

POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

**“CONSERVACIÓN DEL PATRIMONIO PÉTREO:
EVALUACIÓN DEL DETERIORO Y PROCESO DE
CONSOLIDACIÓN DE LA TOBA VOLCÁNICA
DEL OCCIDENTE DE MÉXICO”**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE

**MAESTRA EN CIENCIA
E INGENIERÍA DE MATERIALES**

P R E S E N T A

**I.Q. NORA ARIADNA PÉREZ
CASTELLANOS**

TUTOR: DR. ENRIQUE LIMA MUÑOZ



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

Con amor, para mis padres.

Agradecimientos Técnicos

Esta tesis involucró el trabajo de varias personas y recursos de proyectos, quiero expresar mis agradecimientos a las personas que trabajan con los equipos que requerí para la tesis, fueron una parte fundamental para el proyecto.

A los técnicos del IIM, Gerardo Cedillo, Esteban Fregoso, Omar Novelo, Adriana Tejada, Érika Contreras, Miguel Canseco y Ernesto Sánchez Colín.

Al Proyecto CONACyT 128299.

A Víctor Hugo Lara por las mediciones de función de distribución radial.

Al laboratorio del departamento de geología de la Facultad de Ingeniería de la UNAM, especialmente Ing. Victoria por compartir su conocimiento conmigo.

Al Laboratorio de Diagnóstico de Obras de Arte del Instituto de Investigaciones Estéticas de la UNAM.

Al Dr. Enrique Soto por permitirme hacer las mediciones de viscosidad en su laboratorio.

A los técnicos Karim López y Francisco Jaimes del acelerador Pelletron del Instituto de Física de la UNAM y a los Proyectos: CONACyT 131944, y PAPIIT UNAM IN403210.

Finalmente, quiero agradecer a CONACyT por brindarme la beca que me permitió estudiar esta maestría.

Agradecimientos

Quiero agradecer especialmente a mis padres y a mi familia por apoyarme en todo este camino que he recorrido para lograr mis sueños y metas.

Agradezco al Dr. Enrique Lima por dirigir este trabajo y contribuir en mi formación como investigadora.

Muchas gracias al Dr. Juan Méndez y al Dr. Pedro Bosch por sus asesorías durante estos dos años.

Gracias a la Dra. Isabel Villaseñor, al Dr. Ocotlán, y al Dr. Arenas por aceptar ser parte del jurado para evaluar esta tesis y por revisarla con empeño, además un agradecimiento especial al Dr. Ernesto Rivera, por haber sido mi profesor durante la maestría.

Quiero agradecerle enormemente a Karla Jaurégui, por motivarme a estudiar este tema, y brindarme las facilidades para contribuir al conocimiento actual, sobre la toba volcánica del Templo de Santa Mónica. También, quiero darle las gracias a María Barajas por brindarme su ayuda siempre que la necesité.

Agradezco al M. en C. Marco Vera por el tiempo que dedicó a compartirme su conocimiento sobre NMR. Muchas gracias a los doctores Heriberto Pfeiffer, Javier Reyes y Enrique Soto por sus comentarios para que la tesis fuera de la mejor calidad posible. Gracias a mis compañeros de laboratorio que me ayudaron siempre, y compartieron estos dos años conmigo: Lorena, Magali y Gabriel.

Muchas gracias Dr. Roberto Escudero, por adoptarme en su laboratorio por los últimos tres años.

A mis amigos: Brenda, Orlando, Armando, Marco Polo, Ana, Esmeralda, Paola; gracias por todo, el realizar esta tesis no hubiera sido tan gratificante sino hubiera compartido con ustedes todos los días. Muchas gracias a Elsa Arroyo, Sandra Zetina, Eumelia Hernández y Edgar Casanova por su ayuda y ánimos siempre presentes.

En el camino recorrido durante la maestría estuvieron a mi lado muchas personas, quiero agradecer a Quique y a la familia Díaz Acosta por darme su cariño y apoyarme para cumplir esta meta.

A mis amigos restauradores que con su conocimiento enriquecieron esta tesis, Denise Charua, Gilda Pasco, Anna Álvarez, Miriam Limón y Mauricio Jiménez.

Gracias a Sandra Cruz por creer en mi trabajo y apoyarme.

Agradezco el cariño que me brindaron mis cómplices de toda la vida: Pablo, Aída y Vicky.

Finalmente, quiero agradecer a José Luis, por su apoyo y amor.

Resumen

Motivados porque en México aún no existe un campo de desarrollo y estudio de materiales para restauración de bienes culturales pétreos, en este estudio se propone el desarrollo de materiales consolidantes específicos para sustrato pétreo como una estrategia para conservar este tipo de patrimonio, buscando así disponer más fácilmente de los materiales consolidantes.

Los materiales se desarrollaron para el caso de la toba volcánica del Occidente de México, perteneciente al templo de Santa Mónica en Guadalajara, Jalisco. Inicialmente, el mecanismo de deterioro de la toba local se determinó a través de su caracterización estructural, textural, morfológica y mecánica. De acuerdo con estos resultados fue posible proponer diferentes materiales para la consolidación de la toba.

Se desarrollaron y probaron materiales poliméricos inorgánicos a base de aluminio y silicio como consolidantes para este tipo de piedra. Se realizó un estudio completo estructural y textural de las propiedades de la piedra consolidada con aquellos polímeros, con el fin de establecer la interacción del material nuevo con la piedra y medir la mejora en sus propiedades.

Los materiales nuevos consolidaron efectivamente la toba y se comparó su desempeño con tobas consolidadas con el material comercial utilizado actualmente a base de siloxanos. El consolidante a base de aluminio mostró mejores características de consolidación para tobas con una alta proporción de silicio en su composición, mientras que el segundo fue la mejor elección para tobas con mayor cantidad de aluminio.

Abstract

Encouraged by the fact that Mexico still does not have a field of development and study of materials for stone restoration of cultural property, this study aims to develop materials specifically for consolidating stone substrate as a strategy to preserve this heritage, and facilitate the acquisition of consolidating materials.

The materials were developed for the case of the tuff of Western Mexico, belonging to the Santa Monica's Church in Guadalajara, Jalisco. Initially, the mechanism of deterioration of the local tuff was determined by its structural, textural, morphological and mechanical characterization. According to these results it was possible to propose different materials for the consolidation of the tuff.

Inorganic polymeric materials based on aluminum and silicon were developed and tested as consolidants for this type of stone. A complete structural and textural study on the properties of the consolidated stone was performed in order to establish the interaction of the new material with the stone and measure the improvement in its properties.

The new materials consolidated effectively the tuff. The performance of the new material was compared with tuffs consolidated with the currently used siloxane based materials. The aluminum based material showed better consolidation features for tuffs with a high proportion of silicon in their composition, while the second one was the best choice for tuffs with high aluminum content.

Índice general

Introducción	1
1 Antecedentes	3
1.1 Historia del Templo de Santa Mónica	3
1.2 Restauración del Templo de Santa Mónica	4
1.3 Materiales empleados como consolidantes de piedra	6
2 La toba volcánica	13
2.1 Características de las rocas volcánicas	13
2.2 Marco geológico de la toba volcánica de occidente	16
2.3 Uso de la toba volcánica	18
3 Procedimiento Experimental	23
3.1 Selección de muestras	24
3.2 Primera etapa: Caracterización de la toba volcánica	24
3.2.1 Estructura	24
3.2.2 Morfología	28
3.2.3 Evaluación de las propiedades macroscópicas	29
3.3 Segunda etapa: Síntesis y caracterización del consolidante	30
3.3.1 Método de síntesis	30
3.3.2 Caracterización	32
3.4 Tercera etapa: Aplicación y evaluación del consolidante	34
3.4.1 Aplicación	34
3.4.2 Evaluación	34
4 Evolución química de la toba volcánica	39
4.1 Estructura	39
4.1.1 Difracción de rayos X mediante el método de polvos (XRD)	39
4.1.2 Resonancia magnética nuclear con giro al ángulo mágico de los núcleos ^{29}Si y ^{27}Al (MAS-NMR)	44
4.1.3 Espectroscopía infrarroja por reflectancia atenuada (FTIR-ATR)	48
4.1.4 Análisis termogravimétricos (TGA)	51
4.2 Morfología	52
4.2.1 Análisis petrográficos	52

4.2.2	Microscopía electrónica de barrido (SEM)	55
4.2.3	Caracterización textural mediante adsorción de nitrógeno	57
4.3	Propiedades macroscópicas	59
4.3.1	Resistencia a la compresión	60
4.3.2	Análisis colorimétrico	61
4.4	Conclusiones	64
5	La química de los consolidantes	67
5.1	Caracterización estructural	72
5.1.1	Difracción de rayos X mediante el método de polvos (XRD) y función de distribución radial (RDF)	72
5.1.2	Espectroscopía infrarroja por reflectancia atenuada (FTIR-ATR)	73
5.1.3	Resonancia magnética nuclear (NMR)	79
5.1.4	Análisis termogravimétricos (TGA)	84
5.2	Caracterización morfológica	85
5.2.1	Microscopía electrónica de barrido (SEM)	85
5.2.2	Caracterización textural mediante adsorción de nitrógeno	88
5.3	Propiedades reológicas	89
5.3.1	Viscosidad	89
5.4	Conclusiones	91
6	El proceso de consolidación de la toba volcánica	95
6.1	Aplicación	95
6.2	Evaluación del consolidante	97
6.2.1	Pruebas preliminares en polvos	97
6.2.2	Caracterización estructural	102
6.2.3	Caracterización morfológica y textural	108
6.2.4	Propiedades macroscópicas	112
6.3	Evaluación de la penetración del consolidante	115
6.4	Conclusiones	117
7	Conclusiones	121
	Anexos	122
A	Fichas Técnicas y de Seguridad	123
B	Tabla cromática del sistema CIE L*a*b*	127
C	Deconvolución espectros ²⁹Si MAS-NMR	129
D	Análisis TGA y BET	133
E	Espectros de NMR de los consolidantes	137
F	Deconvolución espectros ²⁹Si MAS-NMR	143
G	Isotermas de adsorción-desorción de N₂	151

Índice de figuras

1.1	Fachada del Templo de Santa Mónica y su ubicación en el centro de Guadalajara, Jalisco.	3
1.2	Templo de Santa Mónica visto desde la esquina norte.	4
1.3	Detalles de alteraciones en la fachada del templo de Santa Mónica.	5
1.4	Detalles de alteraciones en la fachada del templo de Santa Mónica.	6
1.5	Detalles de alteraciones en la esquina norte del templo de Santa Mónica. . .	7
1.6	Métodos de aplicación del consolidante.	8
2.1	Templo del municipio de Amacueca, Jalisco y Ex convento de San Pedro y San Pablo Teposcolula, Oaxaca.	13
2.2	Riolita e ignimbrita.	14
2.3	Diagrama de clasificación de las rocas piroclásticas con respecto al tipo y cantidad de fragmentos.	15
2.4	Carta geológica-minera de la zona de Apozolco.	17
2.5	Trabajo indígena en una cantera según Sahagún.	19
2.6	Piedra removida en un proceso de restauración.	20
3.1	Diagrama de la secuencia de las tres etapas del procedimiento experimental.	23
3.2	Toba fresca blanca y toba deteriorada blanca.	25
3.3	Toba fresca amarilla y toba deteriorada amarilla	26
3.4	Diagrama del procedimiento experimental de la caracterización de la toba volcánica.	27
3.5	Diagrama de los consolidantes sintetizados.	31
3.6	Diagrama del procedimiento experimental de la caracterización de los consolidantes.	32
3.7	Proceso de consolidación de las probetas.	34
3.8	Diagrama del procedimiento experimental de la evaluación del consolidante. . .	36
4.1	Estructura de la tridimita alta proyectada sobre (0001).	40
4.2	Estructura de la sanidina, proyectada sobre ($\bar{2}01$).	41
4.3	Difractograma de rayos X de la PNB y PDB.	42
4.4	Difractograma de rayos X de la PNA y PDA.	43
4.5	Difractogramas de rayos X de la PNA hidratada y mezclada con sílice amorfo.	44
4.6	Espectros de ^{29}Si MAS-NMR a) piedra blanca, b) piedra amarilla.	45
4.7	Espectros de ^{27}Al NMR-MAS a) piedra blanca, b) piedra amarilla.	47
4.8	Espectros de ^{27}Al MAS-NMR para comprobar que la señal del aluminio VI se debe a moléculas de agua coordinadas.	47

