Barcelona, España), L-Cisteína 97% ($C_3H_7NO_2S$) de Sigma-Aldrich (China), citrato sódico tribásico



dihidrato 99% de Sigma-Aldrich (Austria) y oxalato sódico 99.5% ($C_2Na_2O_4$) de Sigma-Aldrich (España).

Además de las constantes, se tuvo en cuenta que los quelantes no fuesen tóxicos con el medio ambiente ni con los seres vivos, en línea con la química verde y con los objetivos del presente trabajo de fin de grado.

Tabla 2.- Constantes de formación para complejos de Fe(III) con diferentes ligandos.

Agente quelante	Kf	Referencia
EDTA	25	[4]
L-Cisteína	32.7	[4]
Citrato sódico	11.5	[4]
Oxalato sódico	9.4	[44]

En cuanto a la concentración a utilizar se tomaron en consideración los trabajos previos a este, que tenían como premisa estudiar la efectividad de la limpieza de lixiviados de cobre sobre la superficie de mármol, mediante geles naturales [30, 45]. En este trabajo, se determinó que la concentración óptima de quelante a añadir en los geles era de un 3%.

3.4. PREPARACIÓN DE LOS GELES

Como gelificantes, se utilizaron Agar-agar como gel de referencia, calidad para microbiología de Fluka Analytical (España), raíz de Kudzu de Mitoku Co. (Tokio, Japón) y raíz de Konjac de Biotiva (Alemania). Todos los geles son polvos blancos de diferente granulometría y compactación, pero con similar presentación. Aun así, en el caso del Kudzu se homogeneizó el polvo con ayuda de un mortero de ágata. Los porcentajes de trabajo de los geles fueron escogidos por trabajos previos [30, 45]. Cuando se prepararon geles con quelantes, se disolvieron los reactivos en el agua inicial y el resto del procedimiento fue el mismo.

Para la preparación de los geles, se empleó un termómetro y placas Petri de plástico ($\varnothing = 8.5$ cm), además de material de vidrio según necesidad. Además, para el Agar y Kudzu se utilizó un agitador magnético digital con calefacción H03D de Labbox



Instruments. El aspecto de cada uno de los geles, tras su preparación, puede observarse en la **Figura 10**.

3.4.1. Agar

Para el caso del Agar, se intentó disolver en frío la mayor cantidad de gelificante necesaria para lograr un porcentaje en peso del 2 % y se calentó el agua a 85 °C. La mezcla se vertió en una placa Petri y se dejó enfriar, obteniéndose un gel transparente y homogéneo de rigidez consistente.

3.4.2. Kudzu

Para el Kudzu, se añadió la cantidad necesaria para obtener un porcentaje en peso del 12%. Se disolvió la mayor cantidad del gel en frío, y se calentó hasta aproximadamente 65 °C, pasando de un color blanquecino a más amarillento. Para conseguir una rigidez similar al resto de geles, tuvo que emplearse una concentración más elevada. Una vez adquirió la consistencia deseada, se transfirió a una placa Petri.

3.4.3. Konjac

Finalmente, con el Konjac, se añadió una cantidad correspondiente al 6% en peso. Se observó una gelificación bastante rápida; este gelificaba tras pocos segundos en contacto con agua fría. Se obtuvo un gel transparente, aunque con un mayor contenido de burbujas que los anteriores, menos homogéneo y más pegajoso que el resto.



Figura 10.- Aspecto de los geles tras su preparación, siendo de izquierda a derecha: Agar, Kudzu y Konjac.



3.5. APLICACIÓN DE LOS GELES

Para la limpieza de las probetas envejecidas con los métodos seleccionados se prepararon geles puros y con quelantes, un total de cinco formulaciones para cada gel (gel puro y gel con 4 tipos de quelantes) que fueron aplicados cada uno en una probeta previamente envejecida. La preparación de los geles se realizó un día antes de la aplicación, y estos se mantuvieron refrigerados y recubiertos con papel Para Film para así evitar la posible proliferación de bacterias u hongos. Además, de esta manera, se garantizaba una mejor consistencia de los geles.

En el momento de aplicación de los geles, todos fueron recortados con la misma área, (circunferencia de 3.1 cm de diámetro), y se posaron sobre el centro de las probetas, para así asegurar el máximo contacto. A cada probeta se le aplicó un gel y quelante distinto, y se les asignó una numeración recogida en la **Tabla 3**. Esta numeración fue idéntica tanto para el caso de las probetas de Lixiviado como para las de Möhr.

Tabla 3.- Asignación gel/probeta.

Tipo de gel	Agar	Kudzu	Konjac
Sin quelante	Probeta 1	Probeta 6	Probeta 11
EDTA	Probeta 2	Probeta 7	Probeta 12
Cisteína	Probeta 3	Probeta 8	Probeta 13
Citrato	Probeta 4	Probeta 9	Probeta 14
Oxalato	Probeta 5	Probeta 10	Probeta 15

Para ambos casos, la aplicación fue paralela, para que todos los geles tuvieran las mismas condiciones ambientales. El tiempo de aplicación de los geles fue de 6 días, hasta que estos llegaran hasta sequedad. Una vez secos, fueron retirados con cuidado para evitar que el gel quedara adherido a la probeta, y fueron almacenados en bolsas Zip de plástico, hasta que se realizara su análisis.

3.6. INSTRUMENTACIÓN PARA LA EVALUACIÓN DE LA EFECTIVIDAD DE LOS GELES

Con la intención de poder observar de manera tanto cualitativa como cuantitativa la limpieza realizada por los geles, se utilizaron las siguientes técnicas: Lupa digital, Colorimetría, Espectroscopia XRF, Espectroscopia Raman e ICP-MS.



3.6.1. Lupa digital

Para observar superficie del mármol y la posible degradación del mismo debido a los métodos utilizados para la creación de las pátinas artificiales, se utilizó una lupa digital. El uso de este material es una herramienta más para elegir el método más adecuado, en virtud de que no se desea utilizar un método demasiado intrusivo que genere defectos en la superficie del mármol, mucho menos que sean visibles.

Así, la superficie de las probetas fue observada con un microscopio digital USB-1600x.

3.6.2. Colorimetría

En este caso, con la colorimetría, se pretende conocer de manera cuantitativa, cuál es el cambio de color sufrido por las probetas, tanto tras el envejecimiento como tras la limpieza de las mismas. Esta técnica es fundamental teniendo en cuenta que el cambio de color es el primer y principal problema de los lixiviados metálicos sobre superficies pétreas.

La colorimetría se realizó con un colorímetro PCE-CSM5, calibrado en blanco. Se midieron los valores correspondientes al espacio de color CIELAB ($L^*a^*b^*$) con observador de 10 grados e iluminante D65. Se midió el color de las probetas realizando en cada fase del experimento 3 medidas puntuales, obteniendo así el valor medio. Estos valores se transformaron al espacio de color CIELCH porque son más fáciles de interpretar, debido a que se trata de coordenadas polares en lugar de cartesianas, menos abstractas.

3.6.3. Espectroscopia XRF

Por un lado, esta técnica se utilizó para la elección del método de creación de manchas al poder determinar cuál era la pátina creada más homogénea y con una mayor cantidad de hierro de forma no destructiva. Por otro lado, permitió comparar las limpiezas al analizar el hierro de las probetas antes y después de la aplicación de geles. Para ello, se realizaron mapeos mediante un espectrómetro de XRF M4 Tornado Bruker Española S.A. Se empleó un tubo de rayos X de rodio, y las condiciones de operación de este fueron 50 kV y 600 μ A. Está montado sobre un



colimador mecánico, permitiendo medir bajo una resolución lateral/espacial (punto) de 1 mm. Finalmente, el instrumento posee un detector single-shot (SSD).

Las condiciones de medida en los mapeos para todas las probetas fueron 29.5 x 29.5 mm, con una distancia de medida entre puntos de 50 μm y con un tiempo de medida de 15.00 ms/pixel.

3.6.4. Espectroscopia Raman

Para poder conocer si la formación de las pátinas obtenidas era similar a la real, se utilizó la espectroscopía Raman. La caracterización de las probetas antes y después del envejecimiento se realizó con la ayuda de dos instrumentos: Un innoRam de B&W Tek conectado a un microscopio con una lente 20x/0.40 y el micro-espectrómetro Raman Renishaw inVia (Renishaw, UK). En ambos casos se utilizaron un láser de excitación de diodos de 785 nm, así como con un detector dispositivo de carga acoplada (CCD), refrigerado por efecto Peltier. Para el inVia, la potencia nominal de la fuente fue del 0.05%, y se utilizó un objetivo de 50x. Los datos pudieron ser analizados gracias al software Wire™ 4.2 (Renishaw, UK) y se pudieron interpretar utilizando patrones de bases de datos propias y del RRUFF [46].

El modo de medida fue realizar medidas puntuales en varias de las probetas, tanto antes de envejecerlas como después, para así poder observar los minerales presentes en cada fase del proyecto.

3.6.5. Digestión ácida y análisis de los geles mediante ICP-MS

Mediante esta última técnica se pudo cuantificar la cantidad de hierro y calcio (principalmente) extraída de las probetas, mediante el análisis de los geles tras una digestión ácida.

Con el propósito de conocer la cantidad de hierro presente en los geles, estos fueron sometidos a una digestión ácida con 12 mL de una disolución de agua regia. Es decir, se llevó a cabo con ácido clorhídrico 36% (HCl, Tracepur®) de Merck (Alemania) y ácido nítrico 69% (HNO₃, Tracepur®) de Merck (Alemania), en una proporción



HCl:HNO₃ (3:1), en un baño de ultrasonidos (Ultrasons de P-Selecta®) durante 30 minutos.

Los extractos obtenidos a partir de las digestiones ácidas se filtraron con jeringas Omnifix® de 20 mL de Braun y filtros de 0.45-µm (Ø = 25 mm) de Teknokroma, llevando la disolución hasta un volumen final de 25 mL. Estas disoluciones finales se realizaron con micropipetas Eppendorf Research® de 10-100 µL, de 100-500 µL y 500-5000 µL. Se tomó el peso del extracto final para realizar los cálculos posteriores.

Finalmente, para poder realizar el análisis en el ICP-MS, se realizaron dos disoluciones, ambas con una concentración del 1% de HNO₃, para garantizar que las concentraciones estuvieran dentro del calibrado. El análisis ICP-MS se llevó a cabo con un NexION 300 de Perkin Elmer, con nebulizador neumático OneNeb, cámara de nebulización ciclónica y conos de níquel. El instrumento se utilizó con una potencia de 1600 W y tiempos de integración de 1000 ms divididos en 20 barridos de 50 ms. Los calibrados se realizaron con disoluciones Specpure® de Alfa Aesar, usando ⁹Be, ⁴⁵Sc, ¹¹⁵In y ²⁰⁹Bi como patrones internos y He como gas de colisión (4 mL/min).

La primera dilución fue 1:10, cogiendo parte del extracto y llevándolo hasta 10 mL. En el segundo caso, se realizó una dilución 1:100, cogiendo parte del extracto, además de añadir HNO₃ (para poder llegar hasta la concentración al 1%) y todo ello se llevó a 10 mL también. En ambos casos se tomaron los pesos del extracto y de la dilución final.

4. RESULTADOS Y DISCUSIONES

4.1. SELECCIÓN DEL MÉTODO DE GENERACIÓN DE MANCHAS POR LIXIVIADOS DE HIERRO

Las probetas fueron caracterizadas antes de su envejecimiento, y, una vez logradas las patinas de hierro, se volvieron a analizar con el fin de escoger el mejor método de generación de estas manchas de hierro. Sin embargo, para la caracterización tras el envejecimiento, se le realizó una última limpieza a cada probeta con agua ultra pura

para retirar todo el hierro en exceso que se había quedado en la superficie. El objetivo del trabajo es la limpieza de las manchas generadas por el lixiviado en el material, no las costras de suciedad. En la **Figura 11**, se puede observar el estado de las probetas después de los envejecimientos.



