**DTU Library** 



# ELECTROKINETIC DEVICE AND METHOD FOR CONSOLIDATING POROUS MATERIALS

Feijoo Conde, Jorge; Rivas Brea, Teresa; Rodríguez, Xosé Ramón Apellidos: Nóvoa Rodríguez; OTTOSEN, Lisbeth, M; Ματυscακ, Ondrej

Publication date: 2017

Document Version
Publisher's PDF, also known as Version of record

Link back to DTU Orbit

Citation (APA):

Feijoo Conde, J., Rivas Brea, T., Rodríguez, X. R. A. N. R., OTTOSEN, Lisbeth, M., & Ματυscακ, O. (2017). ELECTROKINETIC DEVICE AND METHOD FOR CONSOLIDATING POROUS MATERIALS. (Patent No. WO2017046430).

#### General rights

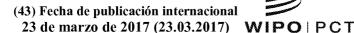
Copyright and moral rights for the publications made accessible in the public portal are retained by the authors and/or other copyright owners and it is a condition of accessing publications that users recognise and abide by the legal requirements associated with these rights.

- Users may download and print one copy of any publication from the public portal for the purpose of private study or research.
- You may not further distribute the material or use it for any profit-making activity or commercial gain
- You may freely distribute the URL identifying the publication in the public portal

If you believe that this document breaches copyright please contact us providing details, and we will remove access to the work immediately and investigate your claim.

# (19) Organización Mundial de la Propiedad Intelectual

Oficina internacional





(10) Número de Publicación Internacional WO 2017/046430 A1

- (51) Clasificación Internacional de Patentes: *C04B* 41/45 (2006.01)
- (21) Número de la solicitud internacional:

PCT/ES2016/000102

(22) Fecha de presentación internacional:

15 de septiembre de 2016 (15.09.2016)

(25) Idioma de presentación:

español

(26) Idioma de publicación:

español

ES

(30) Datos relativos a la prioridad: P201500676

18 de septiembre de 2015 (18.09.2015)

- (71) Solicitante: UNIVERSIDADE DE VIGO [ES/ES]; Campus Universitario s/n, 36310 Vigo (Pontevedra) (ES).
- (72) Inventores: FEIJOO CONDE, Jorge; Campus Universitario s/n, 36310 Vigo (Pontevedra) (ES). RIVAS BREA, Teresa; Campus Universitario s/n, 36310 Vigo (Pontevedra) (ES). NÓVOA RODRÍGUEZ, Xosé Ramón; Campus Universitario s/n, 36310 Vigo (Pontevedra) (ES). OTTOSEN, Lisbeth M.; Technical University of Denmark, Anker Engelunds Vej 1 Building 101, 2800 Kgs. Lyngby (DK). MATYSCAK, Ondrej; Campus Universitario s/n, 36310 Vigo (Pontevedra) (ES).
- (81) Estados designados (a menos que se indique otra cosa, para toda clase de protección nacional admisible): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) Estados designados (a menos que se indique otra cosa, para toda clase de protección regional admisible):

  ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), euroasiática (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), europea (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

#### Publicada:

— con informe de búsqueda internacional (Art. 21(3))

- (54) Title: ELECTROKINETIC DEVICE AND METHOD FOR CONSOLIDATING POROUS MATERIALS
- (54) Título: DISPOSITIVO ELECTROCINÉTICO Y PROCEDIMIENTO PARA CONSOLIDAR MATERIALES POROSOS

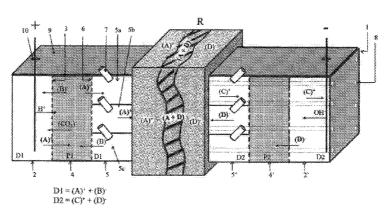


Figura 1

(57) Abstract: The invention relates to a device and an associated electrokinetic method which allows the pores (superficial and deep) of a porous material to be filled, by forcing the precipitation therein of a product of low solubility in water by creating an electric field which will mobilise the cations and anions supplied by previously selected solutions. This method comprises two phases. In the first phase, the pores located at a specified distance from the surface of contact between the porous material and the anodic or cathodic compartment are plugged. In a second phase, the rest of the pores, mainly those which are on the surface level, are collapsed. As a result of the designed device and the plugging system contained therein, the porous material is not affected at any moment by chemical alteration processes caused by contact with extreme pH values. This device allows the treatment to be applied to vertical surfaces.

(57) Resumen:

Dispositivo y procedimiento electrocinético asociado que permite rellenar los poros (superficiales y profundos) de un material poroso, al forzar la precipitación en su interior de un producto de baja solubilidad en agua mediante el establecimiento de un campo eléctrico que movilizara los cationes y aniones suministrados por unas disoluciones previamente seleccionadas. Este procedimiento consta de dos fases, en una primera se producirá el taponamiento de Sos poros a una determinada distancia desde la superficie de contacto entre el material poroso y el compartimento anódico o catódico. En una segunda fase, se producirá el colapso del resto de los poros, principalmente de los que se encuentran a nivel superficial. En todo momento y gracias al dispositivo diseñado y al sistema de tamponamiento que alberga, el materia! poroso no se ve afectado por procesos de alteración químicos ocasionados por el contacto con valores extremos de pH. Este dispositivo permite llevar a cabo la aplicación del tratamiento en superficies verticales.

## DESCRIPCIÓN

### Dispositivo electrocinético y procedimiento para consolidar materiales porosos

#### Sector de la técnica

La presente invención se encuadra en el sector de la ingeniería civil y más concretamente en el sector de la ingeniería de los materiales.

El dispositivo de la presente invención y el procedimiento asociado para su aplicación en monumentos y/o infraestructuras constituidas con algún material poroso, permite llevar a cabo el sellado de los poros superficiales y profundos mediante el establecimiento de un campo eléctrico y la precipitación de un compuesto inorgânico de baja solubilidad en agua en la práctica totalidad de los poros por los que circula la corriente eléctrica, garantizando en todo momento que el material poroso tratado no sufra ningún tipo de daño ocasionado por variaciones extremas de pH.

#### Estado de la técnica

Los poros presentes en los materiales pétreos o materiales porosos empleados en construcción, juegan un importante papel a la hora de determinar la capacidad portante de un material. De manera que, cuanto mayor es la porosidad de un material menor suele ser su respuesta frente a solicitaciones mecânicas. Esto se debe fundamentalmente a que los poros reducen el área de contacto mecânicamente útil de la roca, y a que además, actúan como concentradores de tensiones favoreciendo la rotura del material.

Por otra parte, la porosidad de los materiales, en especial la porosidad accesible, presenta una gran influencia en la durabilidad de los materiales de construcción, entendida esta como la resistencia que opone un material a sufrir procesos de alteración ocasionados por la entrada de agentes externos como el agua, principalmente.

El agua, presente en sus distintos estados o fases en el interior de los materiales porosos, está considerada como el principal responsable de todos los fenômenos de alteración físicos, químicos y biológicos, que afectan a la perdurabilidad de los mismos. Esto se debe a que el agua no sólo genera procesos de alteración debido a su presencia, por su poder de hidratación, sino que también sirve de medio de entrada y de transporte de otros agentes de alteración como por ejemplo las sales solubles.

Las sales solubles son consideradas a su vez como uno de los principales agentes de alteración, principalmente físico, que afectan a los materiales porosos. Debido a procesos alternos de humectación y secado que se producen en el interior de los materiales porosos por la entrada de agua, las sales tienden a disolverse y a recristalizar en el interior del sistema de poros de la roca. Como resultado de este proceso de cristalización, las sales ejercen presiones sobre las paredes de los poros, que en muchas ocasiones son superiores a la resistencia a tracción del material, ocasionando fracturas y un incremento en la porosidad, lo que puede llegar incluso a ocasionar una grave descohesión entre los granos minerales que componen la roca y por tanto la perdida de material. Estos fenómenos se muestran en mayor grado en las capas superficiales, por ser las zonas de evaporación hacía la cuales se dirigen las sales durante el proceso de secado del material.