4.9	Espectros de FTIR-ATR para la piedra blanca.	49
4.10	Espectros de FTIR-ATR para la piedra amarilla.	50
4.11	Sección delgada de la piedra deteriorada amarilla.	53
4.12	Sección delgada de la piedra blanca con luz polarizada.	53
4.13	Sección delgada de la piedra amarilla con luz polarizada cruzada.	54
4.14	Micrografías de la piedra blanca.	55
4.15	Micrografías de la piedra amarilla.	56
4.16	Micrografía de la piedra deteriorada blanca donde se observan los cristales de sanidina expuestos en superficie.	56
4.17	Micrografías de la piedra deteriorada amarilla donde se observa la micro porosidad del material.	57
4.18	Isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno a 77K.	58
4.19	Distribución del tamaño de poro obtenido mediante el método BJH.	58
4.20	Gráficas de esfuerzo vs deformación para las piedras nuevas y las piedras deterioradas.	60
4.21	Gráficas de los componentes de color (Sistema CIELab) para los diferentes tipos de piedra.	62
4.22	Sección transversal de la piedra blanca vista con luz reflejada.	63
4.23	Sección transversal de la piedra amarilla vista con luz reflejada.	63
5.1	Estructura en dos dimensiones de la red del xerogel de aluminosilicato.	69
5.2	Consolidante KSE seco.	70
5.3	Consolidante TSAB seco.	71
5.4	Consolidante TS3 seco.	71
5.5	Resultados de difracción de rayos X de los consolidantes.	72
5.6	Función de distribución radial de los consolidantes.	73
5.7	Espectros de FTIR-ATR de los consolidantes en disolución.	75
5.8	Espectros de FTIR-ATR de los xerogeles de los consolidantes.	76
5.9	Espectros de FTIR-ATR de la piedra blanca y los xerogeles de los consolidantes.	78
5.10	Espectros de FTIR-ATR de los consolidantes después del envejecimiento acelerado.	79
5.11	a) Molécula de TEOS b) Molécula de TSA.	80
5.12	Espectros de ^{29}Si NMR para los consolidantes en disolución.	82
5.13	Espectros de ^{29}Si NMR para los consolidantes en disolución.	83
5.14	Espectros de ^{27}Al NMR y ^{27}Al MAS-NMR del consolidante TSAB.	85
5.15	Termogramas de los consolidantes.	86
5.16	Micrografías del consolidante comercial (KSE) a diferentes aumentos.	87
5.17	Micrografías del consolidante TS3 a diferentes aumentos.	87
5.18	Micrografías del consolidante TSAB a diferentes aumentos.	88
5.19	Reograma de los consolidantes (escala logarítmica).	89
5.20	Gráfica de viscosidad vs tiempo de los consolidantes (escala logarítmica).	90
6.1	Imágenes de la piedra deteriorada amarilla, con consolidante KSE aplicado por goteo.	95
6.2	Imágenes de la piedra deteriorada amarilla, con consolidante TS3 aplicado por goteo.	96

6.3	Imágenes de la piedra deteriorada amarilla, con consolidante TSAB aplicado por goteo.	96
6.4	Difractograma de la piedra deteriorada amarilla (PDA) y la misma piedra consolidada con KSE.	98
6.5	Difractograma de la piedra deteriorada amarilla (PDA) y la misma piedra consolidada con TS3.	99
6.6	Difractograma de la piedra deteriorada amarilla (PDA) y la misma piedra consolidada con TSAB.	100
6.7	Resultados de la función de distribución radial de los consolidantes.	101
6.8	Espectros de FTIR-ATR para las piedras amarillas consolidadas después de tres meses en la cámara de envejecimiento.	102
6.9	Espectros de ^{27}Al MAS-NMR de las piedras consolidadas con TSAB después de un mes de envejecimiento acelerado.	106
6.10	Espectros de ^{27}Al NMR de las piedras consolidadas con TSAB después de tres meses de envejecimiento acelerado.	107
6.11	Micrografías de piedra consolidada con KSE. a) Toba blanca y b)Toba amarilla.	109
6.12	Micrografías de piedra consolidada con TS3. a) Toba blanca y b)Toba amarilla.	109
6.13	Micrografías de la piedra deteriorada amarilla consolidada con TS3.	110
6.14	Micrografías de piedra consolidada con TSAB.	110
6.15	Micrografías de la piedra consolidada donde se observa una disminución en la porosidad del material.	111
6.16	Carga máxima soportada en compresión por las muestras de piedra consolidadas.	113
6.17	Gráficas de las componentes de color (Sistema CIE Lab) para los diferentes tipos de piedra consolidados. Los valores grandes en la desviación estándar de las medidas de luminosidad es debido a la heterogeneidad de la matriz.	114
6.18	Modelo del proceso de consolidación en la piedra.	117
B.1	Tabla cromática en coordenadas CIE Lab (J. C. Sanz, R. Gallego, <i>Diccionario del Color</i> , (Ediciones Akal, Madrid, 2001) p.241)	127
C.1	Espectro de la piedra nueva blanca.	129
C.2	Espectro de la piedra deteriorada blanca.	130
C.3	Espectro de la piedra nueva amarilla.	130
C.4	Espectro de la piedra deteriorada amarilla.	131
D.1	Termograma de las piedras nuevas y termograma de referencia de la sanidina (T. Hatakeyama, L. Zhenhai, <i>Handbook of Thermal Analysis</i> (Wiley, USA, 1998) pp. 273,321).	133
D.2	Termograma de las piedras deterioradas.	134
D.3	Isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno a 77K del consolidante KSE.	134
D.4	Isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno a 77K del consolidante TS3.	135
D.5	Isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno a 77K del consolidante TSAB.	135
D.6	Distribución del tamaño de poro obtenido mediante el método BJH para los consolidantes	136
E.1	Espectro de ^{13}C NMR del consolidante KSE.	137

E.2	Espectro de ^{13}C NMR del consolidante TS3.	138
E.3	Espectro de ^{13}C NMR del consolidante TSAB.	138
E.4	Espectro de ^1H NMR del consolidante KSE.	139
E.5	Espectro de ^1H NMR del consolidante TS3.	139
E.6	Espectro de ^1H NMR del consolidante TSAB.	140
E.7	Resultado de la deconvolución del espectro de ^{29}Si MAS-NMR del consolidante KSE.	140
E.8	Resultado de la deconvolución del espectro de ^{29}Si MAS-NMR del consolidante TS3.	141
E.9	Resultado de la deconvolución del espectro de ^{29}Si MAS-NMR del consolidante TSAB	141
F.1	Espectro de ^{29}Si MAS-NMR de la piedra blanca consolidada con KSE después de un mes de envejecimiento acelerado.	143
F.2	Espectro de ^{29}Si MAS-NMR de la piedra amarilla consolidada con KSE después de un mes de envejecimiento acelerado.	144
F.3	Espectro de ^{29}Si MAS-NMR de la piedra blanca consolidada con TS3 después de un mes de envejecimiento acelerado.	144
F.4	Espectro de ^{29}Si MAS-NMR de la piedra amarilla consolidada con TS3 después de un mes de envejecimiento acelerado.	145
F.5	Espectro de ^{29}Si MAS-NMR de la piedra blanca consolidada con TSAB después de un mes de envejecimiento acelerado.	145
F.6	Espectro de ^{29}Si MAS-NMR de la piedra amarilla consolidada con TSAB después de un mes de envejecimiento acelerado.	146
F.7	Espectro de ^{29}Si MAS-NMR de la piedra blanca consolidada con KSE después de tres meses de envejecimiento acelerado.	146
F.8	Espectro de ^{29}Si MAS-NMR de la piedra amarilla consolidada con KSE después de tres meses de envejecimiento acelerado.	147
F.9	Espectro de ^{29}Si MAS-NMR de la piedra blanca consolidada con TS3 después de tres meses de envejecimiento acelerado.	147
F.10	Espectro de ^{29}Si MAS-NMR de la piedra amarilla consolidada con TS3 después de tres meses de envejecimiento acelerado.	148
F.11	Espectro de ^{29}Si MAS-NMR de la piedra blanca consolidada con TSAB después de tres meses de envejecimiento acelerado.	148
F.12	Espectro de ^{29}Si MAS-NMR de la piedra amarilla consolidada con TSAB después de tres meses de envejecimiento acelerado.	149
G.1	Isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno a 77K de las piedras consolidadas con KSE.	151
G.2	Isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno a 77K de las piedras consolidadas con TS3.	152
G.3	Isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno a 77K de las piedras consolidadas con TSAB.	152

Índice de tablas

3.1	Nomenclatura de los consolidantes sintetizados.	31
4.1	Desplazamientos químicos obtenidos en los espectros de ^{29}Si MAS-NMR a partir del proceso de deconvolución.	46
4.2	Relación de intensidades de los sitios Q^4 con $\text{Si}(\text{nAl})$	48
4.3	Asignación de bandas de FTIR para las piedras.	51
4.4	Resultados de los análisis termogravimétricos en distintos procesos de evaporación de agua.	52
4.5	Resultados análisis BET y BJH.	57
4.6	Densidad promedio, porosidad y velocidad de absorción de agua.	59
4.7	Diferencias de color entre las muestras deterioradas y las nuevas	61
4.8	Datos de tono y saturación para todas las muestras.	61
5.1	Tiempo de gelificación y porcentaje en peso del producto final con respecto a la disolución inicial.	72
5.2	Asignación de bandas de FTIR para los consolidantes en disolución.	74
5.3	Asignación de bandas de FTIR para los xerogeles de los consolidantes.	77
5.4	Asignación de los desplazamientos químicos (ppm) de ^{13}C NMR para los consolidantes en disolución.	80
5.5	Asignación de las señales de ^{29}Si NMR para los consolidantes en disolución.	81
5.6	Asignación de las señales de ^{29}Si MAS-NMR para los consolidantes KSE Y TS3.	83
5.7	Desplazamientos químicos obtenidos para el espectro de ^{29}Si NMR de la muestra TSAB a partir del proceso de deconvolución.	84
5.8	Relación de intensidades de las señales ^{29}Si MAS-NMR para los consolidantes a partir de la deconvolución de los espectros.	84
5.9	Resultados análisis BET y BJH para los consolidantes.	89
5.10	Viscosidad de los consolidantes	90
6.1	Porcentaje en peso del consolidante en las muestras de polvo de la piedra deteriorada amarilla	97
6.2	Desplazamientos químicos obtenidos para los espectros de ^{29}Si MAS-NMR de las piedras consolidadas con un mes de envejecimiento a partir del proceso de deconvolución.	103
6.3	Relación de intensidades de las señales ^{29}Si MAS-NMR para las piedras consolidadas con un mes de envejecimiento a partir de la deconvolución de los espectros.	104

6.4	Desplazamientos químicos δ (ppm) obtenidos para los espectros de ^{29}Si MAS-NMR de las piedras consolidadas con tres meses de envejecimiento a partir del proceso de deconvolución.	105
6.5	Relación de intensidades de las señales ^{29}Si MAS-NMR para las piedras consolidadas con un mes de envejecimiento a partir de la deconvolución de los espectros.	105
6.6	Resultados de los análisis termogravimétricos en distintos procesos de evaporación de agua para las piedras blancas consolidadas.	108
6.7	Resultados de los análisis termogravimétricos en distintos procesos de evaporación de agua para las piedras amarillas consolidadas.	108
6.8	Resultados análisis BET para las piedras consolidadas	111
6.9	Resultados de pruebas de porosidad y velocidad de absorción de agua para las piedras consolidadas.	112
6.10	Diferencias de color entre las piedras blancas deterioradas y las piedras consolidadas.	114
6.11	Diferencias de color entre las piedras amarillas deterioradas y las piedras consolidadas	115
6.12	Factores de enriquecimiento elemental y relación Al/Si en las piedras consolidadas.	115