Figura 11.- Apariencia de las probetas tras su limpieza con agua ultra pura. Las probetas, en orden de izquierda a derecha, corresponden con los experimentos de 1) Lluvia ácida, 2) Lixiviado, 3) Sal de Möhr y 4) Mezcla.

4.1.1. Lupa digital

En primer lugar, en el caso de la mezcla, se pudo observar mediante la lupa que no se generó una pátina real en la probeta, sino cristales sobre la superficie de la misma (**Figura 12**). Además, estos cristales se eliminaron tras la limpieza con agua ultra pura, tal y como se observa en la **Figura 11**.

Por otro lado, en la probeta de lluvia ácida, se pudo observar que la superficie de la probeta estaba completamente degradada, debido, probablemente, a la elevada cantidad de ácido que se utilizó como se puede observar en la **Figura 12**. Por esto, también se generó una elevada cantidad de cristales, posteriormente identificados como yeso (ver **Apartado 4.1.3.**). Esta conclusión fue esperada, debido a que, en el momento de añadir la disolución sobre la probeta de mármol, está comenzó a burbujear.



Figura 12.- Superficie de las probetas sometidas a (izquierda) Mezcla y (dcha) Lluvia ácida.

Por otro lado, la superficie de las probetas de Lixiviado y Möhr no se encontraba degradada, y el hierro parecía haber penetrado lo suficiente como para generar una pátina que permaneció tras el lavado. Las fotografías de su superficie se encuentran recogidas en el **Anexo 1.1**.

4.1.2. Espectroscopia XRF

A pesar de las conclusiones obtenidas en el apartado anterior, se decidió realizar la espectroscopia XRF a todas las probetas, para observar cuál de los lixiviados generados era el más homogéneo, puesto que es una característica importante a la hora de escoger el método de envejecimiento.

La probeta que tuviera la distribución de hierro más homogénea en su superficie supondría un punto a favor a la hora de escoger el método para generar probetas reproducibles y, por tanto, los resultados obtenidos de las limpiezas podrían ser comparables. Para ello se realizó un mapeo XRF para cada una de las probetas, y así poder observar cuál era la que poseía una distribución de hierro más homogénea.

A partir de los mapeos, recogidos en la **Figura 13**, se pudo observar como la probeta con una distribución más homogénea en la superficie del mármol era la de Möhr. Sin embargo, a pesar de que la probeta de Lixiviado no poseía una distribución de hierro tan homogénea, sí que se observó una concentración mucho más elevada que en el caso anterior. Estos dos factores fueron claves para la elección del mejor método, por lo que se continuó con el análisis de estas dos pátinas. Además, mediante el método de Lixiviado, el procedimiento de formación de la pátina es similar a un caso real.

Por otro lado, debido a que las probetas envejecidas mediante los métodos de mezcla y de lluvia ácida no cumplían ninguno de los dos factores, se decidió descartar definitivamente estos métodos (homogeneidad y concentración alta de hierro), cuyos mapeos se recogen en el **Anexo 1.2**.

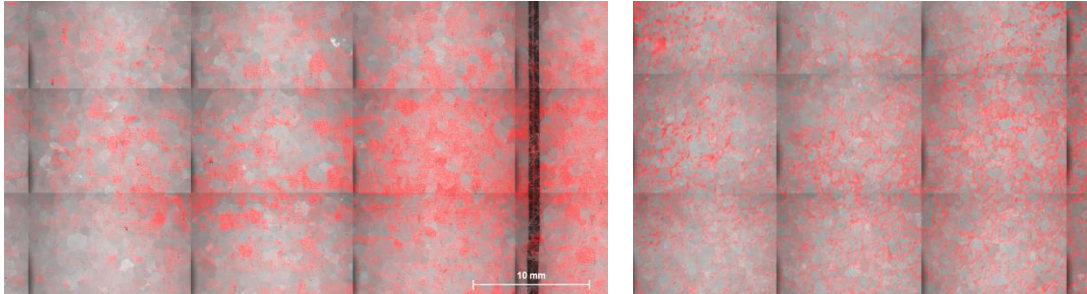


Figura 13.- Distribución de hierro en las probetas de (izquierda) Lixiviado y (derecha) Möhr.

4.1.3. Espectroscopia Raman

Mediante la espectroscopia Raman, se pretendió observar si los minerales de hierro formados eran los mismos que en condiciones reales. Según la bibliografía consultada, los principales minerales de hierro que se forman en pátinas reales son Lepidocrocita ($\gamma\text{-FeO(OH)}$), Goethita ($\alpha\text{-FeO(OH)}$) y Hematita (Fe_2O_3) [16, 47]. Por lo general, los primeros minerales formados son la Lepidocrocita y la Goethita (debido a que se tratan de hidróxidos) y a medida que transcurre el tiempo, la humedad va desapareciendo, hasta que se genera el óxido, es decir, la Hematita. Por tanto, lo que se esperó observar en las probetas era Lepidocrocita y Goethita, debido a que no transcurrió el suficiente tiempo para que se deshidratara el hidróxido.

En primer lugar, se caracterizó el tipo de mármol escogido mediante la espectroscopia Raman. Se pudo identificar que el principal componente de las probetas de mármol antes de realizar los envejecimientos era la calcita (CaCO_3). En la **Figura 14**, se muestra un espectro patrón de la calcita junto con un espectro obtenido del mármol. Se puede observar como el pico principal de la calcita, es decir, aquél que se encuentra a 1085 cm^{-1} y está presente junto con los picos secundarios que aparecen a 281 cm^{-1} y 712 cm^{-1} .

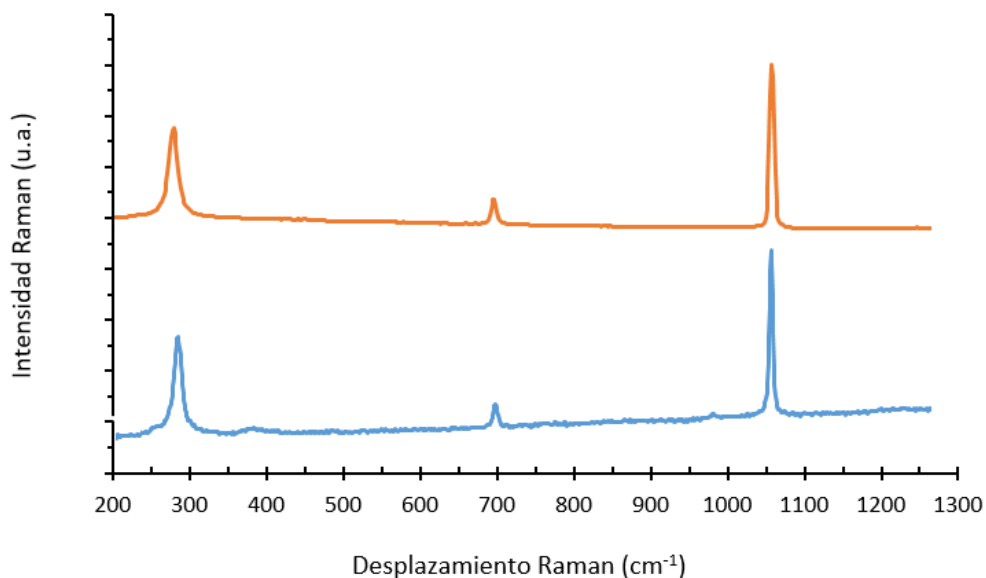


Figura 14.- Espectros Raman de la Calcita: Patrón (Naranja) y probeta (Azul).

Una vez creadas tanto la pátina de Lixiviado como la de Möhr, se procedió a realizar la caracterización mediante espectroscopia Raman de cada una de ellas. Sin embargo, para simplificar la discusión de resultados al obtenerse los mismos resultados para ambos tipos de métodos para la creación de manchas, los resultados y Figuras obtenidas con la probeta de Möhr pueden consultarse en el **Anexo 1.3**.

En primer lugar, en la **Figura 15** se puede observar como la muestra contiene Lepidocrocita. Este mineral, posee su banda principal a 248 cm^{-1} , coincidiendo el obtenido en la muestra con el patrón. Sin embargo, la intensidad de la banda es mucho más baja en la muestra, siendo la más intensa la que se encuentra a 378 cm^{-1} , a pesar de ser una banda secundaria. Esto puede ser debido a que la muestra no contiene únicamente Lepidocrocita, sino que también posee Goethita, siendo su banda principal a 387 cm^{-1} , muy cercana a la banda secundaria de la Lepidocrocita, de manera que este puede ser el motivo de la inversión de intensidades de las bandas. Por otro lado, también se puede observar cómo se encuentran presentes el resto de bandas secundarias de la Lepidocrocita, a 301 cm^{-1} y 528 cm^{-1} .

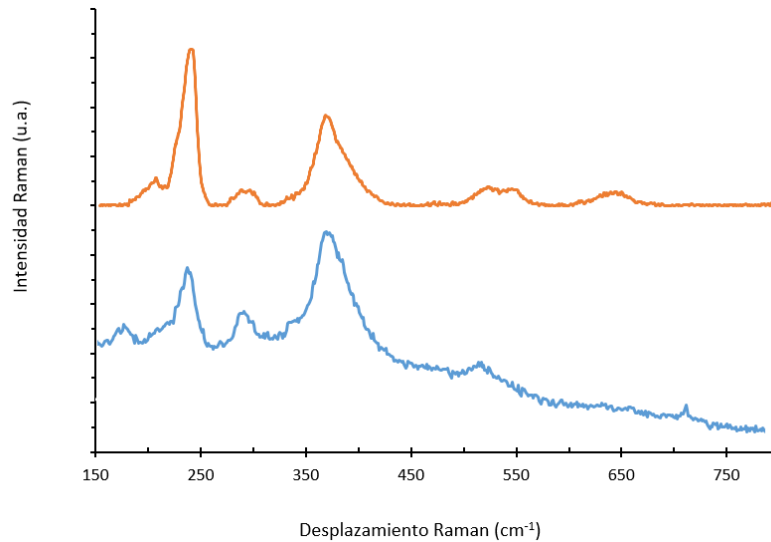


Figura 15.- Espectros Raman de la Lepidocrocita: Patrón (Naranja) y probeta (Azul).

Respecto a la Goethita (**Figura 16**), como ya se ha mencionado, la banda principal de se encuentra a 387 cm^{-1} , y sus bandas secundarias se observan a 241 , 300 , 480 y 549 cm^{-1} . De manera análoga a como ocurre con la Lepidocrocita, la banda principal posee una intensidad muy baja, y una de las bandas secundarias, la correspondiente a 241 cm^{-1} , posee la misma intensidad por el solapamiento entre los dos compuestos.

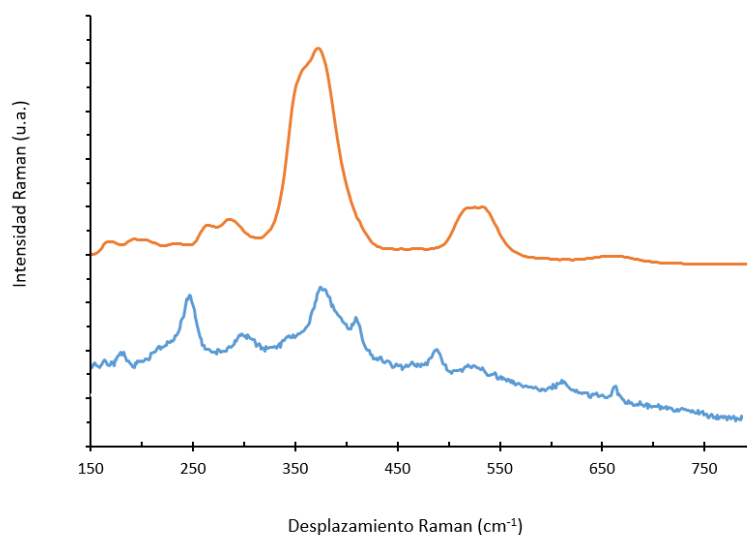


Figura 16.- Espectros Raman de la Goethita: Patrón (Naranja) y probeta (Azul).