Desde hace años, existen multitud de investigaciones y de productos comerciales consolidantes que tratan de incrementar la cohesión entre los granos minerales presentes en aquellas estructuras porosas que se encuentran alteradas, tratando de recubrir los espacios vacíos presentes en el seno del material a intervenir.

Estos tratamientos de consolidación tienen como misión fundamental permitir la adhesión de los granos minerales descohesionados con la parte del material poroso que todavia no se encuentra dañada. Tratando además, de incrementar las propiedades mecánicas del material mediante la reducción de su volumen poroso.

Sin embargo, los tratamientos de consolidación actuales presentan una serie de desventajas y/o limitaciones, entre las cuales cabe destacar:

- Baja penetrabilidad en el sustrato pétreo, que impide en muchos casos que este tratamiento permita adherir la capa de material alterada con la capa de material sana.
- Baja durabilidad, debido a la alta velocidad con la que son degradados estos compuestos.
- Despreciable incremento de las propiedades mecânicas, debido a la baja penetrabilidad del tratamiento.
- Reducción de la transferencia de humedad que se produce desde el interior del material a tratar hacia el medio que le rodea. Esta reducción está ocasionada por el taponamiento únicamente de los poros presentes en las superficies de evaporación del material y puede llegar a incrementar el efecto nocivo de agentes de alteración como las sales solubles que penetran desde las capas interiores del material y que tenderán a precipitar en el seno del material como sub-eflorescencias ante la imposibilidad de acceder a su superficie.

Recientemente ha surgido una nueva vía de investigación en este campo, en la cual se pretende consolidar los materiales porosos mediante la aplicación de una campo eléctrico, tal y como se recoge en la patente [ES 2 183 696 A1].

Esta técnica consiste en movilizar a través del establecimiento de un campo elèctrico los iones presentes a ambos lados del material poroso, de manera que se produzca en determinados poros la precipitación de un compuesto de baja solubilidad en agua.

Este proceso de precipitación tiene lugar cuando se alcanzan en el seno de los poros unas concentraciones de ambos iones superiores a las concentraciones estipuladas por el producto de solubilidad del compuesto que se pretende precipitar.

Tal y como recoge la patente [ES 2 183 696 A1], esta técnica permite incrementar la profundidad de penetración de los tratamientos de consolidación actuales. Sin embargo, en esta patente no se muestra un especial cuidado en el control del pH de las disoluciones que están en contacto con el material poroso a tratar. Valores de pH que en determinados materiales pueden llegar a desencadenar nuevas formas de alteración haciendo inviable la aplicabilidad de esta técnica en su intervención, y además pueden disminuir considerablemente la eficacia de este tratamiento.

Además, en el procedimiento descrito en la patente [ES 2 183 696 A1], únicamente se consigue crear el bloqueo de los poros en una zona en concreto, que puede ser superficial o profunda, dejando el resto del material sin consolidar.

#### Descripción de la invención

La presente invención se refiere a un dispositivo electrocinético y un procedimiento asociado, que permite emplear el establecimiento de un campo eléctrico para forzar la migración de iones en el seno del material, y producir el llenado de gran parte de los poros (superficiales y profundos) por los cuales circula la corriente, mediante la precipitación de un compuesto de baja solubilidad en agua. Todo ello, sin llegar a ocasionar afecciones en los materiales tratados debido a variaciones extremas de pH que puedan ocasionar algún proceso de degradación o limitar la eficacia del procedimiento diseñado.

Un objeto de esta invención lo constituye un nuevo procedimiento que abarca a grandes rasgos las siguientes etapas:

- Colocación de un material poroso (R, Figura 1) en un reactor electroquímico situado entre dos compartimentos, uno anódico (+, Figura 1) y otro catódico (-, Figura 1) constituidos cada uno de ellos por el dispositivo de la presente invención.
- Aplicación de un campo eléctrico en dos fases. Durante una primera fase, la corriente es aplicada en un sentido para producir el llenado total o parcial de los poros del material poroso,

mediante la precipitación de un producto de baja solubilidad a una cierta distancia desde las superficies que se encuentran en contacto con los compartimentos del reactor. En una segunda fase, se invierte el campo mediante la recolocación de los diferentes elementos, permitiendo ocasionar la precipitación del producto en el resto de los poros del material, en especial de los más superficiales. En todo momento, tanto el procedimiento como los dispositivos que permiten llevar a cabo su aplicación, permiten garantizar que el pH de los medios que se encuentran en contacto con el material poroso se encuentren próximos a la neutralidad.

Otro aspecto de la invención, es un nuevo dispositivo electrocinético que se caracteriza por poder albergar los diferentes medios que conformarán cada uno de los compartimentos electroquímicos y por permitir aplicar el procedimiento de la presente invención en la intervención de todo tipo de materiales porosos.

En una realización preferente, se requiere que cada uno de los dispositivos o compartimentos que componen el reactor (compartimentos anódico y catódico) presenten tres medios claramente diferenciados (2, 4, 5. Figura 1) separados por un medio de separación (3 y 6). Dos medios rellenos con la disolución suministradora correspondiente (2 y 5), y otro medio intermedio (4) relleno de un material tamponante que permite amortiguar el pH denominado papeta (término recogido en el estado de la técnica como traducción del término inglês poultice).

El dispositivo del compartimento anódico (+), comprende los siguientes medios (Figura 1):

- Un primer medio (2), relleno de una disolución (D1, Figura 1) que deberá aportar el catión
  (A) que queramos que conforme el producto inorgánico que se pretende precipitar en el
  interior del material poroso. Producto inorgánico que deberá tener una baja solubilidad para
  permitir que el tratamiento sea duradero en el tiempo.
  - Además, este medio albergará el electrodo que se conectará al polo positivo de la fuente de alimentación.
- Un medio intermedio (4), relleno de una papeta (P1) compuesta por caolín, un carbonato del catión que queremos movilizar (catión (A)\*) y agua ultrapura o una disolución tampón. La función de esta papeta es la de servir de medio tamponante de las variaciones extremas de pH que se puedan producir en las inmediaciones del electrodo conectado al ánodo, así como la de ser fuente adicional de suministro del catión (A)\*. Se evita así que la acidificación que se va a producir en las inmediaciones del electrodo positivo debido a la hidrolisis del agua alcance el material poroso a tratar.
- Un tercer medio en contacto con el material poroso (5), relleno con la misma disolución que se encuentra en el primer compartimento (D1), suministradora del catión (A)\*.

El dispositivo del compartimento catódico (-), comprende los siguientes medios (Figura 1):

- El medio más prôximo al material poroso (5') estará relleno de la disolución suministradora del anión (D) (D2, Figura 1), que conformará el producto inorgánico insoluble que se pretende precipitar.
- El medio intermedio (4'), estará relleno de una papeta compuesta únicamente por caolín y agua ultrapura o disolución tampón (P2). El empleo del caolín en este compartimento se debe a que el caolín presenta una alta capacidad de intercambio iónico. Esta alta capacidad de intercambio iónico le permite fijar los posibles grupos OH que se formen en el cátodo, evitando que la alcalinización del medio que alberga el electrodo alcance el material a tratar.
- Un tercer medio más alejado del medio poroso a consolidar (2'), que alojará la misma disolución que la presente en el medio 5' (D2) y al electrodo que estará conectado al polo negativo de la fuente de alimentación.

En otra realización preferente, las disoluciones empleadas para el tratamiento de consolidación de materiales porosos deberán tener un pH lo más cercano posible a la neutralidad (6,5 - 8,5), dado que a

valores de pH àcidos o băsicos se puede llegar a producir la alteración química de alguno de los minerales que conforman el material poroso. Además, la existencia de valores de pH extremos en las proximidades del material poroso a consolidar podría dificultar la precipitación del compuesto consolidante.