Lista de Abreviaturas

a*	Coordenada de color en el sistema CIELab, componentes verde-rojo
b*	Coordenada de color en el sistema CIELab, componentes amarillo-azul
BET	Método Brunauer-Emmett-Teller
BJH	Método Barrett-Joyner-Halenda
C*	Atributo de color en el sistema CIELab, llamado saturación o croma
DLS	Dilautoreato de dibutil estaño
h	Atributo de color en el sistema CIELab llamado tono
KSE	Consolidante comercial
L*	Coordenada de luminosidad en el sistema CIELab
M_{max}	Peso de la probeta saturada de agua
M_n	Peso de la probeta húmeda
M_o	Peso inicial de la probeta seca
M_p	Peso de los poros en la probeta
PAKSE	Piedra deteriorada amarilla consolidada con KSE
PATSAB	Piedra deteriorada amarilla consolidada con TSAB
PATS3	Piedra deteriorada amarilla consolidada con TS3
PBKSE	Piedra deteriorada blanca consolidada con KSE
PBTSAB	Piedra deteriorada blanca consolidada con TSAB
PBTS3	Piedra deteriorada blanca consolidada con TS3
PDA	Piedra deteriorada amarilla
PDB	Piedra deteriorada blanca
PNA	Piedra nueva amarilla
PNB	Piedra nueva blanca
Q^n	Silicio tetrafuncional donde n es el número de Si a los que está enlazado
Si(nAl)	Silicio tetrafuncional con el número de aluminios a los que está enlazado
TEA	Tri-etóxido de aluminio
TO_4	Unidades tetraédricas de los silicatos donde T puede ser Si o Al
TSA	Tri- sec butóxido de aluminio
TSAB	Consolidante de tipo aluminosilicato
TS3	Consolidante de tipo silicato
V_p	Volumen de los poros en la probeta

Introducción

México posee una gran cantidad y diversidad de objetos con valor cultural. Actualmente, la conservación de los bienes culturales es un campo de las ciencias sociales que tiene un nexo muy estrecho con las ciencias exactas debido a que, para realizar una conservación exitosa, es necesario comprender y estudiar la transformación de los materiales a través del tiempo.

El patrimonio pétreo es uno de los más abundantes en México, se encuentra presente en la arquitectura prehispánica, así como en la arquitectura colonial y en la moderna. En México existen estructuras emblemáticas como son: la Catedral Metropolitana de la Ciudad de México, la Ciudad Universitaria de la UNAM y las construcciones mayas al sur de México. Además de los anteriores ejemplos de bienes culturales arquitectónicos, también están los bienes culturales pétreos de tipo mueble como lo es el arqueológico y escultórico.

La restauración es cualquier intervención destinada a mantener en funcionamiento, facilitar la lectura y transmitir íntegramente al futuro los objetos tratados¹ y con la finalidad de salvaguardar las obras de arte y el testimonio histórico se realizan distintos trabajos de liberación, recomposición, integración y consolidación². Entre los principales procedimientos de restauración que se llevan a cabo en los materiales pétreos, se encuentra el proceso de consolidación, el cual se realiza para devolver la estabilidad estructural y mejorar la resistencia mecánica que ha sido afectada por distintos procesos de deterioro como la contaminación atmosférica, la cristalización de sales, humedad, factores antropogénicos y biológicos.

En restauración se han empleado distintos tipos de consolidantes, los cuales son sustancias que tienen la propiedad de aumentar la cohesión en materiales muy porosos, y desintegrados a causa de procesos de alteración³. Algunos consolidantes sintéticos inorgánicos son el hidróxido de bario y los silicatos, así como, consolidantes orgánicos entre las que destacan las resinas epóxicas y resinas acrílicas; también se han aplicado productos naturales como el mucílago o la goma de nopal⁴ y los de tipo alcoxisilano⁵.

¹F. Tugores, R. Planas, *Introducción al Patrimonio Cultural* (Ediciones Trea, España, 2006) p.87

²M.J. Martínez, *Antología de Textos sobre Restauración: Selección, Traducción y Estudio Crítico* (Universidad de Jaén, España, 1996) pp.65-67

³C. Giannini, R. Roani, *Diccionario de Restauración y Diagnóstico* (Editorial Nerea, España, 2008) p.60

⁴N.A. Pérez, *Formulación de un Mortero de Inyección con Mucílago de Nopal para Restauración de Pintura Mural* (Tesis de Licenciatura en Ingeniería Química, ITESO, Guadalajara, 2009) pp.2-3

⁵C.A. Price, *Stone Conservation, An Overview of Current Research* (Getty Conservation Institute, United States of America, 2006) pp.17-21

Los consolidantes más empleados en la actualidad están basados en los alcoxisilanos, principalmente en el tetraetoxisilano (TEOS) y sus oligómeros. Estos consolidantes, reaccionan con la superficie hidrolizada de la piedra y el agua contenida en los poros formando un gel de óxido de silicio amorfo en la piedra deteriorada⁶.

Estos materiales, sin embargo no son aplicables en todos los casos. Para aplicar un nuevo material en un proceso de conservación es importante realizar un estudio profundo del objeto a conservar y a partir de este, determinar el tratamiento más compatible con la naturaleza del sustrato. La evaluación de los consolidantes es muy importante debido a la irreversibilidad del proceso, por lo que es necesario tener el registro de su reacción con el sustrato a corto y largo plazo para asegurar que no constituirá una nueva causa de deterioro.

En México aún no existe un campo de desarrollo y estudio de materiales para restauración de bienes culturales pétreos, lo que implica que los restauradores deben importar los consolidantes que requieren, principalmente de Estados Unidos y Alemania. Estos materiales están probados en sus países de origen pero, frecuentemente, cuando se emplean en el país los resultados difieren de los reportados, principalmente porque las condiciones climáticas en las que se probaron fueron distintas a las de México.

La diversidad de inmuebles construidos en el Occidente de México con toba volcánica es extensa, por lo tanto se consideró pertinente desarrollar un consolidante de piedra que pueda renovar la estabilidad de los objetos culturales de esta zona y sea aplicable en el intervalo de condiciones climáticas de la región. Así, tomando como caso de estudio la toba volcánica del Templo de Santa Mónica en Guadalajara, Jalisco, el presente trabajo de tesis plantea la síntesis y caracterización de un consolidante para piedra, que cumpla con los requisitos establecidos internacionalmente y sea de fácil acceso a los restauradores mexicanos.

⁶R. Zárraga, R., J. Cervantes, C., Salazar-Hernández, G. Wheeler, *J. Cult. Herit.* **11**, 138 (2010)

Capítulo 1

Antecedentes

1.1 Historia del Templo de Santa Mónica

Las rocas que se utilizaron en este estudio pertenecieron al Templo de Santa Mónica, que se encuentra en la calle Santa Mónica esquina con la calle Reforma en el centro histórico de Guadalajara, Jalisco (ver figura 1.1).



Figura 1.1: Fachada del templo de Santa Mónica (izq.) [1]. Ubicación del Templo de Santa Mónica en el centro de Guadalajara, Jalisco (der.) [2].

Este templo fue construido por el padre Feliciano Pimentel entre 1719 y 1720 y formó parte del convento de las monjas agustinas recoletas de clausura, hasta que fue expropiado por el Estado en tiempo de la Reforma. Por medio de una subasta pública, el abogado Dionisio Rodríguez adquirió el convento y lo prestó al Seminario Diocesano de Guadalajara, cuyo edificio también había sido expropiado por las Leyes de Reforma. Más adelante, el Seminario Diocesano compró el convento de las agustinas recoletas y lo demolió para construir un edificio de tipo *art nouveau*, diseñado por arquitectos franceses a principios del siglo XX. No obstante, poco tiempo antes de la Guerra Cristera, el gobernador Guadalupe Zuno expropió nuevamente el convento, cuando aún se encontraba en reconstrucción.

Posteriormente, las nuevas instalaciones del convento pasaron a manos del Ejército Mexicano donde se estableció la XV Zona Militar que opera en ese lugar hasta el momento [3]. El estilo arquitectónico del templo es barroco salomónico y además de la decoración de su fachada posee en la esquina norte una escultura de San Cristóbal hecha en piedra (ver figura 1.2).



Figura 1.2: Templo de Santa Mónica visto desde la esquina norte (izq.)[4]. Rostro de San Cristóbal y el Niño. (der.)[5].

1.2 Restauración del Templo de Santa Mónica

El proyecto de restauración del templo comenzó en 2006. Se realizó un estudio estructural, lo que determinó que el edificio estaba en riesgo debido a una cimentación inapropiada y al drenaje fracturado de la XV zona militar cuya agua se absorbía por las paredes del templo. La cantera con la que se construyó el templo es toba volcánica de tres tipos: amarilla, blanca y rosa. Los principales deterioros de las piedras de este templo son [6]:

Exfoliación: Proceso de desprendimiento que afecta a rocas laminadas. Corresponde a una separación física en una o más capas siguiendo la laminación de la roca. El grosor y la forma de las capas son variables, las láminas pueden orientarse en cualquier dirección dependiendo de la superficie de la roca [7].

Erosión: Pérdida de la superficie original, creando formas lisas (ver figura 1.3). Un caso especial es la erosión diferencial, esta ocurre cuando la erosión difiere de un área de la piedra a otra. Este tipo de erosión generalmente se encuentra en rocas sedimentarias y volcánicas, como resultado de esta erosión diferencial puede existir pérdida de los componentes o de la matriz de la piedra. La erosión en esculturas tiene como resultado la pérdida de detalles y superficies lisas [7].



Figura 1.3: Detalles de alteraciones en la fachada del templo de Santa Mónica. Exfoliación (izq) y Erosión (der.) [8].

Costras: Acumulación de materiales en la superficie (ver figura 1.4). Una costra puede incluir depósitos de materiales externos en combinación con materiales derivados de la piedra. Las costras oscuras generalmente están compuestas de partículas atmosféricas atrapadas en una matriz de sales insolubles formadas debido a ciclos de secado y humedad [7].

Eflorescencias: Son generalmente blanquecinas, polvos o cristales en la superficie de la piedra. Las eflorescencias en general tienen poca cohesión y están compuestas de sales solubles [7].



Figura 1.4: Detalles de alteraciones en la fachada del templo de Santa Mónica. Costra negra (izq) y Eflorescencia de sales (der.) [9].

Pérdida de material: Los factores antropogénicos, han sido una de las causas principales de la pérdida de material en los sillares del templo y en la columna donde se encuentra la escultura de San Cristóbal, debido al choque de los camiones al dar vuelta en la calle del templo (ver figura 1.5).

Durante la restauración, se removieron piedras con un deterioro avanzado y se reemplazaron con piedras nuevas o piedras removidas de la fachada que se encontraban en buen estado. Se consolidaron varias partes de la fachada con Remmers KSE 300[®] y KSE 500[®], sin embargo, el consolidante en algunos casos ocasionó un cambio de apariencia en la piedra [6].

La restauradora K. Jáuregui consideró que las condiciones de temperatura y humedad de la región afectaron el funcionamiento del consolidante. Debido a esto, se evaluaron diversos métodos de consolidación para asegurar la estabilidad de la piedra.

1.3 Materiales empleados como consolidantes de piedra

La consolidación es un método que se emplea para mejorar la cohesión de piedras alteradas cuando presentan patrones de deterioro muy graves, que han disminuido la cohesión del material. Los tratamientos de consolidación implican un riesgo mayor puesto que no son reversibles, y pueden causar efectos no deseados en el bien cultural, como la pérdida del material que estaba originalmente destinado a conservar; es por esto que es relevante la realización de estudios enfocados a los consolidantes [11].



Figura 1.5: Detalles de alteraciones en la esquina norte del templo de Santa Mónica. Pérdida de material debido al tránsito vehicular [10].