Finalmente, se identificó yeso, que es sulfato de calcio dihidratado ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Este compuesto posee su pico principal y más intenso a 1008 cm^{-1} , y sus picos secundarios a 414 , 493 , 670 y 1135 cm^{-1} . Todos ellos se encuentran claramente observables en el espectro obtenido (**Figura 17**).

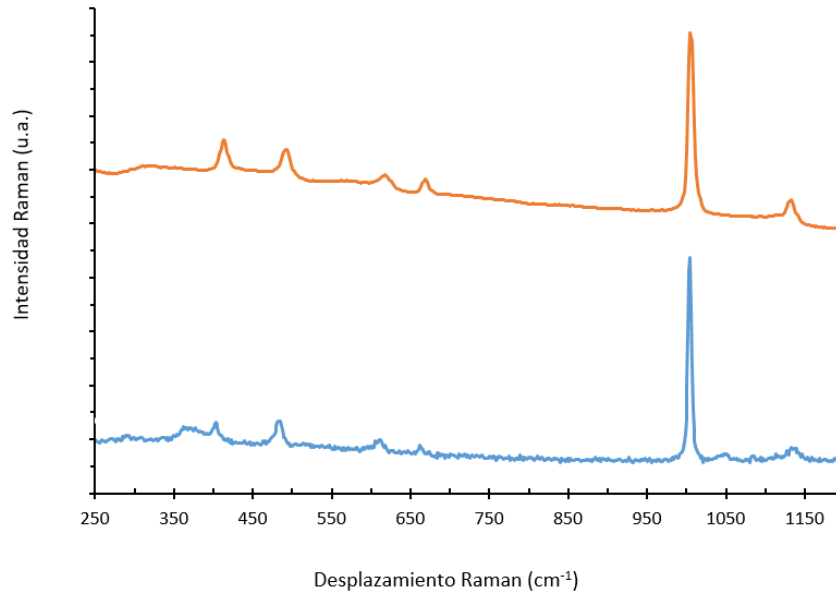


Figura 17.- Espectros Raman del Yeso: Patrón (Naranja) y probeta (Azul).

Teniendo todo esto en cuenta, según los resultados obtenidos, se pudo confirmar que las pátinas de Lixiviado y sal de Möhr poseían una gran similitud a las reales.

Por tanto, con todos estos resultados no se pudo escoger un mejor método de creación de patinas, ya que el método de Möhr generó la pátina con una distribución de hierro más homogénea y la de Lixiviado logró concentraciones de hierro más altas. Siendo esto así, se realizaron las limpiezas de manera paralela en probetas envejecidas por un lado con el método de Lixiviado y por otro con el de Möhr.

4.2. ELECCIÓN DEL MEJOR MÉTODO DE LIMPIEZA DE MANCHAS DE LIXIVIADOS DE HIERRO

Las probetas cortadas sin envejecer se denominan T0 (tiempo cero). En la **Figura 18**, se observa el resultado de los envejecimientos de las probetas, que se denomina como T1. Y una vez envejecidas las probetas con los métodos Lixiviado y Möhr, se seleccionaron las quince más homogéneas y se aplicaron los geles hasta sequedad (6 días), denominando este momento como T2, tras lo cual se analizaron con las técnicas analíticas descritas en el **Apartado 3.6**.

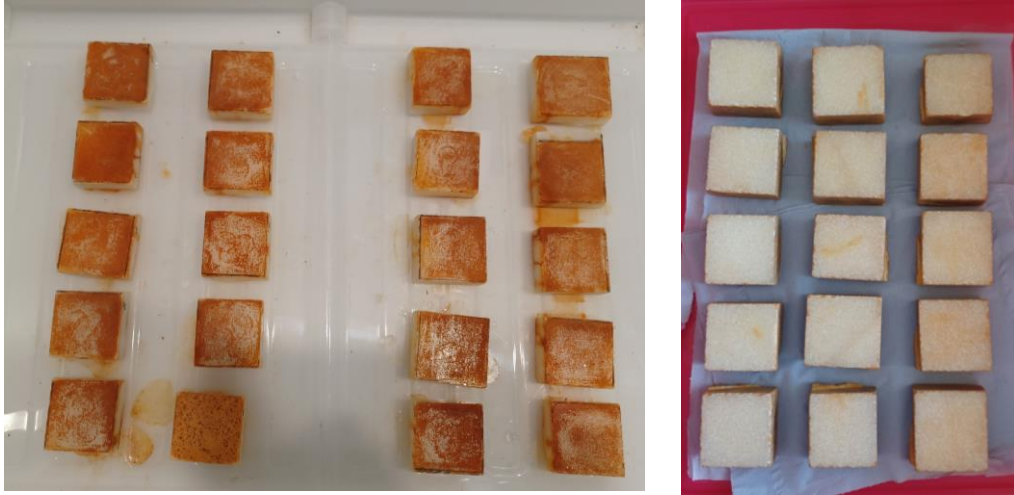


Figura 18.- Aspecto de las probetas en T1 para (izquierda) Lixiviado y (derecha) Möhr.

En la **Figura 18** también se observa como el envejecimiento del método Lixiviado ha generado manchas más intensas que el método Möhr. En cualquiera de los casos, tras la aplicación de los geles, se pudo observar que aquellos geles que utilizaban cisteína como quelante obtenían una consistencia muy rígida, y se volvían de color grisáceo. Además, en el momento de retirar los geles, varios de ellos (en general los de Kudzu) dejaron restos en las probetas, debido a que eran bastante viscosos. El aspecto de los geles tras llegar a sequedad y el aspecto final de las probetas se observa en las **Figuras 19 y 20**.

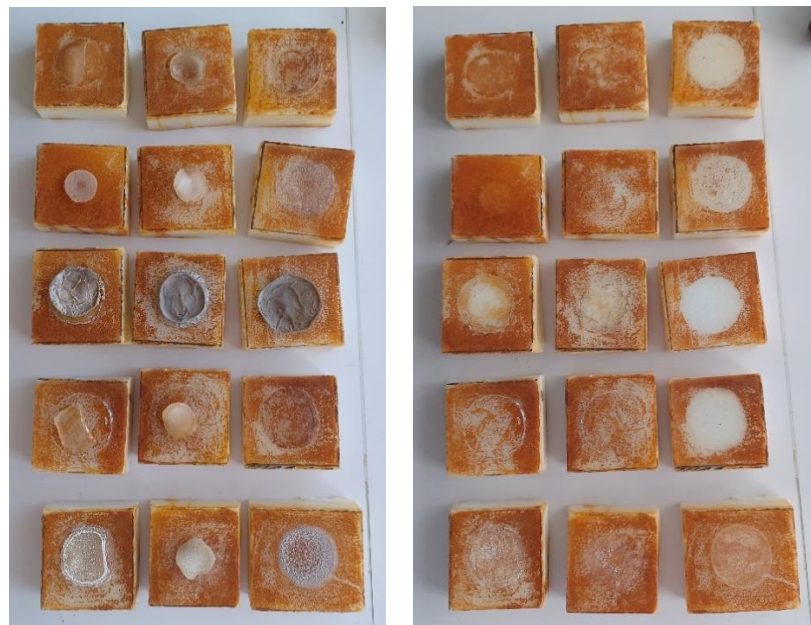


Figura 19.- Aspecto de las probetas de Lixiviado en T1 (izquierda) y T2 (derecha).



Figura 20.- Aspecto de las probetas de Möhr en T1 (izquierda) y T2 (derecha).

Debido a que los resultados obtenidos tanto en las pátinas de Möhr como en Lixiviado fueron los mismos, únicamente se van a explicar en profundidad los resultados de Lixiviado para simplificar el texto. Solo se indicarán las peculiaridades que se hayan podido observar en la pátina de Möhr. En cualquier caso, todas las Figuras e información complementaria para dicha pátina se encuentran anexadas.

4.2.1. Colorimetría

Tal y como se ha mencionado, las probetas se midieron en 3 fases: Antes de generar la pátina de hierro (T0), tras generar la pátina (T1) y tras la limpieza con la aplicación de los geles (T2). Teniendo esto en cuenta, se realizó el análisis colorimétrico en cada fase. Los resultados de la colorimetría para cada fase, probeta y pátina se recogen en el **Anexo 2.**, tanto para Lixiviado como para Möhr.

En la **Figura 21** se pueden observar los valores obtenidos representados según el parámetro c^* y L^* . Como puede observarse, las medidas coloreadas en azul en la gráfica (T0) se encuentran todas distribuidas de manera regular sobre el eje de c^* y L^* , representando que el mármol escogido era bastante homogéneo respecto al color. Una vez se realizó el envejecimiento, también se puede observar como este fue generado de una manera bastante homogénea, debido a que las medidas naranjas (T1) no se encuentran demasiado dispersadas. En el eje c^* se observa una

dispersión de aproximadamente un ± 5 unidades (salvo la probeta 2) para dichas medidas, por lo que las pátinas generadas pueden llegar a considerarse homogéneas, es decir, que el método es reproducible.

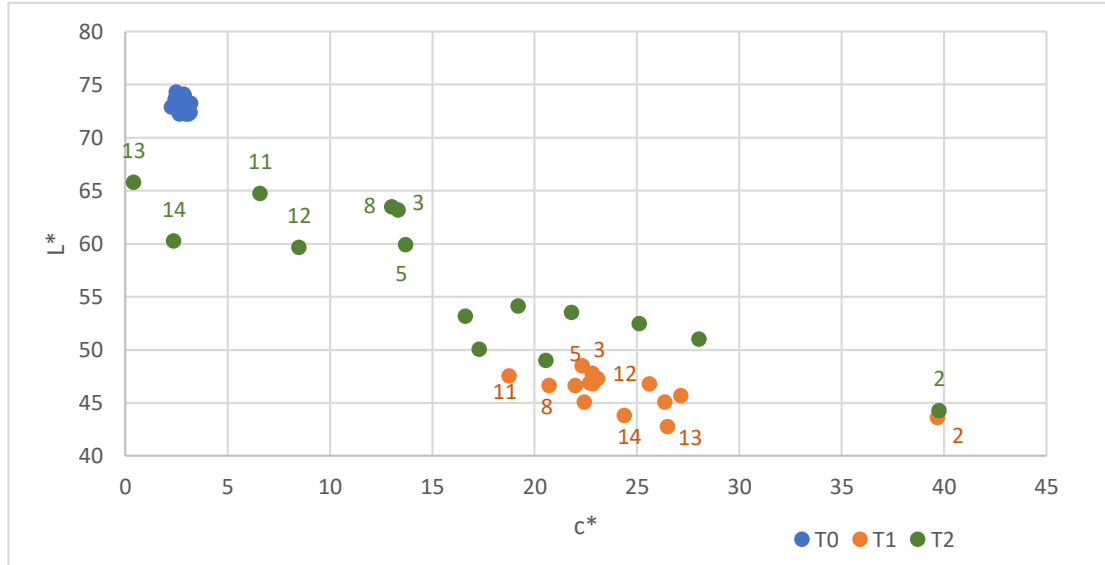


Figura 21.- Colorimetría en probetas de Lixiviado: T0 (azul), T1 (naranja) y T2 (verde).