La separación entre los medios rellenos con disolución y los medios rellenos con papetas se lleva a cabo mediante la colocación de un filtro de papel (3 y 6, representados en la Figura 1 por una línea a trazos), que impida que la estructura de la papeta se descomponga y se esparza por los tres medios. La situación del elemento amortiguador de pH entre los dos medios rellenos con líquido, permite hidratar y mantener la papeta con un contenido de humedad suficiente para que circule la corriente sin ningún problema durante el tratamiento.

En otra realización preferente, los electrodos que preferiblemente deben estar constituidos de un material metálico electroquímicamente inerte, se insertan en los medios más alejados del material poroso a consolidar. En ningún caso en los medios que se encuentran en contacto directo con la superficie del material.

Con el objeto de facilitar el transporte de la corriente a través de los poros del material, este puede ser previamente saturado con agua desmineralizada, siendo en todo caso esta operación opcional.

El procedimiento de la presente invención permite una vez establecida la corriente elèctrica, que en el compartimento anódico se produzcan los siguientes fenómenos (Figura 1):

- Migración de los aniones presentes en el compartimento anódico hacia el ánodo y de los cationes (A)<sup>+</sup> hacia el cátodo. Lo cual propicia la entrada de los cationes en el interior del material poroso (R).
- A medida que transcurre el tratamiento, el medio 2 sufre un proceso de acidificación debido a la generación de iones H<sup>+</sup> en el ánodo. Este proceso de acidificación será mayor cuanto mayor sea la duración del tratamiento o cuanto mayor sea la corriente aplicada.
- Los iones H<sup>+</sup> generados en el medio 2 serán tamponados por la descomposición del compuesto carbonatado situado en el medio 4 y que forma parte de la composición de la papeta P1, siguiendo las siguientes reacciones.

$$(A)_2CO_3 + H^* \rightarrow 2(A)^* + HCO_3^*$$
  
 $HCO_3^* + H^* \rightarrow CO_2(e) + H_2O$ 

Evitandose de este modo que los pH acidos del medio 2 alcancen al medio 5 que se encuentra en contacto con el material poroso (R).

Además, durante este proceso de tamponado, se produce una liberación del catión (A)\*, que migra hacia el cátodo, incrementándose por tanto la concentración de este catión en el medio.

• En el medio 5 únicamente se está produciendo una migración de los iones que conforman la disolución D1 que se encuentra en este medio. En ningún caso, se producen variaciones considerables en el pH inicial de la disolución D1, debido a la eficacia del sistema tampón ideado.

Mientras que en el compartimento catódico una vez establecida la corriente eléctrica, se van a producir los siguientes fenómenos (Figura I):

- Migración de los cationes presentes en el compartimento catódico hacia el catodo y de los aniones (D) hacia el anodo. Lo cual propicia la entrada de los aniones en el interior del material poroso (R).
- Alcalinización del medio 2' debido a la generación de grupos OH en el catodo.

- Retención de los grupos OH<sup>-</sup> por la papeta P2 que se encuentra en el medio 4<sup>-</sup>. Papeta que tal y como se mencionó en el párrafo donde se analizan los medios que conforman el compartimento catódico (página 4), presenta una alta capacidad de intercambio iónico que le permite fijar los posibles grupos OH<sup>-</sup> que se encuentran en sus inmediaciones.
- En el medio que se encuentra en contacto con el material poroso (5<sup>1</sup>), unicamente se produce la movilización de los iones que componen la disolución empleada (D2). Nuevamente no se esperan variaciones considerables del pH inicial de la disolución, debido a la eficacia de la solución tamponante que conforma el sistema.

Este procedimiento permite por tanto evitar que durante el tratamiento, el material o estructura porosa a consolidar entre en contacto con variaciones extremas de pH que podrían ocasionar:

- Algún tipo de alteración química del material poroso debido a la hidrolisis de alguno de los minerales que lo componen.
- La entrada de pH acidos en el medio poroso, lo cual dificultaria la precipitación de consolidantes en su interior.
- Reducción de la eficacia del proceso de precipitación del compuesto inorgánico debido a la entrada de iones H\* y OH\* en el material poroso, los cuales tienen una movilidad muy superior a la del resto de los iones presentes, siendo por tanto los principales responsables del transporte de la corriente eléctrica. A consecuencia de este hecho, la movilización de los iones de interês ((A)\* y (D)\*) se vería mermada, siendo más dificil alcanzar las concentraciones necesarias de ambos iones en el interior de los poros que permitiesen precipitar el compuesto inorgánico (A + D).

Los tratamientos electrocinéticos se caracterizan por forzar la migración de los aniones y cationes presentes en el sistema hacia el electrodo que presente una carga de signo opuesto. Por tanto, durante este tratamiento y atendiendo al procedimiento descrito en los párrafos anteriores, se está produciendo una entrada de compuestos aniônicos y catiônicos en el interior del material poroso, los cuales serán los responsables del transporte de la corriente.

El incremento de la concentración de estos compuestos en el interior de la red de poros del material debería provocar que la resistencia que opone el material al paso de la corriente disminuyese o se mantuviese baja, debido al incremento del contenido iónico en su interior.

Sin embargo, en este tratamiento se fuerza la entrada de compuestos iónicos solubles capaces de generar un producto de baja solubilidad, que precipita al superarse determinadas concentraciones en el medio. Las concentraciones críticas para la precipitación vienen determinadas por el producto de solubilidad del compuesto que se pretende precipitar.

De esta manera en determinados poros y a una cierta distancia de una de las superficies libres del material poroso, se produce la precipitación del compuesto de baja solubilidad (A + D) (Figura 1).

Esta distancia depende de la movilidad de los iones que componen el compuesto que va a precipitar y de las concentraciones de ambos iones en cada una de las disoluciones que están en contacto con el material poroso, tal y como se indica en la patente antes mencionada [ES 2 183 696 A1].

La precipitación del compuesto poco soluble, taponará total o parcialmente los poros o conductos bañados por los electrolitos que contienen los compuestos iônicos disueltos, responsables del transporte de la corriente eléctrica.

Como resultado de este proceso de precipitación, se producirá un incremento considerable en la resistencia iónica del material poroso, lo que provocará una disminución significativa de la intensidad que circula, siempre y cuando se mantenga constante el potencial aplicado entre ánodo y cátodo. Si el control es galvanostático se producirá un incremento del potencial.

En el momento en el cual la resistencia que opone el material poroso al paso de la corriente eléctrica se incrementa sustancialmente, o la intensidad que circula a través de su red porosa disminuye drásticamente alcanzando valores próximos a 0 mA/dm², se habrá conseguido el objetivo deseado: generación de una barrera intermedia que habrá colapsado la inmensa mayoría de los poros presentes en esa región (Figura 1).

En ese momento, en el interior del material poroso (R) se podran distinguir tres regiones (Figura 1):

- Una región rica en el catión (A)<sup>+</sup> que estamos aportando. Región que se encuentra próxima al medio 5 del compartimento anódico.
- Una región intermedia en donde se ha producido el colapso de los poros debido a la precipitación del compuesto (A + D).
- Una región rica en el anión (D) que estamos aportando. Región que se encuentra próxima al medio 5' del compartimento catódico.

Sin embargo, la paralización del proceso en este punto conllevaría la consolidación únicamente de una región intermedia del material poroso localizada entre ambos electrodos, quedando las capas superficiales sin consolidar.

Tal y como se mencionó en el apartado correspondiente al estado de la técnica, estas capas superficiales son las capas más susceptibles de sufrir un proceso de alteración, debido a que son superficies expuestas a la entrada de agua. Además, son las superficies principales de evaporación donde se concentran la mayoría de los iones que han entrado en el interior del material durante el secado del material poroso.

Con el objeto de consolidar el resto del material, principalmente las capas superficiales, unicamente caben dos posibilidades:

- Girar 180° el material poroso que se está consolidando.
- Cambiar el sentido de la corriente así como la disposición de las disoluciones utilizadas en el montaje (Figura 2). Esta será la opción a seleccionar en el caso de aplicar este tratamiento en la consolidación "in situ" de materiales o estructuras porosas grandes.