En México la conservación plantea el cumplimiento de cinco principios básicos: estabilidad, integridad, legibilidad, legitimidad y precautoriedad. A partir de estos principios se derivan los criterios evaluativos para el uso de materiales en los procesos de restauración y sus propiedades, como son: la compatibilidad con los materiales originales, que permitan la intervención en un futuro del bien cultural (retratibilidad), ya sea por tratamientos progresivos, técnicas mejoradas o alternativas y además, deben ser estable físicoquímicamente y no causen un cambio de apariencia [12].

En el caso de los consolidantes además se busca un alto poder de penetración, que aumenten la cohesión en el material original y sean lo suficientemente porosos para permitir la "respiración" de la piedra [13]. Es difícil reunir todas estas características en un solo material, es por esto que se emplean distintos materiales para este proceso de restauración.

El consolidante puede aplicarse mediante compresas (también llamadas papetas) (ver figura 1.6) de un material absorbente como la celulosa, por inyección y en casos específicos por aspersión, también puede ser por el método de impregnación, pero es raro que en bienes culturales arquitectónicos se consolide por este método. El método de aplicación se define de acuerdo con el área, el nivel de deterioro, la profundidad de penetración, los factores ambientales y tiempo de reacción del consolidante.

La selección del consolidante depende del tipo de piedra, el grado de deterioro que posee y el área de superficie a consolidar. Es importante considerar los procedimientos pre-consolidación, por ejemplo la desalinización, puesto que estos tratamientos pueden mejorar o disminuir la efectividad del consolidante. Los principales productos empleados en la actualidad como consolidantes de piedra son:



Figura 1.6: Método de aplicación por inyección (izq). Método de aplicación por compresas (der.) [14].

Polímeros orgánicos: El polímero más empleado, ha sido el poli (metil metacrilato). Es un consolidante controversial ya que se discuten sus ventajas y desventajas debido a que, es de naturaleza orgánica y el sustrato de naturaleza inorgánica. Además, es poco penetrante y actúa como sellador o recubrimiento disminuyendo la permeabilidad al vapor de agua, causando esfuerzos internos [13].

El polímero tiene poca penetración en la piedra debido a su alto peso molecular. Para mejorar la penetración, recientemente se ha propuesto el empleo de la polimerización frontal para realizar una polimerización *in situ*. En esta técnica, el monómero se introduce en la piedra y se inicia la polimerización poniendo en contacto la piedra con una placa caliente ($T=200\text{ }^{\circ}\text{C}$) que se remueve en unos segundos, y el calor generado por la reacción exotérmica de la conversión del monómero al polímero promueve la polimerización de todo el monómero formando un frente de polimerización. Este proceso ha sido estudiado en Italia [15], obteniéndose buenos resultados con respecto a la penetración, sin embargo los poros quedan sellados en un 90% y no se han reportado estudios a largo plazo.

Resinas epóxicas: La aplicación de resinas epóxicas inyectadas a presión se emplea como medio de consolidación en diversas estructuras de carácter comercial, público e histórico. Estos materiales se utilizan debido a que, a pesar de ser viscosos, penetran de una manera efectiva en los poros de la piedra. En México su uso se encuentra obsoleto debido a la alteración de las propiedades de la roca.

La preparación y aplicación de la resina depende de las indicaciones de los fabricantes, sin embargo, uno de sus principales inconvenientes, es la producción de una costra que altera el color en la piedra cuando se emplea una alta concentración de resina. Estas resinas son sistemas poliméricos con una alta dureza, adhesión y resistencia química. No obstante, al

terminar la polimerización, se debe curar la resina y el agente que se emplea es una amina, que constituye la principal causa de cambios de coloración al aplicar las resinas [16].

Bioconsolidantes: Este tipo de consolidantes son bacterias que generan carbonato de calcio, se han desarrollado en Europa, especialmente en España, como una estrategia de conservación amigable con el ambiente para piedras calizas. El tratamiento consiste en aplicar una disolución nutritiva para las bacterias sobre la piedra para promover el desarrollo de las bacterias heterótrofas, capaces de producir carbonatogénesis [17].

Nanopartículas de hidróxido de calcio: Este material se aplica dispersado en alcohol y se emplea como consolidante de piedras calizas y pinturas murales. Las nanopartículas en suspensión, se depositan en el material disgregado aumentando la cohesión y mejorando sus propiedades mecánicas, la ventaja de las nanopartículas sobre otros tratamientos para este tipo de piedra es que tienen una gran superficie de reacción [18],[19].

Alcoxisilanos: Los más utilizados son los basados en el metil trietoxisilano (MTEOS) y el tetraetoxisilano (TEOS) y están disponibles comercialmente. Estos compuestos reaccionan con el agua en la piedra o en el ambiente y mediante una reacción de condensación donde el óxido de silicio amorfo se une a la piedra depositándose como aglomerante [20]. Las marcas comerciales más conocidas son el Wacker OH, Conservare OH, Tegovakon V y KSE 300, todos están constituidos de TEOS o MTEOS, un catalizador a base de estaño y disolventes, aunque ya existen formulaciones sin disolventes [21]. Este tipo de consolidantes provocan un cambio de apariencia en las piedras de tipo caliza y arenisca, mientras que en piedras volcánicas han tenido buenos resultados. Se reporta que existe una influencia de las sales solubles presentes en piedras areniscas alterando los resultados de la intervención [13].

En esta tesis se propone el uso de consolidantes a base de alcóxidos de silicio debido a que tienen baja viscosidad y el hecho de que forman enlaces de tipo siloxano. En este tipo de materiales, se tiene inicialmente una disolución con baja viscosidad capaz de penetrar en la piedra y el producto final es un material estable [7]. El proceso de polimerización de las disoluciones es a temperatura ambiente. Actualmente, se conocen consolidantes que forman silicatos, pero no se han reportado aún consolidantes que se encuentren compuestos por oligómeros de aluminio para conservación de piedra. Es por esto, que se propone un material nuevo para restauración cuyo producto final sea un aluminosilicato, el cual, por su naturaleza, sea más compatible con la roca.

Bibliografía

- [1] Enciclopedia de los municipios de México, Estado de Jalisco, Guadalajara, <http://www.e-local.gob.mx/work/templates/enciclo/jalisco/mpios/14039a.htm> (consultada el 9 de diciembre 2010)
- [2] Guadalajara, Jalisco, Mexico mapa, <http://maps.google.com/> (consultada el 10 junio 2011)
- [3] Hallazgo en Templo de Santa Mónica, <http://www.informador.com.mx/jalisco/2010/176860/6/hallazgo-en-templo-de-santa-monica.htm> (consultada el 8 febrero 2010)
- [4] J. Cornejo Franco, *Monografías Mexicanas de Arte. Guadalajara*. Segunda edición (100 ilustraciones, México, D.F., 1959) p. XLVII
- [5] K. Jáuregui, *Memoria de los Proyectos de Conservación y Restauración Hechos en la Columna y Escultura de San Cristóbal* (Guadalajara,2008),p.31
- [6] Restauradora K. Jáuregui, comunicación personal, (11/20/09)
- [7] ICOMOS-ISCS, Illustrated Glossary on Stone Deterioration Patterns, <http://lrnh-ext.fr/icomos/consult/index.htm> (consultada el 10 octubre 2009)
- [8] K. Jáuregui, *Memoria de los Proyectos de Conservación y Restauración Hechos en la Columna y Escultura de San Cristóbal* (Guadalajara,2008),p.46-47
- [9] K. Jáuregui, *Memoria de los Proyectos de Conservación y Restauración Hechos en la Columna y Escultura de San Cristóbal* (Guadalajara,2008),p.22 y 47
- [10] K. Jáuregui, *Audiovisual de la Restauración de las Fachadas del Templo de Santa Mónica* (CONACULTA,Guadalajara,2008)
- [11] A. P. Ferreira Pinto, J. Delgado Rodrigues, J. Cult. Herit., **9**, 38 (2008)
- [12] I. Medina-González, M. Castro Barrera, V. García Vierna, M. Marín Benito, P. Meehan Hermanson, en *La Conservación-Restauración en el INAH, El Debate Teórico*, editado por R. Schneider (Instituto Nacional de Antropología e Historia, México, 2009) pp. 143-148
- [13] C.A. Price, *Stone Conservation, An Overview of Current Research* (Getty Conservation Institute,United States of America, 2006) pp.16-21

- [14] C. Barragán, C. Malváez, *Evaluación del Paraloid B72 y KSE300 como Fijativos para los Pigmentos Presentes en el Monolito de la Diosa Tlaltecuhltli del Templo Mayor* (Tesis de Licenciatura en Restauración, ENCRyM, Distrito Federal, 2010) pp.52-53
- [15] S. Vicini, A. Mariani, E. Princi, *Poly. Adv. Technol.*, **16**,293 (2005)
- [16] C. Selwitz, *Epoxy Resins in Stone Consolidation* (Getty Conservation Institute, United States of America, 1992) pp.2,5,7,13
- [17] F. Jroundi, E.J. Bedmar, C. Rodriguez-Navarro, M.T. Gonzalez-Muñoz, in: *Global Stone Congress 2010, Symposia 04*, http://aulavirtual.aidico.es/materialava/cd_terminado/s04.html (consultada el 6 septiembre 2011)
- [18] L. Dei, B. Salvadori, *J. Cult. Herit.*, **7**, 110 (2006)
- [19] R. Giorgi, M. Ambrosi, N. Toccafondi, P. Baglioni, *Chem. Eur. J.*, **16**, 9374 (2010)
- [20] M. Barajas, E. Lima, V.H. Lara, P. Bosch, *J. Archaeol. Sci.*, **36**, 2244 (2009)
- [21] G. Wheeler, *Alkoxysilanes and the Consolidation of Stone* (Getty Conservation Institute, United States of America, 2005) pp.55-64
- [22] G. Wheeler, *Alkoxysilanes and the Consolidation of Stone* (Getty Conservation Institute, United States of America, 2005) p.13

Capítulo 2

La toba volcánica

El nombre científico de la piedra de cantera es toba y con esta piedra se construyeron muchas de las fachadas de edificios en el país (ver figura 2.1). Esta roca es de origen volcánico y es el resultado de la agregación de material fragmentado y cenizas que se produjeron por erupciones volcánicas [1].



Figura 2.1: Templo del municipio de Amacueca, Jalisco (izq.), Ex convento de San Pedro y San Pablo Teposcolula, Oaxaca (der.).

2.1 Características de las rocas volcánicas

Las rocas son sólidos formados por el agregado de uno o más minerales, que pueden tener entre sus constituyentes óxido de silicio (SiO_2), mineraloides o restos fósiles. Las rocas se clasifican con base en su origen como: sedimentarias, ígneas o metamórficas [2].

Las rocas ígneas se forman de la solidificación de un magma, estas rocas se dividen en dos grandes grupos: rocas intrusivas o plutónicas y rocas extrusivas o volcánicas. Las rocas intrusivas son las que cristalizan dentro de la corteza terrestre y las extrusivas son las que cristalizan sobre la superficie de la tierra. Las rocas extrusivas se dividen a su vez en piroclásticas y en lavas. La toba pertenece al subgrupo de las piroclásticas, las cuales se forman por la caída de partículas que fueron lanzadas al aire por erupciones volcánicas violentas [3].

En el subgrupo de lavas se encuentra la riolita, la cual tiene una pasta afanítica salpicada de fenocristales de cuarzo o de feldespato de potasio (ver figura 2.2). El color de la riolita varía ampliamente, pero en general es blanco, amarillo claro, gris o rojo dependiendo del tipo de óxidos que contengan en su composición y otros elementos.

La mayor parte de las riolitas tienen una estructura de capas que se formó cuando el magma fluía antes de solidificarse. La máxima manifestación de las riolitas y sus tobas se hallan en la Sierra Madre Occidental [4].