Finalmente, las medidas verdes (T2) que son aquellas correspondientes a la limpieza de las probetas, sí que poseen una mayor dispersión que el resto de medidas, representando las diferencias de cada gel en la eficiencia de la limpieza. En este caso se pudo observar el poder de limpieza de cada uno de los geles, al menos de manera superficial, observando diferencias muy notables en varias probetas, obteniendo valores de color muy cercanos a los de las probetas en fase T0. Los resultados más notables son en el caso de las probetas 11 (Konjac), 12 (Konjac+EDTA), 13 (Konjac+Cisteína) y 14 (Konjac+Citrato), donde todos los geles son de Konjac, pareciendo ligeramente superior la limpieza con cisteína y citrato. Por tanto, se puede concluir que el mejor gel de los tres, es el Konjac, debido a que en todos los casos realiza mejores limpiezas que el resto, independientemente del quelante utilizado. También se puede observar que las probetas 3 (Agar+Cys), 5 (Kudzu) y 8 (Kudzu+Cys) han sido limpiadas de manera eficiente, pero no al nivel de los geles de Konjac. Como observación a destacar, se puede ver que la probeta 2, correspondiente a un gel de Agar+EDTA (método habitual de referencia), es la que ha generado una

pátina con una mayor saturación (mayor c^*), pero sin embargo la limpieza no ha sido eficaz, debido a que los valores de T1 y T2 son prácticamente idénticos.

Además de la comparación de colores mediante los valores CIELCH, se calcularon las variaciones de color de las probetas (ΔE), representadas en la **Figura 22**, para así poder cuantificar las variaciones de color observadas, además de poder conocer si estas eran o no significativas.

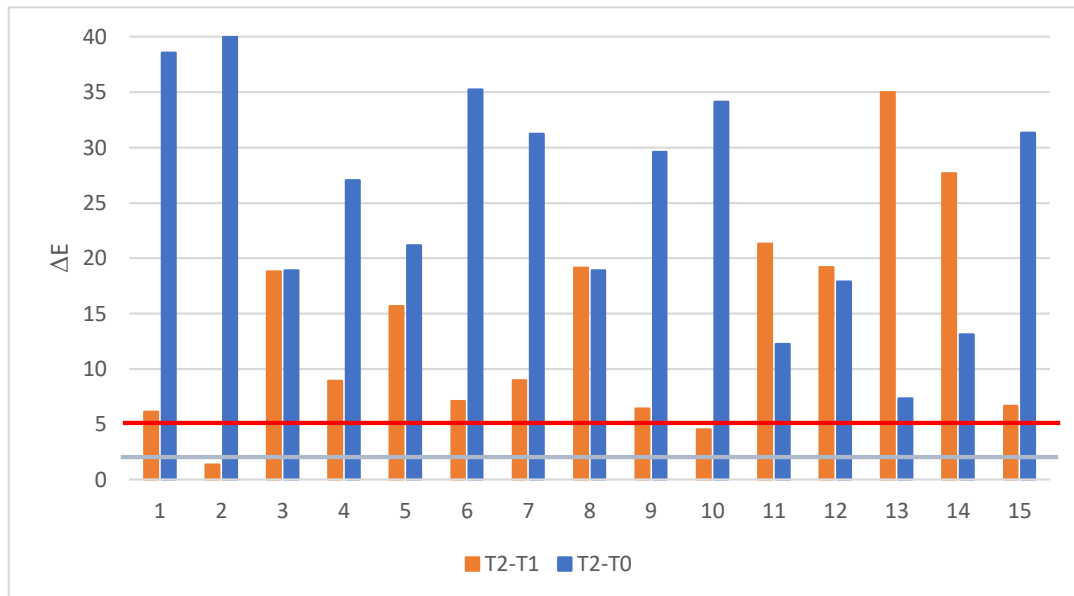


Figura 22.- Variación de color de las probetas de Lixiviado tras la limpieza. Un cambio de color de $\Delta E < 2$ implica un cambio mínimamente imperceptible, mientras que para una $\Delta E > 5$ el cambio de color es grande [48].

En primer lugar, la variación T2-T1 corresponde a la variación de color tras realizar la limpieza de las probetas envejecidas. En este caso, cuanto mayor sea la diferencia de color, más altura posea la barra, indicando que la limpieza más efectiva habrá sido, porque la diferencia de color será mayor. Sin embargo, en el caso de T2-T0, corresponde a la variación entre el resultado de la limpieza y el color original, por tanto, una menor variación es más deseable ya que indica la recuperación del color original. Ambas variaciones reflejan la efectividad de la limpieza.

Por tanto, en la **Figura 22**, se puede observar como en todos los casos cuando el valor de T2-T1 es elevado, el valor de T2-T0 es bajo, y viceversa. En este sentido, se puede ver como las variaciones de color según el valor de ΔE en el caso del Agar+EDTA se



considera mínimamente imperceptible en el caso de las limpiezas ($\Delta E < 2$), indicando una limpieza muy deficiente. Para el resto de geles, de manera general, se logran cambios de color grandes ($\Delta E > 5$) [48]. Respecto a la recuperación del color original, los valores de ΔE son muy elevados en todos los casos, lo que indica que el color original no se ha recuperado en ningún caso, pero son significativos los valores obtenidos en el caso de los geles de Konjac, que son notablemente más bajos que el resto.

Según estas razones, se puede afirmar que las probetas que muestran limpiezas más eficaces son la 11, 12, 13 y 14, lo que coincide con los resultados observados con la representación de los valores CIELCH de la **Figura 21**. Por lo tanto, a partir de este estudio de colorimetría, se puede concluir que el gel más efectivo para la limpieza es el 13, correspondiente a Konjac+Cisteína, seguido de otros geles de Konjac con diferentes quelantes.

Para el caso de las pátinas de Möhr, y tal como se observa en el **Anexo 2.1.**, se obtuvo que el mayor potencial de limpieza lo poseía el gel de Konjac con citrato en lugar del Konjac con cisteína. Sin embargo, tanto para el caso de Möhr como para Lixiviado, ambos geles poseen valores muy cercanos, demostrando que la eficacia de los dos es muy elevada.

Además, en el caso de Möhr, el gel que poseyó una menor eficacia fue el 15, correspondiente a Konjac+Oxalato, y se observó que el Kudzu+Cisteína también realizaba una buena limpieza. En cualquier caso, solo la colorimetría no es suficiente para poder determinar la mejor limpieza.

4.2.2. Espectroscopia XRF

En primer lugar, se analizaron las probetas de mármol antes de ser envejecidas para conocer cuál era su composición, es decir, sus elementos característicos, su distribución y concentración relativa mediante la realización de análisis de imagen (mapeos). En esta primera fase (T0), se obtuvo que la composición era mayoritaria era calcio y estroncio, aunque ciertas probetas también contenían trazas de azufre y hierro en valores muy pequeños. Debido a las características del trabajo, se decidió

monitorizar la concentración y distribución de hierro en las diferentes fases de estudio, porque se trata del elemento característico de la pátina.

Con la intención de poder observar la eficacia de limpieza, se compararon los valores de intensidad del hierro para las fases T1 (tras envejecimiento) y T2 (tras limpieza), reflejados en las **Figura 23**.

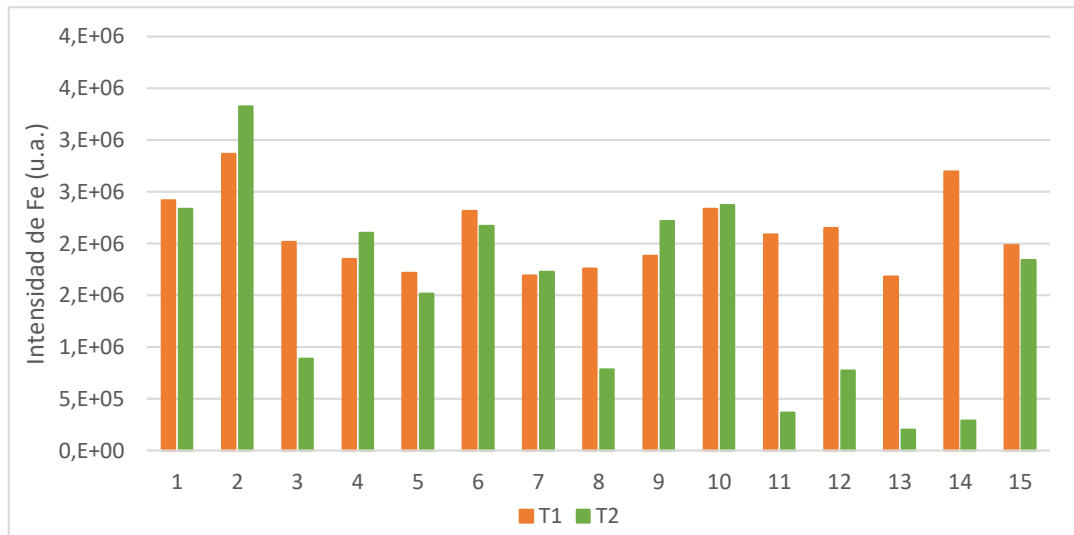


Figura 23.- Análisis del hierro, en las probetas de Lixiviado, para T1 (naranja) y T2 (verde).

En primer lugar, con los resultados obtenidos en T1, se puede observar que la cantidad de hierro en las probetas es bastante similar, por lo que se puede concluir que el método de generación de pátina mediante Lixiviado es reproducible. Para conocer de manera estadística la reproducibilidad, se realizó el cálculo de la Desviación Estándar Relativa (RSD%). Se obtuvo que el valor de RSD era del 17%, que, para la generación de patinas reales sobre probetas, parece aceptable.

Atendiendo a la efectividad de la limpieza, con los valores en T2, se pudo observar que la mayor disminución de hierro tras la limpieza se encontraba en la Probeta 14, correspondiente al gel de Konjac utilizando citrato como quelante. Este resultado se complementa con la colorimetría, debido a que los geles con mayores eficacias eran en 13 y 14, correspondientes a Konjac con cisteína y citrato. Por otro lado, mencionar que en las probetas 2, 4 y 10 puede observarse un ligero aumento en la concentración de hierro. Esto puede ser debido a la dificultad de seleccionar la misma área de medida, ya que no es posible que la concentración de hierro aumente tras la limpieza,

y, por tanto, se asume que no se consiguió realizar ningún tipo de limpieza en estos casos.

Para el caso de Möhr, tal y como se observa en el **Anexo 2.2.**, la reproducibilidad de las pátinas es mucho menor que en el caso de Lixiviado. Möhr generó unas pátinas con una distribución de hierro más homogénea como se vio en el **Apartado 4.1.2.**, pero la reproducibilidad del método es mucho menor, con un RSD del 31%. A pesar de esto, el resultado obtenido es el mismo en ambos casos, es decir, que el gel con una mayor eficacia es el Konjac+Citrato.

4.2.3. Análisis de geles por ICP-MS

El contenido de hierro y calcio de los geles fue analizado de manera cuantitativa mediante la técnica ICP-MS. De esta manera, se pudo observar la eficacia de los geles para eliminar el hierro generado de las pátinas, y a su vez saber la cantidad de calcio extraída de la superficie del mármol para conocer cuánto ha sido dañada, uno de las principales desventajas del uso de EDTA [16].

En la **Figura 24** se recogen los resultados obtenidos en el caso del hierro, los cuales son los esperados tras el análisis con el resto de técnicas utilizadas. Así, también se obtuvo que la mayor extracción de hierro la realizó el gel 14 (Konja+Citrato), lo cual indica una mejor limpieza. Se puede observar que los resultados son idénticos al caso de la colorimetría, debido a que los mejores resultados se observan para los geles 11 (Konjac), 12 (Konjac+EDTA), 13 (Konjac+cisteína) y 14 (Konjac+citrato), por lo que a pesar de que la técnica de colorimetría solo mide el color se logra una buena aproximación a la efectividad de la limpieza.

También se puede observar como los geles 3 y 8, correspondiente a Agar y Kudzu ambos con cisteína, también han realizado una extracción de hierro elevada, pero no al nivel de los geles de Konjac.