Esta segunda fase del procedimiento de la presente invención, conlleva por tanto la realización de una serie de cambios en la disposición de los elementos situados en ambos compartimentos (Figura 2), cambios que se caracterizan por lo siguiente:

- El electrodo conectado anteriormente al polo positivo de la fuente de alimentación (ánodo), se conecta en una segunda fase del tratamiento al polo negativo, pasando a convertirse en el nuevo cátodo del sistema y viceversa.
- Los medios 2 y 5 estarán rellenos con la disolución D2, disolución que aporta el anión (D).
   Mientras que los medios 2' y 5' estarán rellenos con la disolución D1, que aporta el catión (A)<sup>+</sup>.
- Se intercambiarán las papetas hacia su compartimento respectivo, es decir, la papeta de caolín (P2) se situará nuevamente en el compartimento catódico ocupando ahora el medio 4, mientras que la papeta compuesta a base de caolín y del compuesto carbonatado que tenga el catión en su composición (P1) se situará en el compartimento anódico ocupando el medio 4'.

Esta segunda fase permitiră una vez reestablecido el campo electrico, que los cationes (A)\* se movilicen y penetren en el material a través de una zona que previamente ha sido enriquecida con los aniones (D)\*, y que los aniones (D)\* procedentes del compartimento catódico penetren en la zona del material poroso que previamente ha sido enriquecida con cationes (A)\*.

De esta manera, en un breve período de tiempo (inferior al de la primera fase del procedimiento) se produciră la precipitación nuevamente del compuesto consolidante de baja solubilidad preferentemente en las zonas más superficiales de la roca, tal y como se muestra en la Figura 2.

Este tratamiento, siguiendo el procedimiento propuesto permite consolidar materiales en gran parte de su espesor, permitiendo llevar a cabo el relleno de sus poros y/o huecos vacíos lo que permite convertir al material poroso en un material más masivo y resistente. Además, permite reducir las vías de entrada de agentes de alteración externos tales como el agua o las sales solubles, incrementando de este modo su durabilidad.

Este espesor de consolidación estará marcado por el área que abarca el campo eléctrico que circula a través del material o estructura porosa a tratar.

La aplicabilidad del tratamiento durante la fabricación de los materiales porosos que se van a emplear en construcción, o su aplicabilidad a la hora de incrementar las capacidades portantes y duraderas de rocas ornamentales que no alcancen los parámetros necesarios marcados por la normativa específica de cada país para su comercialización, es sencilla. Únicamente habría que realizar el montaje propuesto en la Figura 1, situando los materiales porosos en la zona intermedia entre los compartimentos o dispositivos (anódico y catódico) y seguir el procedimiento descrito en la presente invención.

Sin embargo, para llevar a cabo la intervención "in situ" de superficies verticales que forman parte de infraestructuras, edificios o monumentos formadas por materiales porosos que pueden presentar o no una cierta descohesión de sus granos minerales, resulta imprescindible emplear el dispositivo electrocinético diseñado para tal fin y que también es objeto de esta invención (Figuras 3, 4 y 5).

Este dispositivo presenta los mismos compartimentos que contiene el dispositivo descrito hasta ahora, con la única salvedad de que dispone de un sistema de anclaje que permite adosarlo a la pared (8).

Para llevar a cabo el proceso de consolidación en superficies verticales, es necesario emplear al menos 2 dispositivos, uno que actuará como compartimento anódico al estar conectado al polo positivo de una fuente de alimentación y otro que actuará como compartimento catódico al estar conectado al polo negativo.

En una realización preferente los dos dispositivos que se emplean para consolidar una determinada zona de la pared conformada con un material poroso, tanto si están colocados en paralelo o enfrentados entre sí con el material poroso entre ambos medios (Figura 6), pueden ir separándose para conseguir que el campo eléctrico abarque una mayor àrea permitiendo por tanto una consolidación del material a mayores profundidades. Sin embargo, existe una distancia límite que vendrá dada por la naturaleza del material poroso (especialmente de las propiedades de su sistema poroso) y su grado de saturación, a partir de la cual la eficacia disminuye drásticamente ya que la corriente apenas circula.

Esta distancia límite, se estima que se encuentra entre los 50 y 70 cm entre dispositivos.

En otra realización preferente, puede ser empleado un único dispositivo que se conectará al polo positivo de la fuente de alimentación para la consolidación de materiales porosos que contengan alguna armadura metálica en su seno, utilizando para ello los fundamentos de la protección catódica.

### Breve descripción de las figuras

Figura 1. Esquema de los dispositivos y del procedimiento asociado durante la primera fase del tratamiento de consolidación descrito en la presente invención. En él se pueden apreciar, los tres medios que conforman el dispositivo del compartimento aniònico (+), como son 2, 4 y 5 rellenos dos de ellos (2 y 5) con la disolución suministradora del catión (A)<sup>+</sup> denominada D1 y el otro (4) con la papeta P1 compuesta de caolín + (A)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> + Agua o disolución tampón. Los tres medios que conforman el dispositivo del compartimento catiónico 2', 4' y 5' son similares, estando rellenos dos de

ellos (2' y 5') con la disolución suministradora del anión (D) denominada D2 y el otro (4') con una papeta P2 compuesta por caolín y agua o disolución tampón. Entre ambos medios se sitúa el material poroso R a consolidar mediante la precipitación del producto de baja solubilidad (A + D).

Figura 2. Esquema de los dispositivos y del procedimiento asociado durante la segunda fase del procedimiento de consolidación descrito en la invención. En este caso, los medios 2, 4 y 5, conformarán el compartimento catódico albergando en su interior la disolución suministradora del anión (D2) y la papeta P2. Mientras que los medios 2', 4' y 5', conformarán el compartimento aniónico, albergando la disolución suministradora del catión (D1) y la papeta P1. En el interior del material poroso se producirá nuevamente la formación de nuevas barreras de producto precipitado (A + D), preferentemente en las zonas de contacto entre el material y las disoluciones.

Figura 3. Vista general del dispositivo diseñado para la aplicación en superficies verticales del procedimiento descrito, en la cual se pueden apreciar los siguientes elementos: cuerpo o caja principal (1), un medio en el que se encuentra el electrodo y la disolución anódica o catódica correspondiente (2), pared microperforada (3), un medio intermedio donde se aloja la papeta (4), medio en contacto con el material poroso (5) que aloja la disolución anódica o catódica en tres pequeñas secciones (5a, 5b y 5c), pared microperforada (6), tubos de llenado lateral (7) de cada una de las secciones del medio (5), agujeros para el atomillado de las cajas a la pared (8), tapa superior (9) con un orifico (10) que permite la salida de los cables de conexión.

Figura 4. Detalle de vista de perfil del dispositivo diseñado para la aplicación en superficies verticales del procedimiento descrito donde se especifican sus dimensiones.

Figura 5. Detalle de vista en planta del dispositivo diseñado para la aplicación en superficies verticales del procedimiento descrito donde se especifican sus dimensiones.

Figura 6. Esquema de aplicación de los dispositivos diseñados (D) para la consolidación de una pared vertical construida con un material poroso (R), mediante la colocación de los dispositivos en paralelo o enfrentados entre sí. Las líneas discontinuas muestran como circula y penetra el campo eléctrico en el interior del material movilizando los iones (A)<sup>+</sup> y (D)<sup>-</sup>.

Figura 7. Fotografías obtenidas por microscopía electrônica de barrido donde se muestra la estructura porosa de una arenisca antes y después de ser consolidada con carbonato de magnesio.

## Ejemplo de una realización detallada

Este tratamiento ha sido testado en dos materiales porosos diferentes, como son un granito caracterizado por una estructura porosa de tipo fisural, y una arenisca caracterizada por poseer poros de tamaños equidimensionales. Sin embargo, su aplicabilidad abarcaría a todos aquellos materiales porosos que permitan la circulación de corriente a través de su sistema poroso cuando se encuentran saturados con una disolución.