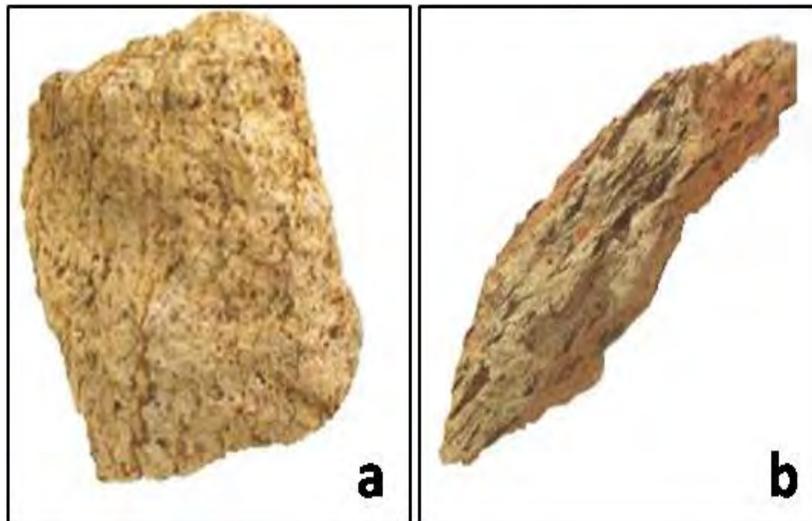


Figura 2.2: a) Riolita[5], b) Ignimbrita[6].

Las rocas piroclásticas más finas son las arenas, cenizas y polvo; estas se transforman en tobas cuando se endurecen por consolidación o cimentación. Las rocas piroclásticas casi siempre aparecen intercaladas con coladas volcánicas y son susceptibles a alteraciones [7].

Una ignimbrita es un tipo particular de roca piroclástica formada por una mezcla de ceniza volcánica, pómez y fragmentos líticos dispersos, es una toba soldada (ver figura 2.2).

La ceniza de este tipo de roca contiene esquirlas de vidrio y fragmentos de cristales, mientras que la roca se caracteriza por fragmentos vítreos en forma de lente llamadas "flamas" [8].

La toba es una roca ígnea con alto contenido de cuarzo y con feldespatos ortoclásicos, generalmente es de coloración clara y tiene una baja densidad, a estas rocas se les llama ácidas [9]. El SiO_2 puede estar en cualquiera de sus diferentes polimorfos (cuarzo, tridimita o cristobalita) dependiendo de la temperatura del material ígneo, por ejemplo la tridimita α baja aparece a temperaturas de 870°C y puede presentar simetría monoclinica u ortorrómbica.

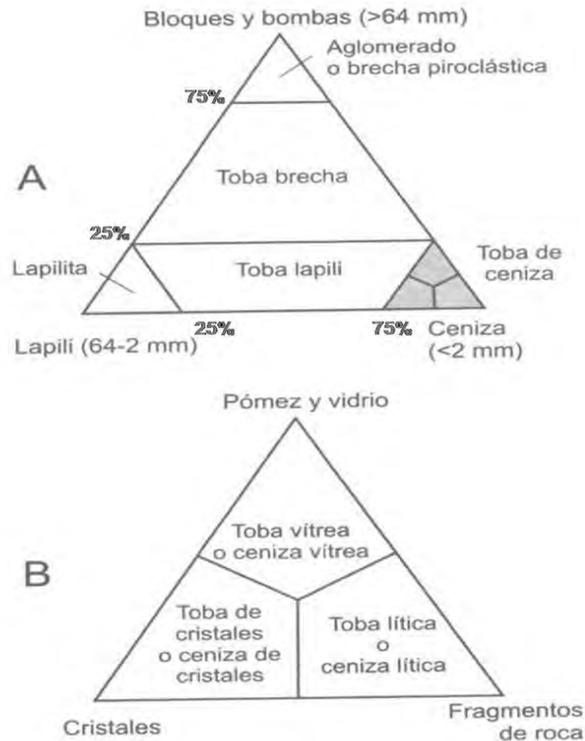


Figura 2.3: Diagrama de clasificación de las rocas piroclásticas con respecto al tipo y cantidad de fragmentos. El diagrama B corresponde al segmento inferior izquierdo del diagrama A [15].

Idealmente la roca volcánica está compuesta de óxido de silicio, sin embargo, pueden existir pequeñas cantidades de sodio y aluminio en disolución sólida. La estructura cristalina de la tridimita(α) baja no ha sido investigada con detalle, pero está íntimamente relacionada con la de la tridimita(β) alta que consta de planos de tetraedros paralelos a $\{0001\}$. Dentro de cada plano, los tetraedros comparten los vértices formando anillos de seis miembros, y en estos anillos los tetraedros apuntan alternativamente arriba y abajo proporcionando el enlace entre los planos, de manera que los oxígenos forman un arreglo hexagonal compacto (hcp) [10].

La estructura de los feldespatos consta de una red infinita formada de tetraedros de $[SiO_4]^{4-}$ y de $[AlO_4]^{5-}$, que puede considerarse derivada de las estructuras de SiO_2 por incorporación de aluminio en la red tetraédrica, la deficiencia de carga cuando un Si^{4+} por unidad de fórmula de feldespato es sustituido por Al^{3+} se neutraliza por la incorporación de un ión K^+ o Na^+ [11].

Las tobas se pueden clasificar por el tipo de sus fragmentos (ver figura 2.3). En una toba lítica predomina la pómez y fragmentos de vidrio, mientras que, en una toba cristalina predominan los fragmentos de cristales de feldespato o cuarzo; finalmente, en la toba vítrea los constituyentes más abundantes son los fragmentos de vidrio [12].

La toba volcánica es una roca piroclástica de grano fino compuesta de fragmentos menores de 5 mm de diámetro. La mayor parte de los fragmentos son fenocristales rotos y fragmentos de lava solidificada, otros constituyentes comunes son partículas de vidrio volcánico, ya sean esquiras microscópicas o pómez. La pómez, es espuma de vidrio caracterizada por un color gris blanco y llena de minúsculas burbujas.

Generalmente las tobas son poco resistentes, aunque algunas se encuentren lo suficientemente bien consolidadas para soportar cualquier cimentación [13]. La alteración de las rocas volcánicas está en razón directa de la humedad del ambiente, descomponiéndose más rápidamente aquellas con mayor contenido de sodio o de potasio [14].

2.2 Marco geológico de la toba volcánica de occidente

La toba es un material muy abundante en México. Por ejemplo, la Sierra Madre Occidental es una provincia geológica que se caracteriza por estar principalmente formada de toba, como resultado de un largo período de vulcanismo explosivo durante la era Cenozoica (ver figura 2.4) [1].

Las riolitas, tobas y brechas constituyen el núcleo de la Sierra Madre Occidental, el principal tipo de riolita observado es fluidal que se intercala con tobas de la misma composición, estas rocas son color amarillo claro, compactas y fracturadas e intemperizan en color café amarillento [16]. La Sierra está formada esencialmente de cuerpos eruptivos de gran espesor cuyo orden de sucesión es el siguiente: andesitas, dacitas, traquitas, riolitas y basaltos; todas estas rocas volcánicas son cenozoicas y se encuentran sobre rocas mesozoicas [17].

Las formaciones volcánicas modernas dominan en general la región de Jalisco y Tepic. En la carta geológica del estado de Jalisco se observa que predomina el color morado y rosado que corresponde a rocas ígneas de tipo extrusivas e intrusivas, mientras que el azul corresponde a rocas sedimentarias (ver figura 2.4). Las rocas más antiguas son riolitas de colores claros que se encuentran en el valle inmediato al de Guadalajara, estas rocas forman las paredes de la gran barranca de Mochilitic y la totalidad de los montes de los Cuartos [18].

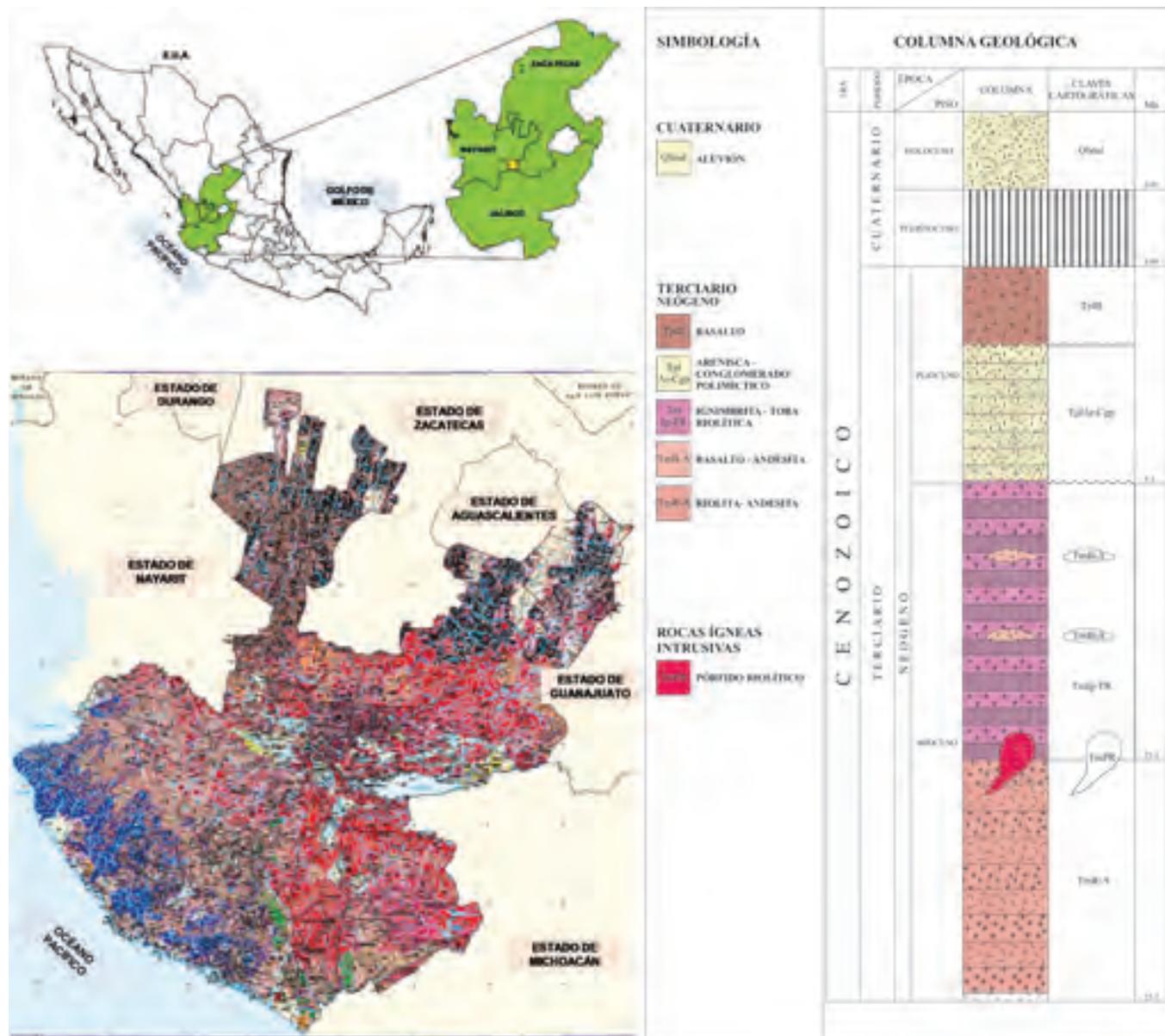


Figura 2.4: Localización de la carta geológico-minera Apozolco F13-D34 Jalisco, Zacatecas y Nayarit (arriba). Carta geológico-minera de los Estados Colima y Jalisco (abajo). Columna Geológica de Apozolco F13-D34 (derecha) [19].

Las faldas occidentales de la sierra de Juanacate, también presentan corrientes basálticas sobrepuestas, pero en su parte superior se extiende una vasta planicie en donde encontramos riolitas y gruesas masas de obsidiana negras cubiertas en su mayor extensión por abundantes cenizas arrojadas de los inmediatos volcanes de Ixtlán. Estas cenizas y tobas volcánicas amarillas, cubren la mayor parte del fondo de los valles vecinos en depósitos que aumentan su espesor al aproximarse a los flancos del volcán Ceboruco.