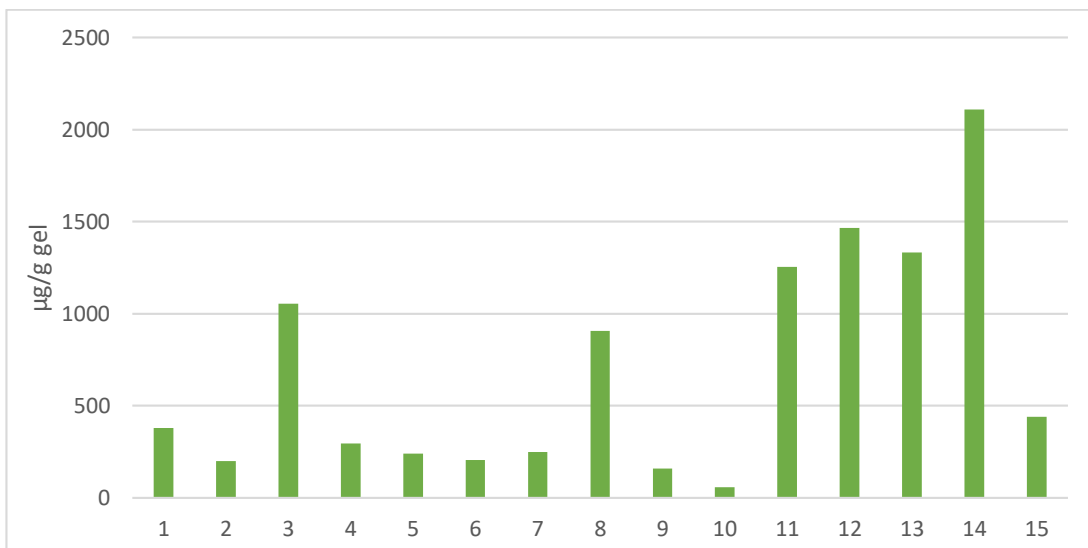


Figura 24.- Contenido de hierro en los geles de Lixiviado tras la limpieza T2 (verde).

En el caso de las pátinas de Möhr, los resultados son idénticos, salvo por la peculiaridad del gel 3, que en este caso la extracción no ha sido demasiado elevada. Estos resultados pueden consultarse en el **Anexo 2.3.**, junto con los valores numéricos de las extracciones para Lixiviado y Möhr.

Como ya se ha mencionado, debido a que el ICP-MS es una técnica cuantitativa, se decidió realizar una comparación numérica de las extracciones de hierro. Se compararon la media de las extracciones de hierro para los geles de Agar, debido a que son los de referencia, frente a la media de los geles de Konjac, que parece que fueron los que realizaron mayores extracciones. Para los geles de Agar, la media de extracción de hierro fue de 58.60 µg/gel, mientras que en el caso del Konjac, la media de extracción de hierro fue de 407.15 µg/gel. Es decir, para los geles de Konjac la extracción de hierro fue 7 veces más efectiva que para los geles de Agar, pudiéndose concluir que el Konjac es una alternativa muy eficaz a los geles de Agar.

Para finalizar, se realizó el estudio de la extracción de Calcio en cada uno de los geles. Tal y como se observa en la **Figura 25**, la mayor extracción de calcio en todos los casos corresponde a los geles que contienen EDTA como quelante, con una gran diferencia respecto al resto. Esto es debido a que el EDTA además de poseer una constante de formación muy elevada con el hierro, también la posee con el calcio. Esto hace que se extraiga una gran cantidad de calcio, de manera que se daña la superficie del



mármol. Por lo tanto, puede sacarse como conclusión de que, a pesar de que el EDTA sea un buen quelante, no es recomendable su uso, ya que puede llegar a generar defectos en la superficie del mármol. Este hecho lo hace controvertido en su uso en restauración, además, como se demuestra en este trabajo, no es el mejor quelante disponible ni si quiera si se desea usar Agar-agar.

Estos resultados obtenidos fueron los mismos para el caso de las probetas de Möhr, con la pequeña peculiaridad de que en el caso de la Probetas 6 y 11, que corresponden a Kudzu y Konjac sin quelante, también sufrieron una extracción elevada. Esto indica que los geles propuestos son una alternativa excelente, incluso sin el uso de quelantes, mejorando la extracción de hierro del agar-agar con quelates. Estos resultados pueden consultarse en el **Anexo 2.3.**, junto con los valores numéricos las extracciones para Lixiviado y Möhr.

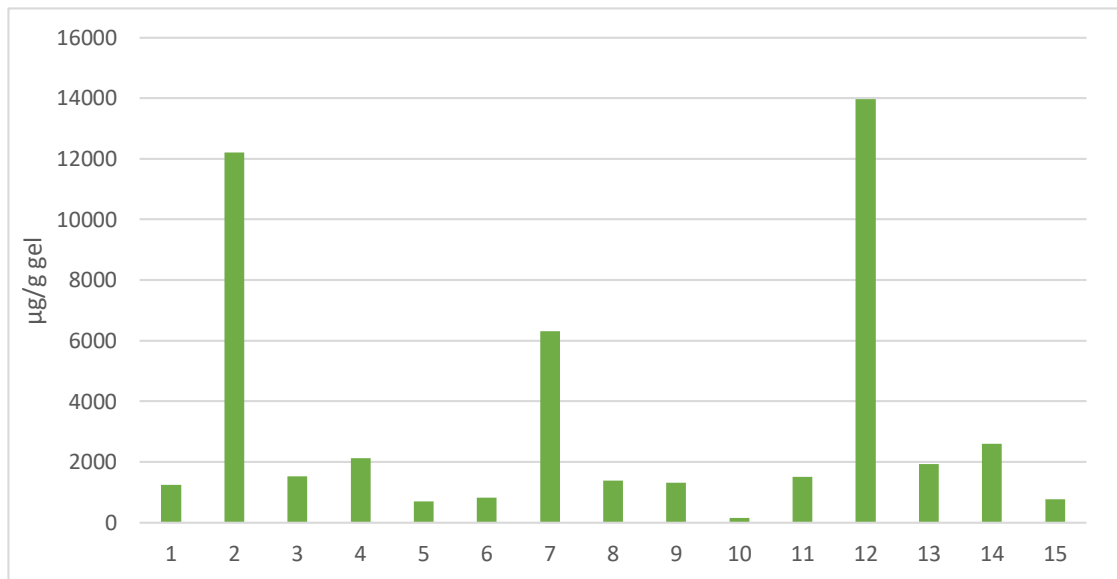


Figura 25.- Contenido de calcio en los geles de Lixiviado tras la limpieza T2 (verde).

5. CONCLUSIONES

Mediante todas las técnicas analíticas utilizadas, se ha demostrado que el uso de los geles naturales propuestos con quelantes biodegradables y no tóxicos es una alternativa en línea con la química verde a la limpieza tradicional para lixiviados de



hierro sobre superficies de mármol, mucho más eficiente que el método de referencia.

En primer lugar, se ha conseguido generar una pátina de alto contenido en hierro representativa, homogénea y reproducible mediante el método de Lixiviado. Por otro lado, el método Möhr es una buena alternativa al ser patinas homogéneas, pero menos concentradas y menos reproducibles.

Por otro lado, los geles propuestos han demostrado tener capacidad intrínseca para la limpieza muy superior al agar-agar, lo cual se potencia con el uso de quelantes. En especial en el caso de los geles de Konjac, que han mejorado las extracciones de hierro 7 veces respecto a las de los geles de agar-agar.

Las técnicas empleadas fueron efectivas a la hora de evaluar la capacidad limpiadora de los diferentes geles. Gracias a la colorimetría se pudo observar el cambio de color en la superficie de las probetas, indicando de esta manera qué color era el más cercano al original. Pero debido a que esta técnica es únicamente superficial, no se obtuvo la información suficiente sobre cuál era el mejor gel y se utilizaron el resto de técnicas. La espectroscopia XRF al tener una capacidad elevada de penetración, permitió observar la homogeneidad de las pátinas. La espectroscopia Raman, además de permitir observar la reproducibilidad de la pátina, también permitió realizar la caracterización de los minerales que constituían la pátina, pudiendo conocer si eran los mismos que en pátinas reales. Finalmente, gracias al ICP-MS se pudo conocer si la extracción de hierro era cuantificable, además de poder ver el daño que generaba cada quelante a la superficie del mármol, conociendo la extracción del calcio.

En definitiva, el mejor método de limpieza de lixiviados de hierro en mármol que logra mejores resultados respecto a la extracción de metal es usar el Konjac con citrato. Sin embargo, el uso de Konjac con cisteína también es una buena opción al acercarse al color inicial de las probetas. Sin embargo, no es recomendable el uso de cisteína, debido a que la L-cisteína puede resultar, en muy baja medida, tóxica para el medio acuático. Por tanto, en caso de trabajar en un ambiente de laboratorio controlado, el uso de este quelante puede resultar muy adecuado y en caso de trabajar en



exteriores, el citrato sería más conveniente. Mencionar que se ha observado como el EDTA resulta ser demasiado agresivo, debido a la elevada extracción de calcio que es capaz de dañar la superficie del mármol.

Dado que el uso de los geles naturales propuestos resulta ser una alternativa eficaz para la limpieza de patrimonio cultural, sería interesante llevar a cabo más estudios sobre ellos, tanto en ensayos de laboratorio como en aplicaciones reales; así como evaluar la eficiencia de eliminación de estos, la proliferación microbiológica en ellos y/o otros aspectos de interés.

6. REFERENCIAS

- [1] de la Torre, M. Values and Heritage Conservation. *Herit. Soc.* 2013, 6 (2), 155–166.
- [2] Baglioni, M.; Poggi, G.; Chelazzi, D.; Baglioni, P. Advanced Materials in Cultural Heritage Conservation. *Molecules* 2021, 26 (13), 3967.
- [3] Alves, C.; Sanjurjo-Sánchez, J. Conservation of Stony Materials in the Built Environment. *Environ. Chem. Lett.* 2015, 13 (4), 413–430.
- [4] Spile, S.; Suzuki, T.; Bendix, J.; Simonsen, K. P. Effective Cleaning of Rust Stained Marble. *Herit. Sci.* 2016, 4 (1).
- [5] GEOLOGYSOURCE. Marble. *Geology Science*. <https://geologyscience.com/rocks/metamorphic-rocks/marble/> (acceso 13-06-2023).
- [6] Martínez-Alajarin, J.; Luis-Delgado, J. D.; Tomás-Balibrea, L. M. Automatic System for Quality-Based Classification of Marble Textures. *IEEE Trans. Syst. Man Cybern. C Appl. Rev.* 2005, 35 (4), 488–497.
- [7] Gulotta, D.; Saviello, D.; Gherardi, F.; Toniolo, L.; Anzani, M.; Rabbolini, A.; Goidanich, S. Setup of a Sustainable Indoor Cleaning Methodology for the Sculpted Stone Surfaces of the Duomo of Milan. *Herit. Sci.* 2014, 2 (1), 6.



- [8] Bertasa, M.; Canevali, C.; Sansonetti, A.; Lazzari, M.; Malandrino, M.; Simonutti, R.; Scalarone, D. An In-Depth Study on the Agar Gel Effectiveness for Built Heritage Cleaning. *J. Cult. Herit.* 2021, 47, 12–20.
- [9] Passaretti, A.; Cuvillier, L.; Sciutto, G.; Guilminot, E.; Joseph, E. Biologically Derived Gels for the Cleaning of Historical and Artistic Metal Heritage. *Appl. Sci. (Basel)* 2021, 11 (8), 3405.
- [10] Sansonetti, A.; Bertasa, M.; Canevali, C.; Rabbolini, A.; Anzani, M.; Scalarone, D. A review in using agar gels for cleaning art surfaces. *Journal of Cultural Heritage* 2020, 44, 285–296.
- [11] Baglioni, P.; Dei, L.; Carretti, E.; Giorgi, R. Gels for the Conservation of Cultural Heritage. *Langmuir* 2009, 25 (15), 8373–8374.
- [12] Gels. Wiki. <https://www.conservation-wiki.com/wiki/Gels> (acceso 24-05-2023).
- [13] The use of agar as a solvent gel in objects conservation. *Culturalheritage.org*. <https://resources.culturalheritage.org/osg-postprints/v19/scott/> (acceso 17-02-2023).
- [14] Nowack, B.; VanBriesen, J. M. Chelating Agents in the Environment. In *Biogeochemistry of Chelating Agents*; American Chemical Society: Washington, DC, 2005; pp 1–18.
- [15] Otutu, M.; Gopal, R. Chelating Agent. *Corrosionpedia*. <https://www.corrosionpedia.com/definition/254/chelating-agent> (acceso 07-06-2023).
- [16] Campanella, L.; Cardellicchio, F.; Dell’Aglia, E.; Reale, R.; Salvi, A. M. A Green Approach to Clean Iron Stains from Marble Surfaces. *Herit. Sci.* 2022, 10 (1).
- [17] Wiley-Scrivener. Seaweed Polysaccharides: Structure, Extraction and Applications. In *Polysaccharides: Properties and Application*; 2021.
- [18] Hickman, J. E.; Wu, S.; Mickley, L. J.; Lerda, M. T. Kudzu (*Pueraria Montana*) Invasion Doubles Emissions of Nitric Oxide and Increases Ozone Pollution. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* 2010, 107 (22), 10115–10119.