La consolidación se realizó en muestras de distinto espesor (3 cm y 6 cm) en laboratorio. Se llevó a cabo la evaluación de distintos productos de baja solubilidad como son MgCO<sub>3</sub>, CaCO<sub>3</sub>, CaPO<sub>4</sub>, CaC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Para ello se emplearon las siguientes disoluciones:

- Para precipitar el MgCO<sub>3</sub>, se emplearon como D1 acetato de magnesio 0.5M y como D2 carbonato amônico 0.5M.
- Para precipitar el CaCO<sub>3</sub>, se emplearon como D1 acetato de calcio 0.5M y como D2 carbonato amônico 0.5M.
- Para precipitar el CaPO<sub>4</sub>, se emplearon como D1 acetato de calcio 0.5M y como D2 fosfato amónico 0.5M.
- Para precipitar el CaC₂O₄, se emplearon como D1 acetato de calcio 0.2M y como D2 oxalato amônico 0.2M.

WO 2017/046430 9 PCT/ES2016/000102

La papeta aplicada en el anodo se componía en el caso de la consolidación con carbonato de magnesio de caolín:MgCO3:agua desmineralizada empleando las siguientes proporciones en peso 1:2:6. En el resto de los casos, se empleó en el anodo una papeta compuesta por caolín:CaCO3:agua desmineralizada empleando las siguientes proporciones en peso 1:2:1.5. Con respecto a la papeta utilizada en el catodo, en todos los casos se empleó una papeta compuesta de caolín:agua desmineralizada en una proporción en peso 1.5:1.

Las muestras fueron sometidas a un voltaje constante de 10V, realizando un registro de la resistencia y de la intensidad que circulaba a través del material poroso, para poder determinar en que momento se debe proceder con la segunda fase del procedimiento descrito anteriormente.

El tiempo necesario para alcanzar este punto aplicando el potencial antes descrito, varía en función del producto a consolidar, y de propiedades inherentes al material tales como su espesor y su sistema poroso, ya que estos parâmetros influyen en la densidad de corriente que circula por la muestra. Sin embargo, en estos materiales el primer colapso de los poros se produjo en un período de tiempo comprendido entre los 15 y los 20 días una vez iniciado el tratamiento.

Para ocasionar el colapso del resto de los poros fue necesario invertir el sentido de la corriente así como la disposición de las papetas y de las disoluciones, tal y como se explicó en la pàgina 7, durante un periodo de tiempo que osciló entre los 3 y 5 días, momento en el cual el procedimiento de consolidación se dio por finalizado ya que la intensidad de corriente que circulaba por las muestras de roca era nuevamente próxima a cero.

Durante la realización del procedimiento, se realizó un control periòdico del pH de las disoluciones presentes en los medios 2, 5, 2' y 5', apreciándose valores extremos de pH en los medios que albergan los electrodos (2 y 2' en ánodo y cátodo respectivamente), mientras que en los medios que se encontraban en contacto con la roca (5 y 5') el pH no mostró ninguna variación con respecto al pH original de las disoluciones utilizadas. Hecho que demuestra la alta capacidad del dispositivo y del procedimiento asociado a la hora de amortiguar los valores de pH alcanzados en los medios 2 y 2', evitando que estos puedan llegar a afectar al material poroso.

La evaluación de la presencia del producto a precipitar en el interior de los poros del material se realizó mediante diferentes técnicas:

- Análisis de muestras de polvo recogidas a diferentes profundidades mediante fluorescencia de rayos X (FRX), tanto en muestras consolidadas como en muestras sin consolidar. Los resultados mostraron un enriquecimiento a lo largo de todo el espesor de las muestras de los elementos químicos que componen el producto a consolidar, especialmente en el caso de las muestras consolidadas con carbonato de magnesio.
- Análisis a lo largo de todo el espesor del material tratado mediante microscopia electrônica de barrido (SEM), con el objetivo de analizar cômo se produce el colapso de los poros, realizando además microanálisis por dispersión de energía (EDAX) en las zonas de interês que permitieron identificar los elementos químicos presentes. Los resultados obtenidos mostraron un colapso parcial y total de numerosos poros mediante la precipitación del compuesto de baja solubilidad de interês.

La Figura 7, muestra una comparativa entre el esqueleto de la arenisca previamente al tratamiento de consolidación (Figura de la izquierda, a), donde se aprecian claramente los huecos o poros que constituyen su sistema poroso, y una arenisca con todos sus poros rellenos con carbonato de magnesio una vez finalizado el tratamiento de consolidación (Figura de la derecha, b)).

Para evaluar la durabilidad del tratamiento, las muestras fueron sumergidas completamente en agua durante 8 días, manteniendo en todo momento un flujo turbulento en el sistema. Cada 24 h, se procedió a la extracción de una alícuota para medir la cantidad de iones de interés que se habían liberado hacia el medio acuoso mediante ICP y a la posterior renovación del agua.

Finalizados estos ciclos se volvieron a realizar los análisis antes mencionados (FRX, SEM y EDAX), los cuales demostraron nuevamente que el producto consolidado permanece en el interior de los poros a lo largo de todo el espesor de las muestras, especialmente el carbonato de magnesio.

# **Dispositivo**

En un modo de realización particular, para la aplicación del dispositivo y el procedimiento asociado en superficies verticales, se ha diseñado un dispositivo específico (Figura 3).

Este dispositivo comprende un cuerpo o caja principal (1), separado en tres medios principales.

Un pequeño medio (2) localizado en la parte más interna del dispositivo, en el que irá alojado el electrodo y la disolución respectiva (este medio se corresponde con los medios 2 o 2' de la Figura 1, en función de si el dispositivo actúa como ânodo o cátodo respectivamente). En el caso de ir conectado al polo positivo de una fuente de alimentación, la disolución que albergará será la que suministre el catión al interior del material poroso (D1), y en caso de estar conectado al polo negativo la disolución será la que suministre el anión (D2). Este medio presenta una pared microperforada (3) sobre la que se coloca un filtro de papel que actúa como medio de separación y que permite mantener un contacto directo entre la disolución y la papeta contenida en el medio adyacente (4). Medio que se corresponde con los medios 4 o 4' en la figura 1, en función de si el dispositivo actúa como ánodo o cátodo respectivamente.

Un medio intermedio (4), en el que se aloja la papeta que sirva de medio de amortiguación de los valores extremos de pH que se van a ocasionar en las inmediaciones de los electrodos.

Las papetas empleadas tendrân la misma composición que las recogidas en los pârrafos donde se realiza una descripción de los compartimentos anódico (donde se aloja la papeta P1) y catódico (donde se aloja la papeta P2) (página 4).

Este medio (4) estará separado del tercer medio (5) mediante una pared microperforada (6) sobre la que se montará nuevamente un filtro de papel como medio de separación.

Un tercer medio (5) que estará en contacto directo con el material poroso y que se corresponde con los medios 5 o 5' en la figura 1, en función de si el dispositivo actúa como ánodo o cátodo respectivamente. Este tercer medio comprende tres pequeñas secciones: una superior (5a), otra intermedia (5b) y una inferior (5c), donde se alojará la disolución suministradora del catión (D1) o anión (D2) correspondiente.

La división de este medio en tres pequeñas secciones tiene por finalidad facilitar el llenado de cada uno de las secciones y poder controlar de una manera más sencilla las posibles pérdidas de líquido que se produzcan durante el tratamiento en la zona de contacto entre el dispositivo y el material poroso.

Cada una de estas secciones tiene un tubo de llenado lateral (7), que permite mantener durante todo el tratamiento el nivel de la disolución constante, así como realizar un control periòdico del pH de la disolución con el objetivo de verificar que la capacidad tamponante del sistema no ha sido mermada, o llevar a cabo la extracción de alícuotas para la realización de diversos anàlisis.

La fijación del dispositivo en paredes verticales se realiza mediante el atornillado del mismo a través de ocho agujeros que presentan las cajas (8).