Los depósitos de tobas volcánicas, que se produjeron durante las erupciones de este volcán, siguen hasta la base de los montes riolíticos de los Cuartos pero tobas amarillas, brechas pomosas y lapili se encuentran también en los flancos oeste de esta pequeña sierra frente al volcán de Sanguangüey [18]. La acción volcánica repetida en muchos puntos por volcanes más o menos distantes de los picos Nevado y de Colima en actividad en diferentes épocas, justifica las corrientes de lava, las capas de tobas y cenizas que se extienden casi hasta el valle de Guadalajara donde se confunden con las brechas pomosas pliocenas y las tobas amarillas cuaternarias [18].

En la figura 2.4 se muestra la columna geológica de la zona donde probablemente se encontraba la cantera que se explotó para la construcción del templo de Santa Mónica.

2.3 Uso de la toba volcánica

La explotación de la cantera se remonta a épocas prehispánicas en nuestro país (ver figura 2.5) y en la época colonial no sólo se reutilizaron los elementos de piedra de la época prehispánica sino que también, se usaban como material piedras de edificios coloniales en demolición [20].

La toba tiene diversas calidades y propiedades, su uso ornamental se debe a las texturas y colores naturales que tiene. La toba puede ser porosa o densa y su resistencia mecánica depende de sus condiciones de formación natural. La cantera porosa, es un material ideal para labrar pero se altera con facilidad y tiene que protegerse con químicos para su preservación en exteriores.

Sin embargo, en la actualidad la piedra de cantera todavía se usa para fachadas, acabados y elementos decorativos [1], a pesar de que a partir del siglo XIX, dado el alto costo que siempre ha tenido se comenzó a producir una piedra artificial que imita a la cantera. Esta piedra artificial, está hecha de concreto con un refuerzo metálicos para darle mayor resistencia, en el diseño de la misma se ha seguido la estereotomía y coloración de la cantera [21].

Desde el punto de vista arquitectónico, la combinación de varios tipos de toba aumentará la vida del edificio, ya que la dureza y posición de las piedras en la estructura dependen de las distintas zonas del inmueble para haciéndolo más resistente a agentes externos. En la época colonial, se usaba la piedra llamada "recinto" que era roca basáltica en columnas, rodapiés o zoclos por su dureza y resistencia a la abrasión, mientras que para el resto de la fachada se usaba toba volcánica debido a su fácil manejo [23].



Figura 2.5: Trabajo indígena en una cantera según Sahagún [22].

Los materiales de construcción naturales, han sufrido una serie de transformaciones desde su proceso de explotación hasta su colocación en la obra . Como consecuencia de los avances tecnológicos, dichos cambios se han visto influenciados en el mayor uso de la toba, por lo que en la actualidad, muchas canteras han cerrado por la sobreexplotación y otros por el crecimiento de las zonas urbanas [24].

La situación anterior, dificulta la sustitución del material de edificaciones en procesos de restauración, haciendo más importante el tratamiento de consolidación para disminuir la cantidad de piedra que debe ser reemplazada.



Figura 2.6: Piedra removida en un proceso de restauración.

Bibliografía

- [1] D. Morán, *Materiales Avanzados*, **16**, 9 (2011)
- [2] Ing. Alfredo Victoria, comunicación personal, (29/09/11)
- [3] R. Vega, E. Araux, C. Fuentes, *Manual para Geología de Campo* (Universidad de Sonora, Hermosillo, México, 2011) pp.93,113
- [4] L. M. Aguirre, *Sistema de Clasificación de Materiales Pétreos y Suelos* (Secretaría de Obras Públicas, México, 1965) p.38
- [5] C. Pellant, *Rocks and Minerals, Smithsonian Handbooks* (Dorling Kindersley, United States of America, 2002) p.196
- [6] C. Pellant, *Rocks and Minerals, Smithsonian Handbooks* (Dorling Kindersley, United States of America, 2002) p.206
- [7] E. López Ramos, *Geología General, Tomo I, 6 ed.* (México, 1983) p.75
- [8] R. Vega, E. Araux, C. Fuentes, *Manual para Geología de Campo* (Universidad de Sonora, Hermosillo, México, 2011) p.117
- [9] E. López Ramos, *Geología General, Tomo I, 6 ed.* (México, 1983) p.62
- [10] C. Klein, C. Hurbult, *Manual de Mineralogía Vol. 2, 4 ed.* (Editorial Reverté SA, España, 2001) pp.583, 588
- [11] C. Klein, C. Hurbult, *Manual de Mineralogía Vol. 2, 4 ed.* (Editorial Reverté SA, España, 2001) pp.589-594, 599, 600
- [12] R. Vega, E. Araux, C. Fuentes, *Manual para Geología de Campo* (Universidad de Sonora, Hermosillo, 2011) p.117
- [13] L. M. Aguirre, *Sistema de Clasificación de Materiales Pétreos y Suelos* (Secretaría de Obras Públicas, México, 1965) p.37-38
- [14] E. López Ramos, *Geología General, Tomo I, 6 ed.* (México, 1983) p.71-72
- [15] R. Vega, E. Araux, C. Fuentes, *Manual para Geología de Campo* (Universidad de Sonora, Hermosillo, México, 2011) p.118
- [16] E. López Ramos, *Geología General, Tomo II, 6 ed.* (México, 1983) p.118-119

- [17] E. López Ramos, *Geología General, Tomo II, 6 ed.* (México, 1983) p.108,116
- [18] J. Aguilera, *Bosquejo Geológico de México, Boletín del Instituto Geológico de México, UNAM, 1896*, <http://xcaret.igeofcu.unam.mx/bolgeol1896.html> (consultada el 05 de noviembre del 2011)
- [19] Cartas impresas del Servicio Geológico Mexicano, Gobierno Federal, <http://portaljsp.sgm.gob.mx/cartasimpresas/productos/cartas.html> (consultada el 05 de noviembre del 2011)
- [20] G. Kubler, *Arquitectura Mexicana del Siglo XVI* (Fondo de Cultura Económica, México, 1990) p.166
- [21] A. Galván del Río, *La Cantera y su Estereotomía, Restauración y Conservación* (Tesis de maestría en restauración de monumentos, UNAM, Distrito Federal, México, 2000) p.78
- [22] G. Kubler, *Arquitectura Mexicana del Siglo XVI* (Fondo de Cultura Económica, México, 1990) p.157
- [23] A. Galván del Río, *La Cantera y su Estereotomía, Restauración y Conservación* (Tesis de maestría en restauración de monumentos, UNAM, Distrito Federal, México, 2000) p.3
- [24] A. Galván del Río, *La Cantera y su Estereotomía, Restauración y Conservación* (Tesis de maestría en restauración de monumentos, UNAM, Distrito Federal, México, 2000) p.15

Capítulo 3

Procedimiento Experimental

El trabajo experimental consistió principalmente de tres etapas. La primera etapa fue la caracterización de la roca desde el nivel estructural hasta el macroscópico con la finalidad de conocer el material a consolidar y establecer su grado de deterioro. La segunda etapa consistió en la síntesis y caracterización del consolidante de tipo alcoxisilano y, finalmente, el consolidante se aplicó a las rocas deterioradas. Una vez consolidadas, las rocas se sometieron a un proceso de envejecimiento acelerado, durante este proceso se realizaron análisis periódicos para registrar la evolución del consolidante (ver figura 3.1).

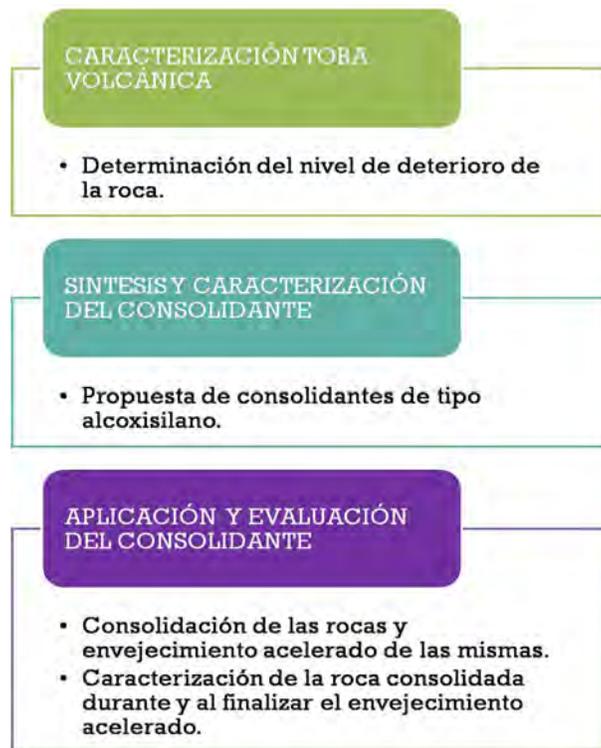


Figura 3.1: Diagrama de la secuencia de las tres etapas del procedimiento experimental.

3.1 Selección de muestras

El tipo de piedra y su estructura, son aspectos importantes que afectan la eficiencia del consolidante [1], es por esto que la selección de las muestras a emplear en un estudio de materiales de consolidación es fundamental. Para este estudio, se seleccionaron tobas de color blanco y amarillo que fueron retiradas durante el proceso de restauración en el Templo de Santa Mónica, las piedras se localizaban en la parte media superior del inmueble (ver figuras 3.2 y 3.3).

Las piedras se retiraron de acuerdo con el criterio establecido en el Proyecto del templo de Santa Mónica [2], estas piedras afectaban la estabilidad del inmueble y tenían diferentes tipos de alteraciones, las piedras se desalinizaron previo a su remoción. Las piedras removidas fueron reemplazadas por rocas de la cantera original, con la que fue construido el templo [3].

Para esta investigación, se tomaron muestras de las rocas frescas para determinar el grado de alteración de las otras rocas y poder comparar las características de las piedras consolidadas con las rocas frescas. En este caso, es importante señalar que es probable que las rocas recién extraídas sean más frágiles que las rocas con las que se construyó el templo, esto debido a la sobreexplotación de la cantera y además, a que los métodos de extracción actuales son mucho más agresivos, causando alteraciones en la roca desde ese momento [4].

3.2 Primera etapa: Caracterización de la toba volcánica

3.2.1 Estructura

Las rocas frescas y alteradas se estudiaron por las técnicas descritas a continuación (ver figura 3.4). La técnica de Difracción de Rayos X (X Ray Diffraction, XRD por sus siglas en inglés) por el método de polvos, se utilizó para determinar las fases cristalinas que constituyen a la roca. Se usó un difractómetro Bruker-AXS D8 Advance acoplado a un tubo de rayos X con ánodo de cobre; se utilizó un filtro de níquel para seleccionar la radiación K_{α} del cobre ($K_{\alpha 1}=1.5105\text{\AA}$). Las muestras se pulverizaron en un mortero de ágata y se distribuyeron en un portamuestras de vidrio en un área superficial de 5.88 cm^2 y un grosor de 1 mm.

Los patrones de difracción, se adquirieron con un detector de centelleo en el intervalo de 2θ de 6° a 60° con un paso de 0.016 y un tiempo por paso de 1 s con la muestra girando a 15 rpm. Para el análisis de los difractogramas, se utilizó el software DiffracEVA, mientras que la interpretación de los difractogramas obtenidos fue hecha con los patrones de difracción de la base de datos JCPDS.

Con la finalidad de identificar los grupos funcionales en las rocas, se realizó un análisis de espectroscopía infrarroja por el método de reflectancia atenuada (Attenuated Total Reflectance-Fourier Transformed Infrared Spectroscopy, FTIR-ATR por sus siglas en inglés), debido a que los modos de elongación de los aluminosilicatos son sensibles a la relación de silicio/aluminio [5]. Se usó un espectrómetro FT-IR marca Thermo Scientific modelo NICOLET 6700. Los espectros se registraron en un rango de $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ a temperatura ambiente con una resolución de 4 cm^{-1} . El pH de las rocas se midió con papel hydrión de Sigma-Aldrich.