- [19] Rashid, M. D. H.; Asaeda, T.; Uddin, M. D. N. Litter-Mediated Allelopathic Effects of Kudzu (*Pueraria Montana*) on *Bidens Pilosa* and *Lolium Perenne* and Its Persistence in Soil. *Weed Biol. Manag.* 2010, 10 (1), 48–56.
- [20] Zhao, Y.; Zhu, X.; Fang, Y. Structure, Properties and Applications of Kudzu Starch. *Food Hydrocoll.* 2021, 119 (106817), 106817.
- [21] Lama, E.; Veneranda, M.; Prieto-Taboada, N.; Hernando, F. L.; Rodríguez Laso, M. D.; Madariaga, J. M. A first evaluation of the usefulness of Kudzu starch in cultural heritage restoration. *Scientific Reports* 2020, 10 (1).
- [22] Wu, C.; Peng, S.; Wen, C.; Wang, X.; Fan, L.; Deng, R.; Pang, J. Structural Characterization and Properties of Konjac Glucomannan/Curdlan Blend Films. *Carbohydr. Polym.* 2012, 89 (2), 497–503.
- [23] Yang, D.; Yuan, Y.; Wang, L.; Wang, X.; Mu, R.; Pang, J.; Xiao, J.; Zheng, Y. A Review on Konjac Glucomannan Gels: Microstructure and Application. *International Journal of Molecular Sciences* 2017, 18 (11), 2250.
- [24] Chen, J.; Liu, C.; Chen, Y.; Chen, Y.; Chang, P. R. Structural Characterization and Properties of Starch/Konjac Glucomannan Blend Films. *Carbohydr. Polym.* 2008, 74 (4), 946–952.
- [25] Shahbuddin, M.; MacNeil, S.; Rimmer S. Development of Konjac Glucomannan Hydrogel for Wound Healing, University Of Sheffield, 2013. <https://etheses.whiterose.ac.uk/5147/1/MUNIRA%20THESIS%20FINAL.pdf> (acceso 13-02-2023).
- [26] Plutino, A.; Simone, G. The Limits of Colorimetry in Cultural Heritage Applications. *Color. Technol.* 2021, 137 (1), 56–63.
- [27] Colorimetria. Análise não destrutivas - Parte 4. Análises não destrutivas Colorimetria - Princípios. Studocu. <https://www.studocu.com/pt-br/document/best-notes-for-high-school-br/gestao-da-qualidade-e-seguranca-dos-alimentos/colorimetria-analise-nao-destrutivas/26813615> (acceso 14-03-2023).



- [28] Teoría Del Color Y Su Aplicación (Colorimetría). IMA Virtual. <https://ma.edu.co/courses/artistica-ciclo-4-nivel-1/sections/teoria-del-color-y-su-aplicacion-colorimetria> (acceso 14-03-2023).
- [29] Cobarcho Suso, C.; Aporta Alfonso, J.; Sánchez Cano, A.I. Caracterización Colorimétrica Del Test de Visión Cromática Farnsworth-Munsell, Universidad de Zaragoza. <https://zagan.unizar.es/record/31744/files/TAZ-TFG-2015-1776.pdf> (acceso 13-03-2023).
- [30] Barbier de Olano, I. Estudio de la viabilidad de la limpieza de manchas metálicas generadas por lixiviados de bronce sobre mármol utilizando geles naturales, 2022.
- [31] Steve, J.; Correa, R. IMPLEMENTACIÓN DEL COLORÍMETRO COMO ESTANDAR DE CALIDAD PARA LA TELA TEÑIDA EN TINCOL S.A.S. Edu.co. https://bibliotecadigital.udea.edu.co/bitstream/10495/15783/1/RuizJohn_2020_ImplementacionColorimetroEstandar.pdf (acceso 14-03-2023).
- [32] Entendiendo El Espacio de Color CIE L*A*B. Konica Minolta Sensing. <https://sensing.konicaminolta.us/mx/blog/entendiendo-el-espacio-de-color-cie-lab/> (acceso 13-03-2023).
- [33] Mantler, M.; Schreiner, M. (2000), X-ray fluorescence spectrometry in art and archaeology. X-Ray Spectrom., 29: 3-17.
- [34] Patnaik, P. Dean's analytical chemistry handbook, 2a ed.; McGraw-Hill: New York, 2004.
- [35] X-ray fluorescence spectroscopy (XRF) – basics. XRF Spectroscopy. <https://xrf-spectroscopy.com/> (acceso 16-03-2023).
- [36] Gómez-Laserna O.; Prieto-Taboada N.; Ibarrodo I.; Martínez-Arkarazo I.; Olazabal M.A.; Madariaga J.M. Raman Spectroscopic Characterization of Brick and Mortars: The Advantages of the Non Destructive and in Situ Analysis. In Scopus.com; 2012; pp 195–214.
- [37] Wikipedia contributors. Espectroscopia Raman. Wikipedia, The Free Encyclopedia.



- [38] Edbon, L.; Evans, E.H.; Fisher, A.; Hill, S.J. "Plasma atomic emission spectrometry", en "An introduction to analytical atomic spectrometry", E.H. Evans (ed.), Jhon Wiley & Sons Ltd., Chichester, 1998, Cap. 4, 73-113.
- [39] Spanos, T.; Chatzichristou, C.; Ene, A. Methodological Guide on High-Performance Analytical Techniques for the Monitoring of Toxic Chemicals in Environment; Organotiki OE, Kavala, Greece, 2021.
- [40] de Loos-Vollebregt, G. Inductively coupled plasma (ICP) - MS - inductively coupled plasma (ICP) - MS - chromedia. Chromedia.org. <https://www.chromedia.org/chromedia?waxtrapp=aennduEsHiemBpdmBIIecCFH&subNav=rggpgpDsHiemBpdmBIIecCFHTB> (acceso 17-03-2023).
- [41] The use of medical chelating agents for the removal of iron stains from marble. Culturalheritage.org. <https://resources.culturalheritage.org/osg-postprints/v24/funke/> (acceso 20-03-2023).
- [42] Bams, V.; Dewaele, S. Staining of White Marble. Mater. Charact. 2007, 58 (11–12), 1052–1062.
- [43] Gianni, L.; Gigante, G.; Cavallini, M.; Adriaens A. Materials, 2014, 7, 3353-3370
- [44] Cushman, M.; Wolbers, R. A new approach to cleaning iron-stained marble surfaces. Culturalheritage.org. <https://cool.culturalheritage.org/waac/wn/wn29/wn29-2/wn29-205.pdf> (acceso 15-02-2023).
- [45] Prieto-Taboada, N.; Isca, C.; Martínez-Arkarazo, I.; Casoli, A.; Olazabal, M. A.; Arana, G.; Madariaga, J. M. The Problem of Sampling on Built Heritage: A Preliminary Study of a New Non-Invasive Method. Environ. Sci. Pollut. Res. Int. 2014, 21 (21), 12518–12529.
- [46] Lafuente, B.; Downs, R. T.; Yang, H.; Stone, N. 1. The Power of Databases: The RRUFF Project. In Highlights in Mineralogical Crystallography; DE GRUYTER: Berlin, München, Boston, 2015; pp 1–30.



[47] Reale, R.; Lovaglio, T.; Langerame, F.; Andreozzi, G.; Salvi, A. M.; Sammartino, M. P. Spectroscopic investigation of iron stains on carbonatic stones. Uniroma1.it. https://iris.uniroma1.it/retrieve/e383531e-4e9b-15e8-e053-a505fe0a3de9/Reale_Spectroscopic_2016.pdf (acceso 15-02-2023).

[48] Hernández López, S.; Ávalos Vargas, A.; Zamudio Sánchez, F. J.; Orozco Gutiérrez, G.; Borja de la Rosa, A. M. Colorimetría de Los Tallos Del Bambú (Guadua Angustifolia) En Tres Estados de Madurez. Maderas Cienc. Tecnol. 2020, 23.



ANEXO

ANEXO 1. SELECCIÓN DEL MÉTODO DE GENERACIÓN DE MANCHAS (LIXIVIADOS)

Anexo 1.1. Lupa digital

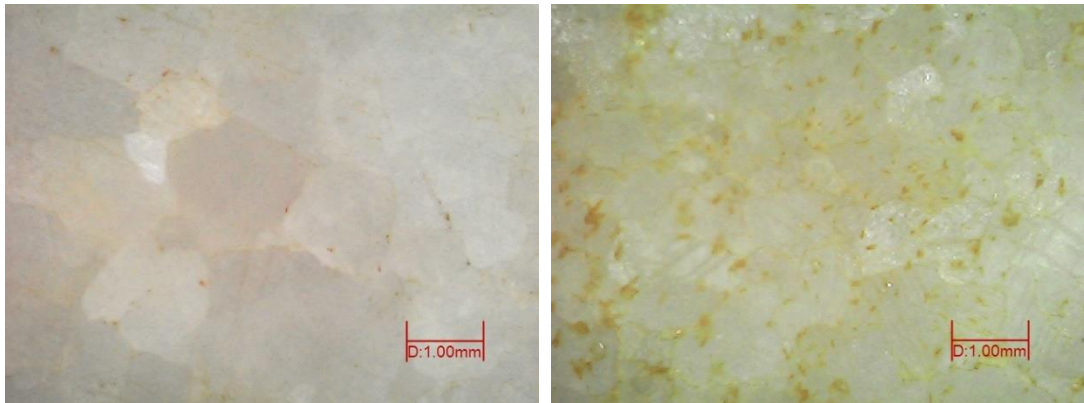


Figura 26.- Superficie de las probetas sometidas a (izquierda) Lixiviado y (derecha) sal de Möhr.

Anexo 1.2. Espectroscopia XRF

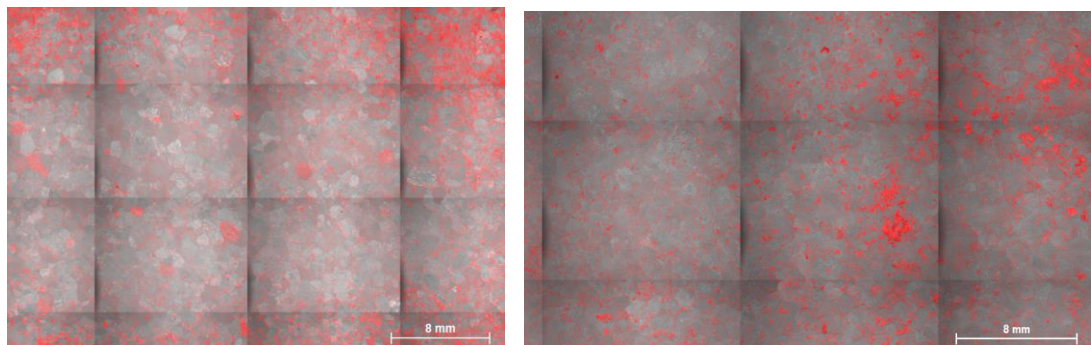


Figura 27.- Distribución y cantidad de hierro en las probetas de (izquierda) Mezcla y (derecha) Lluvia ácida.