El dispositivo permite realizar la carga y/o la renovación de las papetas así como el llenado de los medios (2) y (5) con la disolución correspondiente, una vez colocados en la pared. Para ello, el dispositivo dispone además de los tubos de llenado lateral, de una tapa superior (9) que permite acceder a su interior durante el tratamiento, sin necesidad de desmontarlo.

La tapa superior presenta un orificio (10) para la salida de los cables de conexión que permiten conectar el electrodo con la fuente de alimentación

WO 2017/046430 PCT/ES2016/000102

De forma más esquemática se adjuntan en este documento el plano en perfil del dispositivo (Figura 4), donde se observan los diferentes elementos que lo componen y que han sido descritos en los párrafos anteriores, así como la vista en planta de la parte superior (Figura 5).

## REIVINDICACIONES

- 1. Dispositivo electrocinético para consolidar materiales porosos caracterizado por comprender: Un cuerpo principal (1), dividido en tres medios (2, 4 y 5), separados por un medio de separación (3 y 6), donde
  - Los medios (2 y 5) albergan la disolución suministradora del catión (D1) o anión (D2) necesarios para producir la precipitación del compuesto de baja solubilidad al agua en el interior del material poroso,
  - El medio intermedio (4) aloja en su interior un material tamponante (P1 o P2) que permite amortiguar las variaciones de pH que se produzcan en las inmediaciones de los electrodos, minimizar la entrada de iones H<sup>+</sup> y OH<sup>-</sup> en el interior del material poroso e incrementar la movilización de los aniones (D) y cationes (A) que conformarán el compuesto de baja solubilidad que se pretende precipitar (A + D), al ser estos iones y no los iones H<sup>+</sup> y OH<sup>-</sup> los principales responsables del transporte de la corriente.
- 2. Dispositivo electrocinético según reivindicación 1, caracterizado porque en el primer medio (2), correspondiente al medio más alejado del material poroso a consolidar, se aloja el electrodo, el cual en función de si se conecta a un polo positivo o negativo de una fuente de alimentación, determinará si el dispositivo actúa como compartimento anódico (2) o catódico (2) respectivamente.
- 3. Dispositivo electrocinético según reivindicación 1, caracterizado porque el tercer medio (5) es el que está en contacto con el material poroso a consolidar.
- 4. Dispositivo electrocinético según reivindicación anterior, que comprende el tercer medio (5) se subdivide en tres pequeñas secciones (5a, 5b y 5c) donde se aloja la disolución suministradora del anión o catión correspondiente, las cuales permiten controlar de una forma más sencilla las posibles pérdidas que se puedan producir en la zona de contacto entre el dispositivo y el material poroso.
- 5. Dispositivo electrocinético segûn reivindicación 1 y 2, caracterizado porque los medios de separación constan de una pared microperforada (3 y 6) sobre la cual se coloca un filtro de papel, que sirve de medio de separación entre los medios donde se alojan las disoluciones aniônica o catiônica (2 y 5 o 2' y 5' respectivamente) del medio tamponante (4 o 4'), y evita además la descomposición de la estructura del elemento tamponante situado en el medio (4 o 4').
- 6. Dispositivo electrocinético según reivindicaciones 1 y 5, caracterizado porque el material tamponante del ánodo es una papeta (P1) que está compuesta por caolín, un carbonato del catión a utilizar y agua, que durante su proceso de descomposición debido a la entrada de iones H<sup>+</sup>, permite tamponar estos iones a la vez que incrementa la concentración en el sistema de los cationes que conformarán el compuesto inorgánico a precipitar en el interior del material o estructura porosa.
- 7. Dispositivo electrocinético según reivindicaciones 1 y 5, caracterizado porque el material tamponante del cátodo es una papeta (P2) que está compuesta exclusivamente por caolín y agua que permite fijar los iones OH que tratan de atravesarla.
- 8. Dispositivo electrocinético según reivindicaciones 1 y 5, caracterizado porque el medio tamponante (4) se sitúa entre los medios que contienen la disolución (2 y 5), lo que permite hidratar a la papeta respectiva (P1 o P2) que se sitúa en este medio (4) y mantenerla con un contenido de humedad suficiente para que circule en todo momento la corriente eléctrica, evitando de este modo que el secado de la papeta dificulte el transporte de la corriente y por tanto el proceso de consolidación del material poroso.
- 9. Dispositivo electrocinético según reivindicación 1, 3 y 4, que comprende tres tubos de llenado lateral (7) para cada una de las secciones del medio (5), a travês de los cuales se puede suministrar la disolución, así como realizar una pequeña extracción de la misma para el control periódico del pH o de otros análisis.

- Dispositivo electrocinético según reivindicación 1, que comprende ocho agujeros u orificios
   que permiten aplicar y/o fijar el dispositivo a una superficie vertical mediante un atornillado.
- 11. Dispositivo electrocinético según reivindicación 1, que comprende una tapa superior (9) que permite acceder al interior de la celda durante el tratamiento, sin necesidad de desmontarla, pudiendo por tanto, realizar la renovación y o el llenado de la disolución (D1 o D2) localizada en el medio (2) y de la papeta (P1 o P2) localizada en el medio (4), sin necesidad de separar el dispositivo de la superficie vertical donde esté anclada.
- 12. Dispositivo electrocinético según reivindicación 1, que comprende en su tapa superior (9) un orificio (10) por donde saldrán los cables que permitirán conectar el electrodo albergado en el medio (2) con la fuente de alimentación.
- 13. Procedimiento electrocinético para la consolidación de materiales porosos, en el que la consolidación y/o taponamiento de los poros del material poroso mediante la precipitación de un compuesto de baja solubilidad en agua **comprende** las siguientes etapas:
  - a) Colocación de un material poroso (R) en un reactor electroquímico formado por dos dispositivos electrocinéticos según reivindicación 1, uno conectado al polo positivo de la fuente de alimentación que actuará como compartimento anódico, y otro conectado al polo negativo que actuará como compartimento catódico,
  - b) La aplicación del campo eléctrico sobre el material a consolidar se realiza en dos fases:
  - Una primera fase consistente en la aplicación de corriente eléctrica en un determinado sentido hasta que se produce el llenado total o parcial de los poros del material poroso mediante la precipitación del compuesto de baja solubilidad, este llenado se produce a una cierta distancia desde cada una de las superficies del material que se encuentra en contacto con cada uno de los compartimentos,
  - Una segunda fase en la cual se procede a invertir el campo eléctrico aplicado, permitiendo ocasionar la precipitación del producto en el resto de los poros del material por los cuales circula la corriente, en especial de los más superficiales,

la aplicación de corriente eléctrica en dos fases permite taponar prácticamente la totalidad de los poros internos y superficiales, por los que circula la corriente eléctrica, lo que incrementa la penetrabilidad de cualquier tratamiento de consolidación existente.

- 14. Procedimiento electrocinético según reivindicación 13, en que la inversión del campo eléctrico de la segunda fase según la etapa b), consiste en recolocar las disoluciones y las papetas así como la conexión de los electrodos, de manera que lo que en principio (en la primera fase del tratamiento) era el compartimento anódico con su disolución D1 y papeta P1 pasa a ser el compartimento catódico con su disolución D2 y papeta P2 y viceversa, permitiendo que los iones que van a penetrar en el interior del material poroso durante esta fase, lo hagan a través de zonas que previamente han sido enriquecidas con el ion de carga opuesta necesario para que se produzca la precipitación del producto de baja solubilidad (A + D) tan pronto como se produce la entrada de los iones movilizados durante esta fase.
- 15. Procedimiento electrocinético según reivindicación 13 a 14, caracterizado porque las disoluciones aniónicas (D1) a emplear para forzar la precipitación de MgCO₃, CaCO₃, CaPO₄ y CaC₂O₄ son el acetato de magnesio en el primer caso y el acetato de calcio en los otros tres, mientras que en el caso de las disoluciones catiónicas (D2) son el carbonato amónico en los dos primeros casos, el fosfato amónico en el tercero y el oxalato amónico en el último.
- 16. Procedimiento electrocinético según reivindicación 15, caracterizado porque los pH iniciales de las disoluciones catódicas o aniônicas están cercanos a la neutralidad, comprendido en un rango entre 6,5 8,5, lo que facilita el proceso de precipitación del compuesto de baja solubilidad en agua y evita además, que las disoluciones que se encuentran en contacto directo con el material poroso desde el instante inicial del tratamiento puedan llegar a ocasionar procesos de alteración químicos.