Figura 3.2: a)Toba fresca blanca, b)Toba deteriorada blanca.



Figura 3.3: a)Toba fresca amarilla, b)Toba deteriorada amarilla.

Debido a que en resonancia magnética nuclear se tiene una alta sensibilidad a los diferentes ambientes químicos, se utilizó esta técnica para estudiar los núcleos de ^{27}Al y ^{29}Si . Los espectros de resonancia magnética nuclear en estado sólido (Magic Angle Spinning Nuclear Magnetic Resonance, MAS-NMR por sus siglas en inglés) se obtuvieron en condiciones de giro al ángulo mágico ($\theta = 54.74^\circ$), en un espectrómetro Bruker Avance II 300 con un campo magnético de 300 MHz. Para el ^{27}Al se utilizó un programa de un pulso de $\pi \setminus 2$ con una duración de $2 \mu\text{s}$ a una frecuencia de Larmor de 78.172 MHz con una frecuencia de giro de 10 kHz. El desplazamiento químico del ^{27}Al se referenció a una disolución acuosa de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ como un estándar externo.

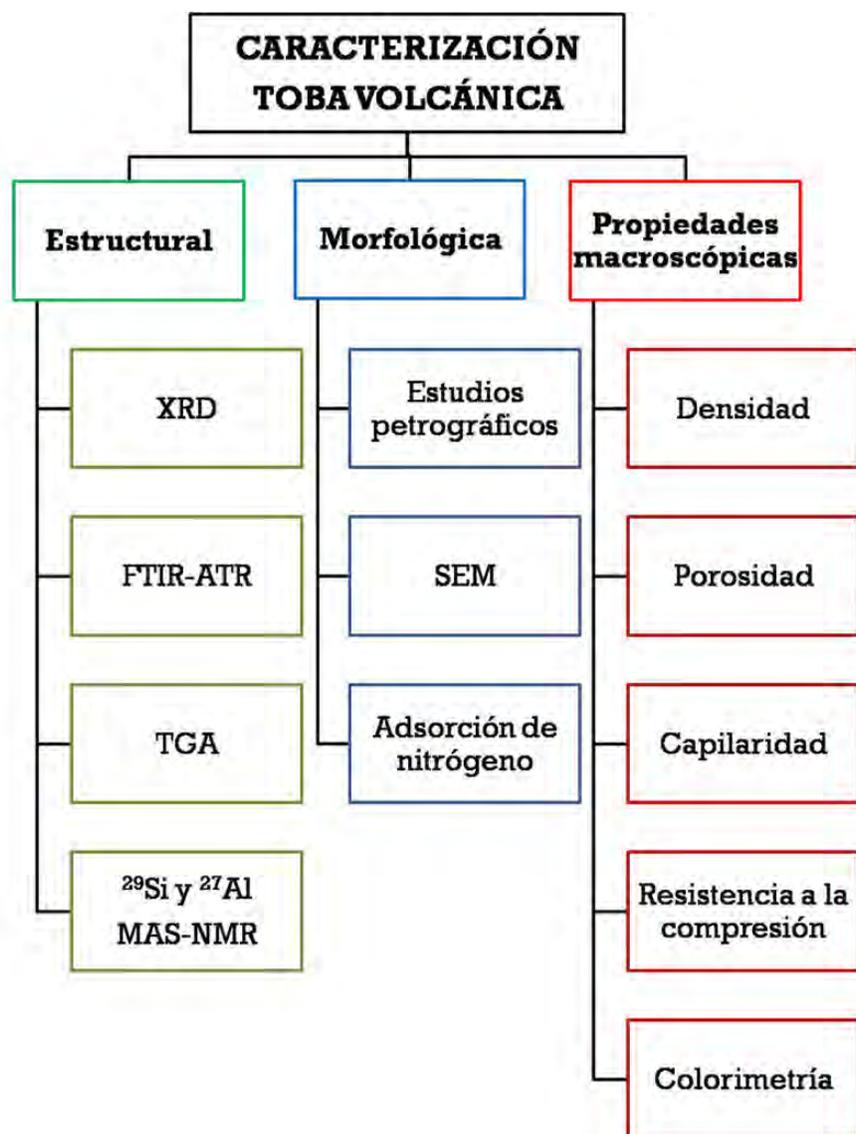


Figura 3.4: Diagrama del procedimiento experimental de la caracterización de la toba volcánica.

Los espectros de ^{29}Si se obtuvieron operando el equipo a una frecuencia de resonancia de 59.595 MHz con un programa de pulsos de desacoplamiento de alta potencia (HPDEC), la frecuencia de giro fue 5 kHz y el tetrametilsilano (TMS) se utilizó como referencia. Los espectros se deconvolucionaron con el software MestReNova.

El análisis termogravimétrico (Thermo Gravimetric Analysis, TGA por sus siglas en inglés), se utilizó para estudiar la descomposición y determinar el grado de hidratación de las rocas. El equipo empleado fue TA Instruments Q600. Las muestras pulverizadas se colocaron en crisoles de alúmina y fueron calentadas de 25°C a 800°C a una velocidad de 5 °Cmin⁻¹ en una atmósfera de nitrógeno.

3.2.2 Morfología

Se realizaron estudios petrográficos sobre láminas delgadas de las rocas frescas y alteradas preparadas por la empresa Petro Análisis S. A. de C.V. . Con estos estudios se determinó la composición, textura y alteraciones en la roca.

Se utilizaron dos microscopios ópticos para observar estas muestras. El primer microscopio, pertenece al departamento de geología de la Facultad de Ingeniería de la UNAM, es marca Carl Zeiss equipado con una cámara y el software para análisis de imágenes AxioVision.

El segundo microscopio es marca Zeiss modelo AxioTech equipado con una cámara de la misma marca y se utilizó como iluminación una lámpara de luz halógena y el software para análisis de imágenes AxioVision LE. Este microscopio, pertenece al Laboratorio de Diagnóstico de Obras de Arte (LDOA) del Instituto de Investigaciones Estéticas de la UNAM. En el LDOA, se prepararon cortes transversales de las rocas que fueron incluidos en moldes cilíndricos de resina epoxi de marca Struers. Se observaron en el microscopio del laboratorio con luz halógena reflejada para complementar la información obtenida de las láminas delgadas.

Para el estudio de la morfología de las rocas y caracterización del grado de disgregación del material, se utilizó un microscopio electrónico de barrido Leica-Cambridge Stereoscan 440 con filamento de tungsteno acoplado a un detector EDS (Energy Dispersive Spectroscopy). Las muestras, fueron trozos de roca de aproximadamente 2 mm y se recubrieron con oro mediante el método de pulverización. La observación morfológica, fue realizada mediante electrones retrodispersados.

La determinación de las propiedades texturales de las rocas, se hizo por el método de adsorción de nitrógeno. Las muestras en polvo, fueron degasificadas a temperatura ambiente durante 16 h en un equipo BELprep II vac y posteriormente, se registraron las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno a 77 K en un equipo marca BELsorp II mini. El área superficial, fue calculada con el método BET y el diámetro de poro con el método BJH.

3.2.3 Evaluación de las propiedades macroscópicas

Se calculó la densidad de la roca utilizando la fórmula 3.1. Las muestras de 5 cm de alto, 2 cm de ancho y largo se pesaron con una balanza y se midieron con un vernier. Se realizó la medición en tres muestras diferentes para cada tipo de roca, se calculó el valor promedio y su desviación estándar.

$$\rho = \frac{m}{v} \quad (3.1)$$

La porosidad de las rocas fue medida indirectamente con el método de inmersión en agua [6]. En este método se utilizaron las mismas muestras que se usaron para determinar la densidad. Las probetas se colocaron en un horno a 60°C por 24 h y se pesaron hasta peso constante (donde M_o es el peso de la probeta seca).

Se pesaron las probetas después de 5 min de ser sumergidas y posteriormente cada hora por las siguientes 3 h, después a las 8 h y finalmente cada 24 h hasta que el cambio en el peso de las probetas húmedas fue menor al 1 %. El porcentaje de agua absorbida se calculó con la fórmula 3.2, donde M_n es el peso de la probeta húmeda, en los diferentes tiempos.

$$PorcentajeH_2O_{abs} = \frac{M_n - M_o}{M_o} \times 100 \quad (3.2)$$

Asumiendo que todos los poros fueron accesibles y que la muestra se saturó de agua, se pesó la probeta y a este peso, al ser considerado la cantidad máxima de agua que pudo absorber la probeta se le llamó M_{max} . Se utilizó la densidad del agua (1 g.cm^{-3}) para calcular el porcentaje de porosidad con las fórmulas 3.3 y 3.4. Donde M_p es el peso de los poros saturados de agua en la probeta y V_p es el volumen de los poros saturados en la probeta.

$$V_p = M_p = M_{max} - M_o \quad (3.3)$$

$$Porcentajedeporosidad = \frac{V_p}{V_a} \times 100 \quad (3.4)$$

La capilaridad se midió registrando el frente de absorción de agua [7] cada minuto por los primeros 5 min, después cada 5 min por los siguientes 25 min y por las siguientes 3 h se midió cada 30 min.

La resistencia a la compresión se midió de acuerdo con la norma ASTM [8] D2938-95, con una máquina universal de pruebas marca INSTRON 55500R.

Finalmente, se utilizó un espectrómetro Ocean Optics USB4000 con una lámpara halógena de Tungsteno (360-2500 nm) como fuente, para medir los cambios en el color de las rocas deterioradas. Se seleccionó el espacio de color CIELab para los cálculos (ver diagrama de la distribución circular de la tonalidad y la saturación relativa correspondiente al espacio CIELab en Anexo B). Este sistema cuantitativo de la medición del color surgió en 1976 por parte de la Comisión Internacional de Iluminación (Commission Internationale de l'Eclairage, CIE por sus siglas en francés) como una transformación de las coordenadas del diagrama XYZ establecido en 1931 [9].

En este sistema, L^* representa la luminosidad y se encuentra en un rango de 0 a 100, la coordenada a^* es la relación entre verde y rojo, si el valor de a^* es positivo representa un componente rojo, mientras que si es negativo representa un componente verde. Si el valor de b^* es positivo representa un componente amarillo y si es negativo representa un componente azul.

Estas coordenadas se convierten en atributos de color, como son la saturación o croma (C^*) y el tono (h) mediante las fórmulas 3.5 y 3.6.

$$C^* = \sqrt{a^{*2} + b^{*2}} \quad (3.5)$$

$$h = \arctan\left(\frac{b^*}{a^*}\right) \quad (3.6)$$

3.3 Segunda etapa: Síntesis y caracterización del consolidante

3.3.1 Método de síntesis

Durante la segunda etapa del proyecto, se sintetizaron por el método de sol-gel, tres variaciones de disoluciones como potenciales consolidantes, cuyo producto final fuera un aluminosilicato y una variación cuyo producto final fuera un silicato (ver figura 3.5). Se emplearon como reactivos el ortosilicato de tetraetilo (TEOS) al 98%, trisecbutóxido de aluminio (TSA) 1.0 M en dicloroetano, trietóxido de aluminio (TEA) al 97% y dilaureato de dibutilestaño (DLS), todos de la marca Sigma-Aldrich. Los consolidantes sintetizados fueron comparados con el producto comercial KSE 300 de la marca Remmers.

La base para formar el consolidante de silicato es el TEOS [10-12] y se utilizaron los alcóxidos de aluminio (TSA, TEA) para formar aluminosilicatos [13]. En todos los casos se mantuvo constante la proporción molar de Si:Al a 3:1 para asegurar la compatibilidad del material con el sustrato y la variable que se modificó fue el porcentaje en peso del dilaureato de dibutilestaño el cual, actúa como catalizador en el proceso de condensación de las especies de silicio [10], esto con la finalidad de optimizar la velocidad de gelificación del consolidante.