Anexo 1.3. Espectroscopia Raman

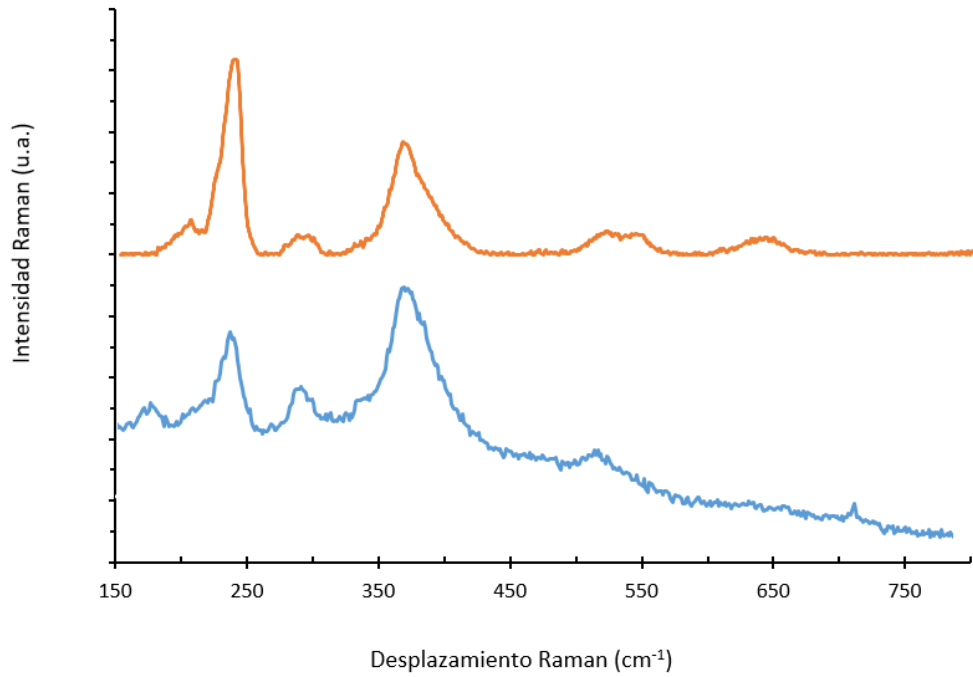


Figura 28.- Espectros Raman de la Lepidocrocita en la probeta de Möhr: Patrón (Naranja) y probeta (Azul).

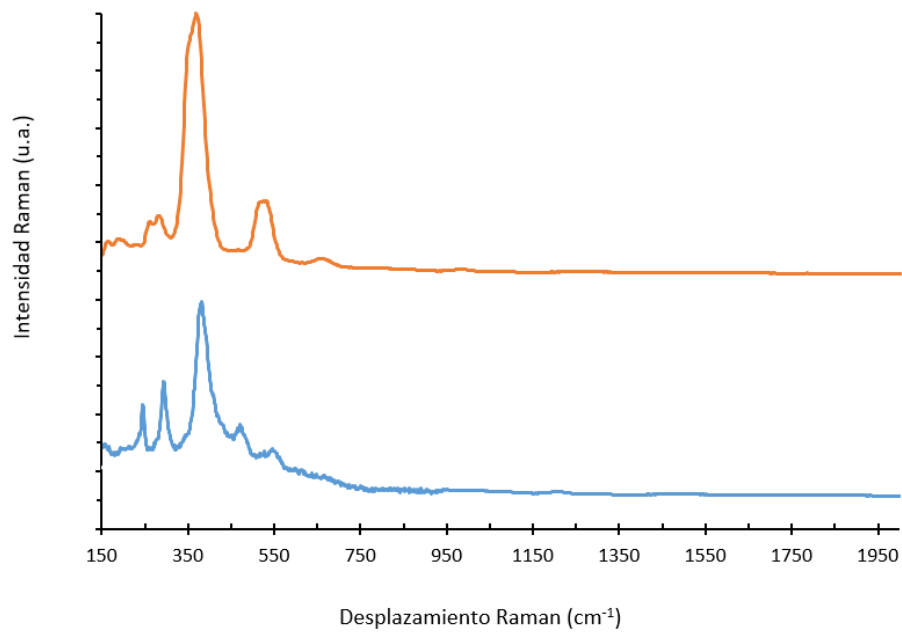


Figura 29.- Espectros Raman de la Goethita en la probeta de Möhr: Patrón (Naranja) y probeta (Azul).



ANEXO 2. CARACTERIZACIÓN DE LAS PÁTINAS FINALES

Anexo 2.1. Colorimetría

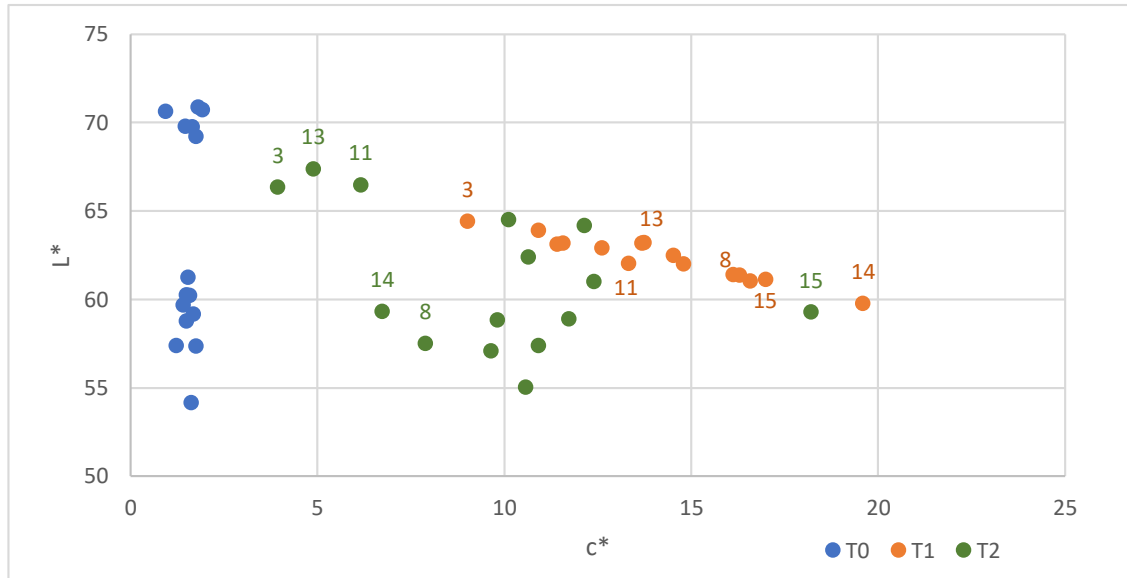


Figura 30- Colorimetría en probetas de Möhr: T0 (azul), T1 (naranja) y T2 (verde).

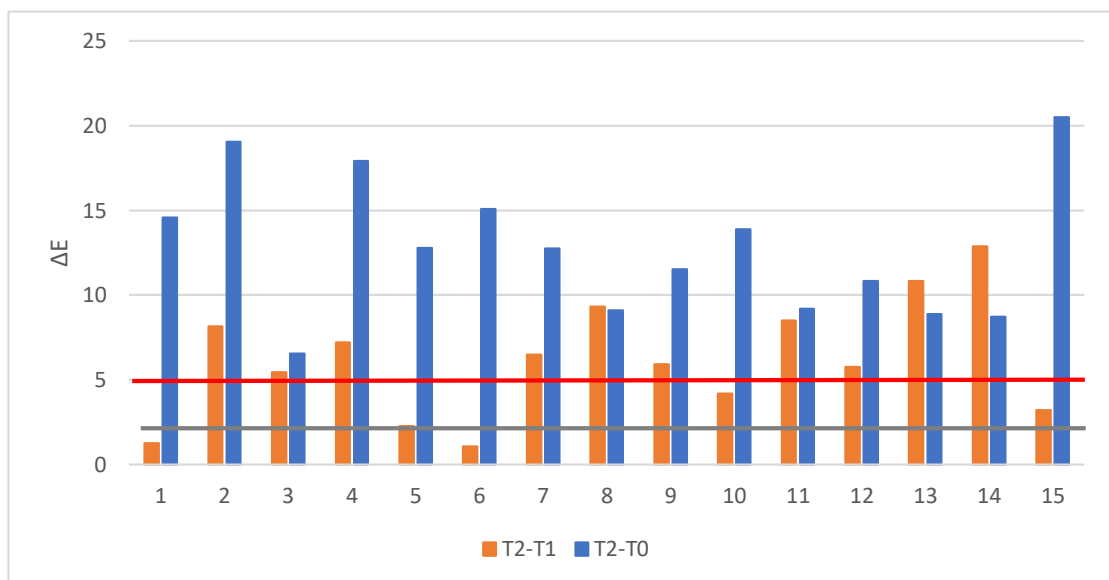


Figura 31.- Variación de color de las probetas de Möhr tras la limpieza. Un cambio de color de $\Delta E < 2$ implica un cambio mínimamente imperceptible, mientras que para una $\Delta E > 5$ el cambio de color es grande [48].



Tabla 4.- Colores de las probetas de Lixiviado previo a crear la pátina de hierro (T0).

Probeta	L*	a*	b*	c*
1	74.04	-1.18	-2.62	2.87
2	72.84	-0.98	-2.03	2.25
3	72.34	-1.22	-2.92	3.16
4	72.19	-1.07	-2.44	2.66
5	73.61	-0.99	-2.24	2.45
6	73.89	-1.12	-2.62	2.85
7	73.95	-1.18	-2.60	2.86
8	73.19	-1.26	-2.94	3.2
9	74.28	-1.04	-2.28	2.51
10	73.90	-1.15	-2.65	2.89
11	72.22	-1.27	-2.82	3.09
12	73.40	-1.20	-2.70	2.95
13	72.31	-1.20	-2.76	3.01
14	72.21	-1.23	-2.71	2.98
15	73.24	-1.16	-2.30	2.58

Tabla 5.- Colores de las probetas de Lixiviado tras crear la pátina de hierro (T1).

Probeta	L*	a*	b*	c*
1	45.06	14.99	21.7	26.37
2	43.59	25.12	30.75	39.71
3	47.75	13.00	18.76	22.82
4	46.77	12.94	18.83	22.85
5	46.59	12.97	17.77	22.00
6	45.67	15.56	22.27	27.17
7	46.77	15.62	20.29	25.61
8	46.63	12.03	16.87	20.72
9	48.48	12.26	18.68	22.34
10	45.06	13.46	17.94	22.43
11	47.5	10.75	15.38	18.76
12	47.24	12.85	19.19	23.09
13	42.74	15.47	21.52	26.50
14	43.8	15.23	19.05	24.39
15	46.88	13.05	18.56	22.69



Tabla 6.- Colores de las probetas de Lixiviado tras la limpieza de la pátina de hierro (T2).

Probeta	L*	a*	b*	c*
1	50.96	15.58	23.32	28.05
2	44.24	24.25	31.53	39.78
3	63.15	4.07	12.7	13.34
4	53.15	9.75	13.47	16.63
5	59.88	7.89	11.2	13.70
6	52.44	13.81	21.00	25.13
7	50.05	9.86	14.21	17.30
8	63.44	4.02	12.38	13.02
9	54.09	10.74	15.91	19.20
10	48.96	13.36	15.63	20.56
11	64.73	2.17	6.22	6.59
12	59.65	4.34	7.3	8.49
13	65.75	-0.21	0.34	0.40
14	60.22	0.46	2.33	2.37
15	53.5	12.45	17.9	21.80

Tabla 7.- Colores de las probetas de Möhr previo a crear la pátina de hierro (T0).