- 17. Procedimiento electrocinético según reivindicaciones 13 a 16, caracterizado porque el tiempo necesario para la consolidación de un material poroso depende de propiedades inherentes al material poroso a consolidar, preferentemente espesor y su sistema poroso, del compuesto que se está tratando de precipitar y del potencial o la densidad de corriente que se establece.
- 18. Procedimiento electrocinético según reivindicaciones 13 a 17, caracterizado porque el tiempo necesario para la creación de la primera barrera de material consolidado (fase 1), es superior al necesario para consolidar el resto del material en una segunda fase.
- 19. Procedimiento electrocinético según reivindicaciones 13 a 18 caracterizado porque el control de los parâmetros eléctricos (resistencia e intensidad) permiten determinar en qué momento se debe realizar el trânsito entre ambas fases del procedimiento, así como en qué momento se puede dar por finalizado el mismo, y que se corresponde en ambos casos con una circulación de corriente a través de las muestras próxima a 0 mA/cm².
- 20. Procedimiento electrocinético según reivindicación 13 a 19, caracterizado porque la máxima distancia de separación entre dos dispositivos que garantice el transporte de corriente y que va a influir en la profundidad hasta la cual se produce el taponamiento de los poros, depende de la naturaleza del material a consolidar, preferentemente de las propiedades de su sistema poroso y del grado de saturación de este, encontrándose esta distancia limite entre los 50 y 70 cm.
- 21. Uso del dispositivo según las reivindicaciones 1 a 12 caracterizado porque puede ser aplicado en superficies verticales que forman parte de infraestructuras, edificios o monumentos formados por materiales porosos que pueden o no presentar una cierta descohesión.
- 22. Uso del procedimiento según reivindicaciones 13 a 20 caracterizado porque puede ser aplicado en cualquier tipo de material poroso por el que puede circular la corriente eléctrica, ya sea durante su proceso de fabricación o una vez puestos en obra, o a la hora de incrementar las capacidades portantes y duraderas de rocas ornamentales que no alcancen las especificaciones marcadas por la normativa específica de cada país para su comercialización.
- 23. Uso del procedimiento según reivindicaciones 13 a 20, caracterizado porque permite la aplicación del procedimiento en materiales porosos previamente saturados en agua desmineralizada, lo que facilita el transporte inicial de la corriente permitiendo movilizar los iones de interés con más facilidad.
- 24. Uso del procedimiento según reivindicaciones 1 a 20 caracterizado porque puede ser aplicado en la consolidación de materiales porosos que contengan alguna armadura metálica en su seno mediante el empleo de un solo dispositivo que será conectado al polo positivo de la fuente de alimentación, utilizando para ello los fundamentos de la protección catódica.