Probeta	L*	a*	b*	c*
1	70.63	-0.12	-0.94	0.95
2	69.78	-0.39	-1.41	1.46
3	69.75	-0.4	-1.61	1.66
4	70.85	-0.55	-1.72	1.81
5	69.21	-0.56	-1.67	1.76
6	70.72	-0.62	-1.82	1.92
7	60.25	-0.59	-1.38	1.50
8	57.37	-0.57	-1.09	1.23
9	59.15	-0.69	-1.54	1.69
10	59.65	-0.56	-1.3	1.42
11	58.75	-0.62	1.36	1.49
12	60.21	-0.61	1.46	1.58
13	61.24	-0.63	-1.41	1.54
14	57.33	-0.58	-1.66	1.76
15	54.15	-0.45	-1.57	1.63



Tabla 8.- Colores de las probetas de Möhr tras crear la pátina de hierro (T1).

Probeta	L*	a*	b*	c*
1	63.89	2.77	10.56	10.92
2	62.89	3.81	12.02	12.61
3	64.39	1.89	8.82	9.02
4	62	4.45	14.11	14.80
5	63.17	3.18	11.13	11.58
6	63.1	3.56	10.85	11.42
7	63.17	4.1	13.06	13.69
8	61.35	5.06	15.49	16.30
9	63.19	4.11	13.11	13.74
10	61.03	6.14	15.41	16.59
11	62.03	4.02	12.71	13.33
12	61.11	6.3	15.79	17.00
13	62.46	4.2	13.9	14.52
14	59.76	7.4	18.15	19.60
15	61.37	5.2	15.27	16.13

Tabla 9.- Colores de las probetas de Möhr tras la limpieza de la pátina de hierro (T2).

Probeta	L*	a*	b*	c*
1	64.17	3.32	11.68	12.14
2	55.01	3.6	9.95	10.58
3	66.32	0.51	3.91	3.94
4	57.06	3.74	8.89	9.64
5	64.49	3.78	9.39	10.12
6	62.39	3.13	10.17	10.64
7	57.36	3.9	10.2	10.92
8	57.5	3.13	7.24	7.89
9	58.83	3.62	9.13	9.82
10	60.98	4.65	11.5	12.40
11	66.46	1.17	6.05	6.16
12	58.89	5.01	10.61	11,73
13	67.36	1.09	4.77	4,89
14	59.29	2.61	6.21	6,74
15	59.27	7.15	16.74	18,20



Anexo 2.2. Espectroscopia XRF

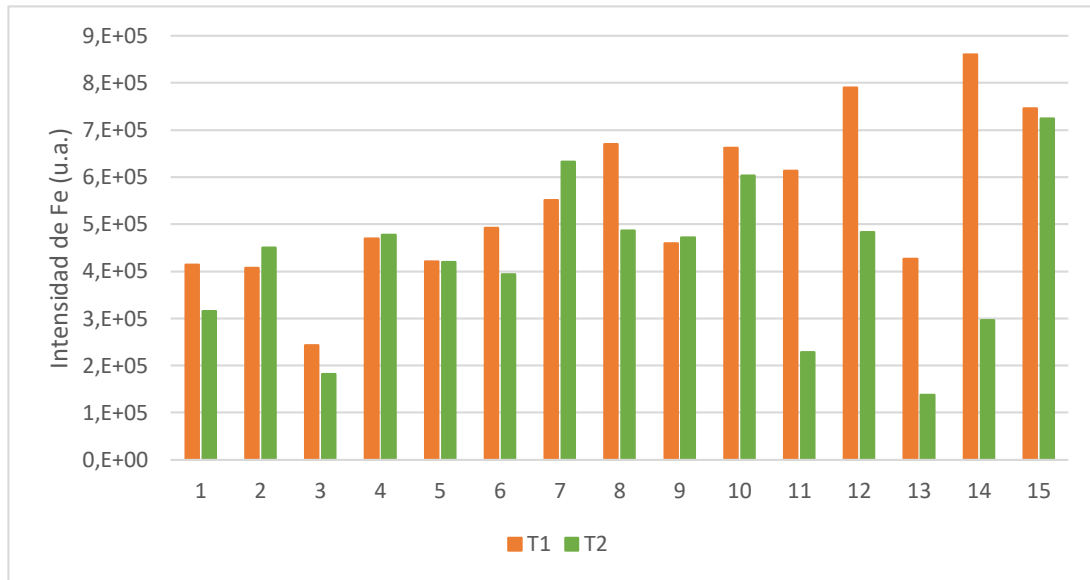


Figura 32.- Análisis de las probetas de Möhr para el hierro en T1 (naranja) y T2 (verde).

Anexo 2.3. ICP-MS

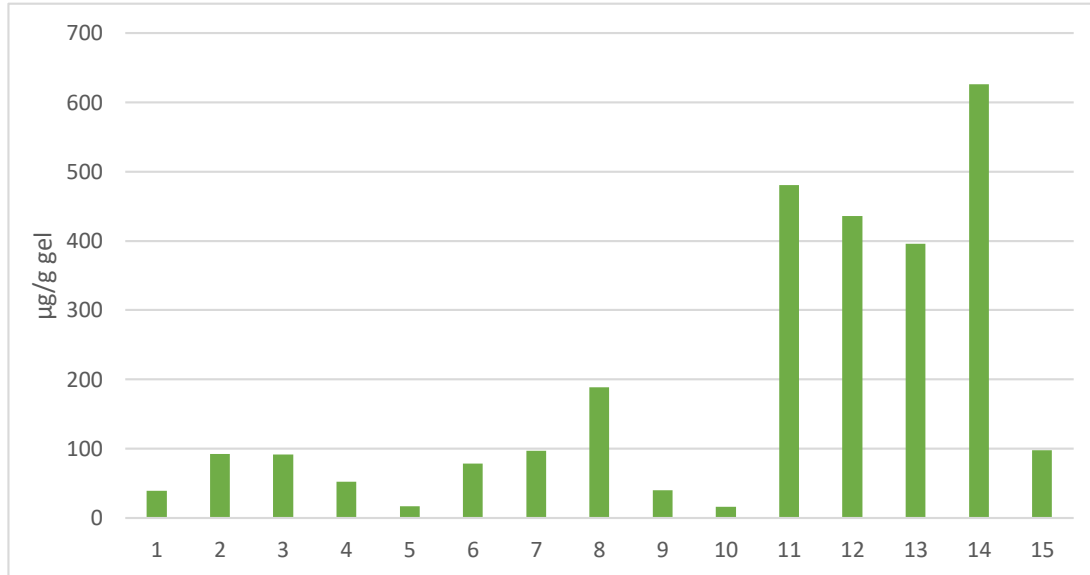


Figura 33.- Contenido de hierro en los gels tras la limpieza en probetas de Möhr T2 (verde).

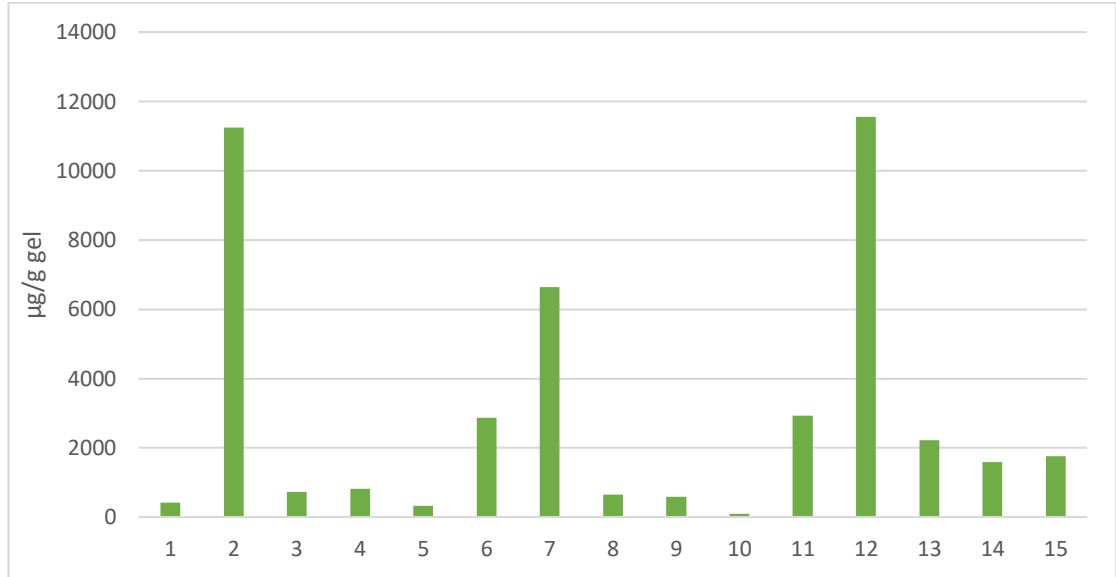


Figura 34.- Contenido de calcio en los gels tras la limpieza en probetas de Möhr T2 (verde).

Tabla 10.-Pesos obtenidos durante el proceso de digestión ácida para realizar los cálculos posteriores, junto con las concentraciones de hierro y calcio obtenidas en el ICP-MS, para las probetas de Lixiviado.

Probeta	Digestión (g)	Extracto (g)	Dilución (g)	[Fe] (ng/g)	[Ca] (ng/g)
1 (Agar)	26.6885	0.1124	10.3902	153.85	501.82
2 (Agar+EDTA)	26.9891	0.1144	10.3942	81.18	4975.49
3 (Agar+Cys)	26.8058	0.1139	10.3859	431.09	620.52
4 (Agar+Cit)	26.9380	0.11	10.3887	115.84	837.03
5 (Agar+Ox)	26.2157	0.1121	10.3896	98.38	289.41
6 (Kudzu)	26.9782	0.1107	10.3944	80.37	326.89
7 (Kudzu+EDTA)	27.2891	0.1131	10.3839	99.73	2517.40
8 (Kudzu+Cys)	26.3479	0.1108	10.3751	367.25	563.28
9 (Kudzu+Cit)	27.2652	0.1133	10.3918	63.98	522.53
10 (Kudzu+Ox)	26.8502	0.1097	10.3596	22.41	57.44
11 (Konjac)	26.3393	0.1105	10.3709	507.95	610.90
12 (Konjac+EDTA)	26.4946	0.1094	10.3957	582.10	5547.25
13 (Konjac+Cys)	27.4699	0.1086	10.3657	508.43	732.95
14 (Konjac+Cit)	26.9648	0.109	10.3580	823.75	1017.19
15 (Konjac+Ox)	27.6262	0.108	10.3707	166.18	287.73



Tabla 11.-Pesos obtenidos durante el proceso de digestión ácida para realizar los cálculos posteriores, junto con las concentraciones de hierro obtenidas en el ICP-MS, para las probetas de Möhr.

Probeta	Digestión (g)	Extracto (g)	Dilución (g)	[Fe] (ng/g)	[Ca] (ng/g)
1 (Agar)	27.0109	0.123	10.3477	17.29	184.25
2 (Agar+EDTA)	26.7964	0.1104	10.3598	36.80	4470.93
3 (Agar+Cys)	26.5180	0.1095	10.4096	36.49	285.82
4 (Agar+Cit)	26.9181	0.1165	10.3661	21.90	344.33
5 (Agar+Ox)	26.7391	0.1131	10.3357	6.85	134.42
6 (Kudzu)	28.0942	0.1094	10.3553	29.39	1076.86
7 (Kudzu+EDTA)	26.7485	0.1097	10.3394	38.37	2636.40
8 (Kudzu+Cys)	26.7812	0.1088	10.3227	74.28	257.44
9 (Kudzu+Cit)	26.6851	0.1161	10.3335	16.80	248.28
10 (Kudzu+Ox)	27.0158	0.1099	10.3427	6.30	35.27
11 (Konjac)	26.7623	0.1083	10.3275	188.22	1146.61
12 (Konjac+EDTA)	26.2931	0.1076	10.3286	172.79	4580.56
13 (Konjac+Cys)	26.9234	0.1092	10.2123	157.08	882.95
14 (Konjac+Cit)	26.3813	0.1092	10.3176	251.17	636.57
15 (Konjac+Ox)	27.4471	0.1082	10.3475	37.24	672.60