# FIGURAS

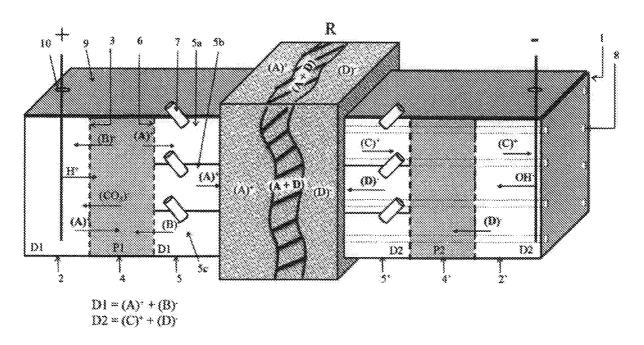


Figura 1

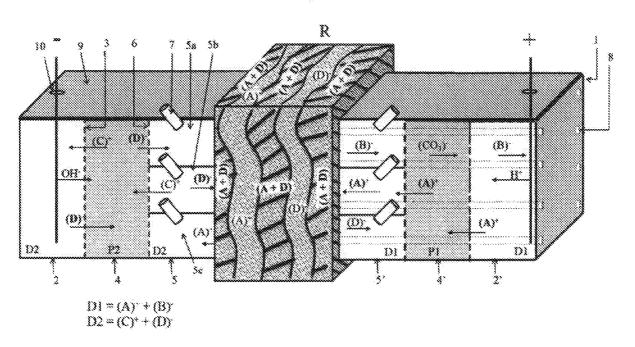


Figura 2

WO 2017/046430 2/5 PCT/ES2016/000102

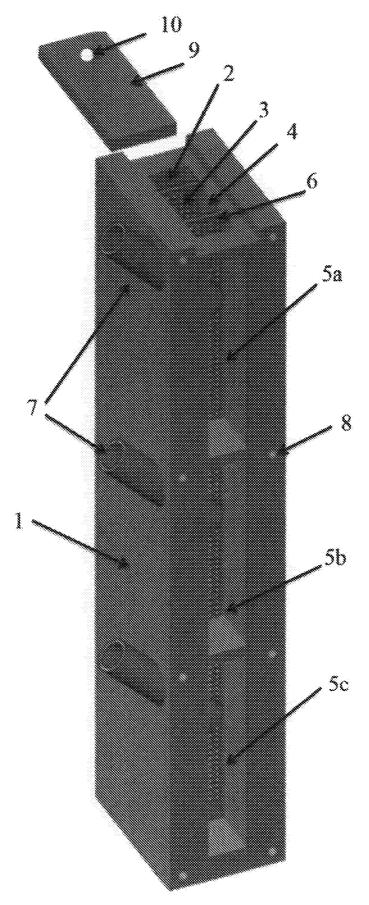


Figura 3

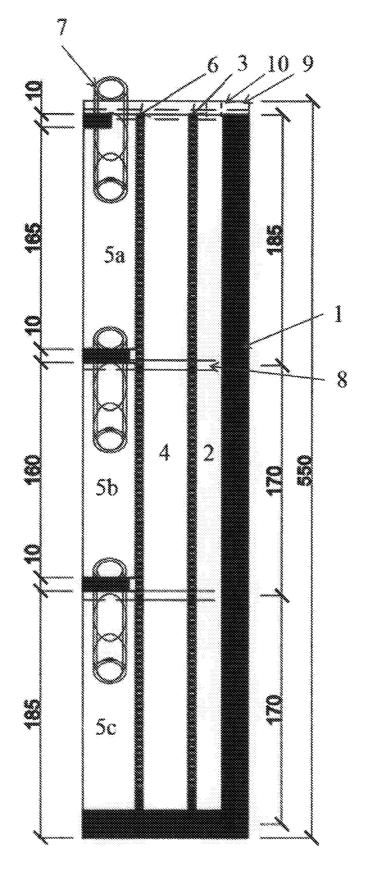


Figura 4

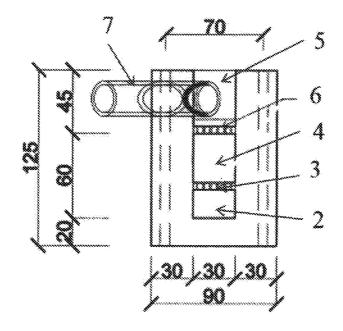


Figura 5

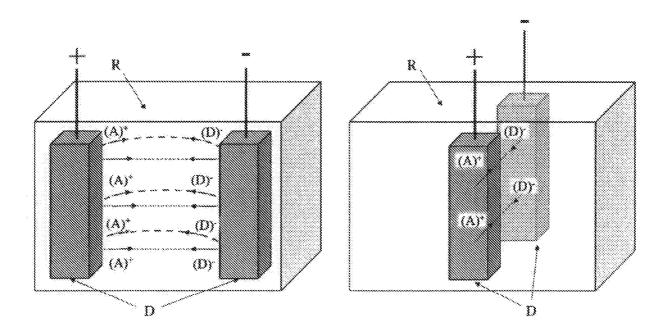


Figura 6

WO 2017/046430 5/5 PCT/ES2016/000102

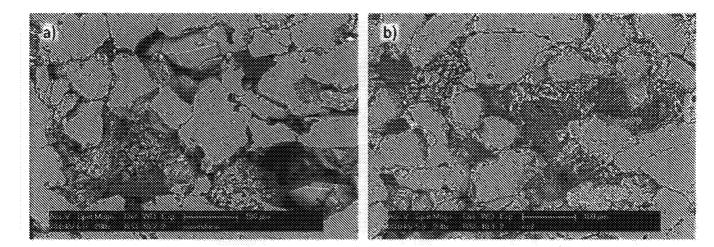


Figura 7

### INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/ES2016/000102

### A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C04B41/45 (2006.01)

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

#### B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C04B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

### EPODOC, INVENES, WPI, TXTE, XPESP, CAPLUS

#### C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	BERNABEUT et al A new electrochemical method for consolidation of porous rocks. Electrochemistry Communications 3, 2001, pages 122 a 127, figures 1 a 2, conclusiones	1-24
A	FEIJOO et al. Influence of the properties of granite and sandstone in the desalination process by electrokinetic technique. Electrochimica Acta 181, 2015, pages 280 a 287, pág.285, figure 1	1-24
A	CN 101319612 A (INST OF ROCK&SOIL MECH CAS) 23.07.2008, (abstract) Abstract from base of datos WPI. Retrieved from EPOQUE, figure 1	1-24

<b> </b>	Further documents are listed in the continuation of Box C.	×.	See patent family annex.	
		nan.		
*	Special categories of cited documents:	"T"	later document published after the international filing date or	
"A"	"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance.		priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the	
"E"	earlier document but published on or after the international filing date		invention	
"L"	document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"X"	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone	
"O"	document referring to an oral disclosure use, exhibition, or other means.	"Y"	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the	
"P"	document published prior to the international filing date but		document is combined with one or more other documents,	
	later than the priority date claimed		such combination being obvious to a person skilled in the art	
		"&"	document member of the same patent family	
Date	of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report	
07/1	1/2016		(08/11/2016)	
Name	e and mailing address of the ISA/		Authorized officer	
			A. Rua Aguete	
OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS				
Paseo de la Castellana, 75 - 28071 Madrid (España)				
Facsi	imile No.: 91 349 53 04		Telephone No. 91 3498518	

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (January 2015)

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No. PCT/ES2016/000102

C (continu	EVANT		
Category *	Citation of documents, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	
A	FRANZONI et al. TEOS-bases treatments for Stone consolidation:acceleration of hydrolysis-condensation reactions by poulticing. J Sol-Gel Sci Technol, 2015, 74, pages 398 a 405		
A	MATYSCAK et al. Desalination of salt damaged Obernkirchen sandstone by an applied DC field. Construction and Building Materials, 71, 2014, 561 a 569	1-12	
A	EP 2276716 B1 (TECHNICAL UNIVERSITY OF DENMARK) 15.10.2009, figure 1, paragraphs[38 - 45]	1-12	

# International application No. INTERNATIONAL SEARCH REPORT PCT/ES2016/000102 Information on patent family members Patent document cited Publication Patent family Publication in the search report date member(s) date CN101319612B B CN101319612 A 10.12.200828.12.2011 EP2276716 A1 26.01.2011 DK2276716T T3 13.02.2012 AT531680T T 15.11.2011 WO2009124890 A1 15.10.2009 EP2108633 A1 14.10.2009 ----------

# INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional nº PCT/ES2016/000102

A. CLASIFICACIÓN DEL OBJETO DE LA SOLICITUD *C04B41/45* (2006.01)

De acuerdo con la Clasificación Internacional de Patentes (CIP) o según la clasificación nacional y CIP.

#### B. SECTORES COMPRENDIDOS POR LA BÚSQUEDA

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación) C04B

Otra documentación consultada, además de la documentación mínima, en la medida en que tales documentos formen parte de los sectores comprendidos por la búsqueda

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda internacional (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

EPODOC, INVENES, WPI, TXTE, XPESP, CAPLUS

#### C. DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES

Categoría*	Documentos citados, con indicación, si procede, de las partes relevantes	Relevante para las reivindicaciones nº
A	BERNABEUT et al A new electrochemical method for consolidation of porous rocks. Electrochemistry Communications 3, 2001, páginas 122 a 127, figuras 1 a 2, conclusiones	1-24
A	FEIJOO et al. Influence of the properties of granite and sandstone in the desalination process by electrokinetic technique. Electrochimica Acta 181, 2015, páginas 280 a 287, pág.285, figura 1	1-24
A	CN 101319612 A (INST OF ROCK&SOIL MECH CAS) 23.07.2008, (resumen) Resumen de la base de datos WPI. Recuperado de EPOQUE, figura 1	1-24

En la continuación del recuadro C se relacionan otros documentos	Los documentos de familias de patentes se indican en el anexo	
* Categorías especiales de documentos citados:  "A" documento que define el estado general de la técnica no considerado como particularmente relevante.  "E" solicitud de patente o patente anterior pero publicada en la fecha de presentación internacional o en fecha posterior.  "L" documento que puede plantear dudas sobre una reivindicación de prioridad o que se cita para determinar la fecha de publicación de otra cita o por una razón especial (como la indicada).  "O" documento que se refiere a una divulgación oral, a una utilización, a una exposición o a cualquier otro medio.  "P" documento publicado antes de la fecha de presentación internacional pero con posterioridad a la fecha de prioridad reivindicada.  "&"	presentación internacional o de prioridad que no pertenece al estado de la técnica pertinente pero que se cita por permitir la comprensión del principio o teoría que constituye la base de la invención.  documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse nueva o que implique una actividad inventiva por referencia al documento aisladamente considerado.  documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse que implique una actividad inventiva cuando el documento se asocia a otro u otros documentos de la misma naturaleza, cuya combinación resulta evidente para un experto en la materia.	
Fecha en que se ha concluido efectivamente la búsqueda internacional. 07/11/2016	Fecha de expedición del informe de búsqueda internacional. <b>08 de noviembre de 2016 (08/11/2016)</b>	
Nombre y dirección postal de la Administración encargada de la búsqueda internacional OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS	Funcionario autorizado A. Rua Aguete	

Nº de teléfono 91 3498518

Paseo de la Castellana, 75 - 28071 Madrid (España)

Nº de fax: 91 349 53 04

# INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional nº PCT/ES2016/000102

C (Continuación). DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES		
Categoría *	Documentos citados, con indicación, si procede, de las partes relevantes	Relevante para las reivindicaciones nº
A	FRANZONI et al. TEOS-bases treatments for Stone consolidation:acceleration of hydrolysis-condensation reactions by poulticing. J Sol-Gel Sci Technol, 2015, 74, páginas 398 a 405	1-24
A	MATYSCAK et al. Desalination of salt damaged Obernkirchen sandstone by an applied DC field. Construction and Building Materials, 71, 2014, 561 a 569	1-12
A	EP 2276716 B1 (TECHNICAL UNIVERSITY OF DENMARK) 15.10.2009, figura 1, párrafos[38 - 45]	1-12

INFURME DE BUSQUEDA IN	INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL		Solicitud internacional nº		
Informaciones relativas a los miembros de fam	Informaciones relativas a los miembros de familias de patentes		PCT/ES2016/000102		
Documento de patente citado en el informe de búsqueda	Fecha de Publicación	Miembro(s) de la familia de patentes	Fecha de Publicación		
CN101319612 A	10.12.2008	CN101319612B B	28.12.201		
EP2276716 A1	26.01.2011	DK2276716T T3 AT531680T T WO2009124890 A1 EP2108633 A1	13.02.201 15.11.201 15.10.200 14.10.200		