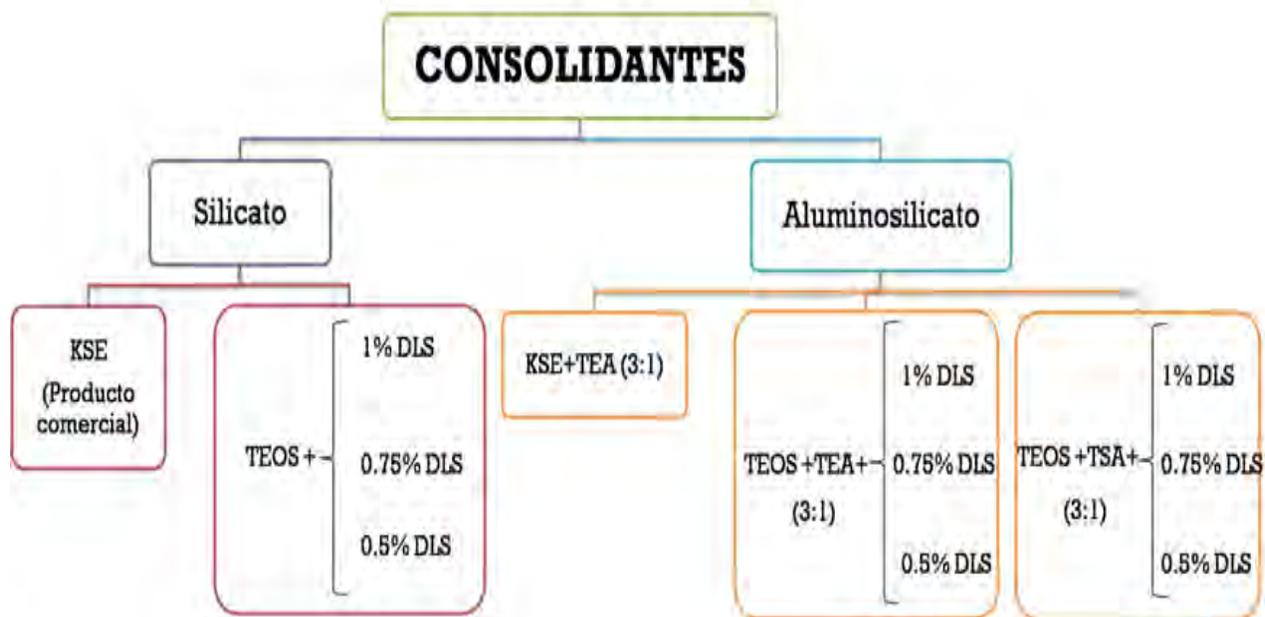


Figura 3.5: Consolidantes sintetizados con tetraetil ortosilicato (TEOS), trisebutóxido de aluminio (TSA) trietóxido de aluminio (TEA) y dilaureato de dibutilestaño (DLS).

Tabla 3.1: Nomenclatura de los consolidantes sintetizados, después de la clave se agrega un número del uno al tres para indicar el porcentaje de DLS.

Clave	Reactivos	%DLS
KSE	KSE	—
K	KSE + TEA	—
TS	TEOS	1, 0.7, 0.5
TSA	TEOS +TEA	1, 0.75, 0.5
TSAB	TEOS+TSA	1, 0.75, 0.5

La síntesis se realizó en un digestor marca Parr para evitar el contacto con la humedad del ambiente, primero se virtió el TEOS, posteriormente el DLS, y en los casos que lo requerían el alcóxido de aluminio se añadió al final debido a que su velocidad de hidrólisis es mayor que la del TEOS [13]. La disolución se agitó continuamente durante 72 h.

Las disoluciones se dividieron en dos: una se guardó en fase líquida y la otra se colocó en cajas de petri tapadas con parafilm con pequeños agujeros para simular la evaporación del consolidante en la roca.

3.3.2 Caracterización

Los mejores consolidantes con base en sus características físicas, se caracterizaron en disolución y en sólido por distintas técnicas como se muestra en la figura 3.6.

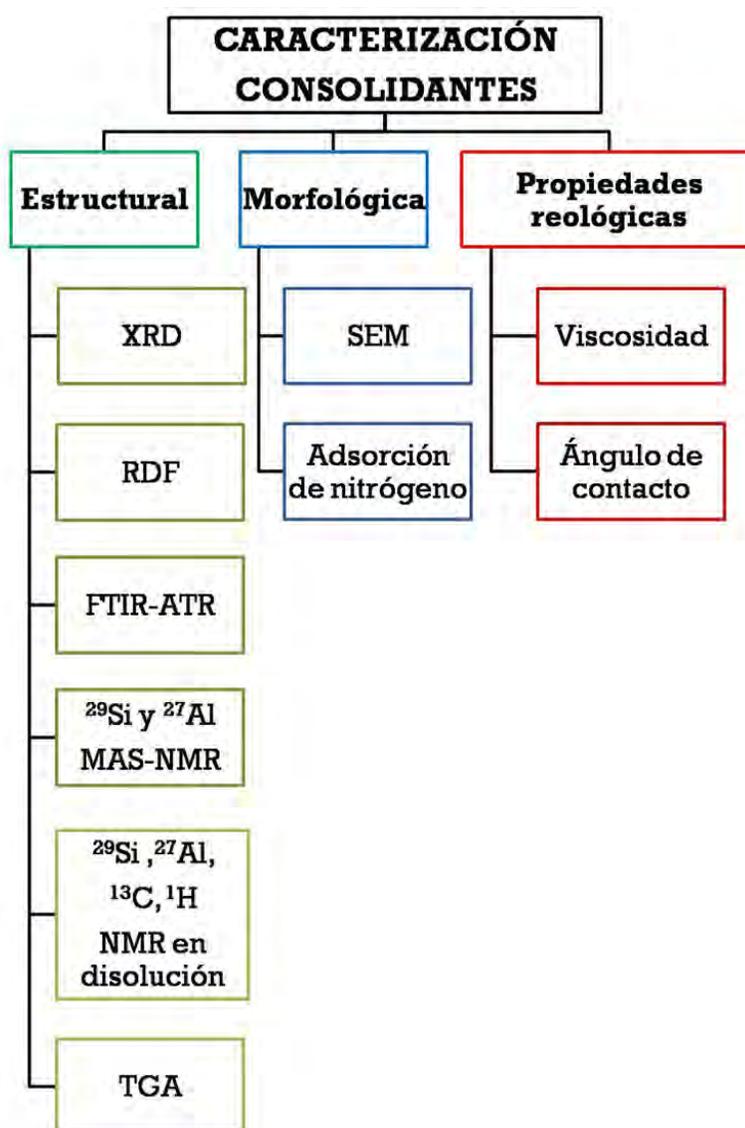


Figura 3.6: Diagrama del procedimiento experimental de la caracterización de los consolidantes.

Los productos finales (en fase sólida) de los consolidantes se caracterizaron mediante XRD por el método de polvos con las mismas condiciones instrumentales que se utilizaron para la piedra, con la finalidad de determinar las fases presentes en los consolidantes.

Los difractogramas presentaron una contribución amorfa significativa, por lo que se decidió realizar el estudio de los mismos con el análisis de la distribución de la función radial (Radial Distribution Function, RDF por sus siglas en inglés) para determinar las distancias interatómicas más probables a primeros vecinos [14] y conocer si el producto final del consolidante tiene un orden a corto o mediano alcance.

El equipo que se utilizó para este estudio fue un difractómetro Siemens D500 acoplado a un tubo de rayos X con ánodo de molibdeno ($K_{\alpha 1}=0.709\text{\AA}$), los datos se trataron con el programa Radiale y las funciones de distribución radial se calcularon hasta un radio de 10\AA con una resolución de 0.01\AA .

Debido a que durante el proceso de condensación del sol las cadenas orgánicas se desprenden como etanol, los consolidantes en fase sólida no deben tener componentes orgánicos que, posteriormente puedan causar un cambio de apariencia, es por esto que el consolidante se caracterizó en fase líquida y sólida por medio de FTIR-ATR para determinar la presencia de estos grupos. Asimismo, se caracterizó el consolidante sólido humectado para determinar si era hidrofóbico o no.

La caracterización mediante resonancia magnética nuclear (Nuclear Magnetic Resonance, NMR por sus siglas en inglés) se realizó en disolución y en sólido, en el caso de la fase líquida se estudiaron los núcleos ^{13}C , ^1H , ^{29}Si , ^{27}Al en un espectrómetro BRUKER Avance 400 MHz y en fase sólida se estudiaron los núcleos ^{29}Si , ^{27}Al con las mismas condiciones instrumentales establecidas para la caracterización de la roca. La información obtenida mediante esta técnica permitió establecer una relación cuantitativa entre unidades de silicio condensadas en el sol y en el producto final.

La morfología de los consolidantes y sus propiedades texturales que determinan la compatibilidad con el sustrato, en este caso la roca, por lo que se utilizaron las técnicas de microscopía electrónica de barrido (Scanning Electron Microscopy, SEM por sus siglas en inglés) y adsorción de nitrógeno para determinar estas características en los productos finales. Las condiciones experimentales fueron las mismas que se utilizaron en la caracterización de la roca.

Se midieron algunas propiedades reológicas de los consolidantes, ya que éstas se encuentran relacionadas con la penetración en el sustrato. La viscosidad se midió con un reómetro Physica MCR 101 de la marca Anton Parr en configuración de placa paralela en el Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico de la UNAM. Se aplicaron diferentes esfuerzos de corte (0.02, 0.04 y 0.4 Pa) en distintos intervalos de tiempo con la finalidad de estabilizar el equipo y asegurar que el material alcanzó el régimen permanente, debido a la baja viscosidad de los consolidantes. Los experimentos se hicieron en condiciones controladas a 20° y 24% de humedad relativa.

El ángulo de contacto de los consolidantes con la roca se midió con un equipo Rame-Hart Inc. Contact Angle-Goniometer Modelo 100-07-05.

Se realizaron pruebas de solubilidad de los consolidantes en fase sólida con agua, etanol, butanol y acetona para que, en dado caso que se requiera su remoción, poder definir la manera más sencilla de hacerlo. El pH de cada consolidante se midió con tiras indicadoras marca Universal TS paper.

Finalmente, se realizó nuevamente el estudio por FTIR-ATR y de solubilidad en consolidantes sólidos que se introdujeron en una cámara de envejecimiento acelerado Q-UV que operó bajo la norma ASTM GF-53 en la cual 600 h reales equivalen a un año. Los consolidantes se mantuvieron en la cámara durante seis meses reales (7.2 años) para conocer su estabilidad ante los factores de luz y humedad en el transcurso del tiempo.

3.4 Tercera etapa: Aplicación y evaluación del consolidante

3.4.1 Aplicación

Inicialmente, se realizó una aplicación por goteo en exceso en muestras de polvo para tener una primera aproximación del comportamiento del consolidante en la piedra y, con el objetivo de observar el proceso de consolidación, se aplicó una gota del consolidante en la roca bajo observación en el microscopio del LDOA.

Posteriormente, se cortaron quince probetas de 5 cm de alto, 2.5 cm de ancho y largo a partir de las muestras de roca deteriorada. Estas rocas se consolidaron mediante el método de compresas, en el cual, se impregnó pulpa de celulosa con el consolidante y la pulpa actuó como medio de transporte al entrar en contacto con las rocas (ver figura 3.7). Después de la aplicación, se colocaron las probetas en bolsas de plástico grueso para controlar la evaporación del consolidante y saturar la atmósfera, las probetas se mantuvieron dentro de la bolsa durante siete días. Las condiciones ambientales durante el proceso de consolidación fueron de 28.5°C y 34% de humedad relativa.

3.4.2 Evaluación

Después del proceso de consolidación, se tomaron muestras en polvo que fueron estudiadas por XRD, con la finalidad de observar un aumento en la intensidad de las fases correspondientes a los dos tipos de consolidantes, no obstante, al no observar una diferencia significativa, se procedió a realizar el estudio de RDF, para evaluar la contribución del consolidante a la estructura cristalina de la roca.

La evaluación de los consolidantes al momento de la aplicación es importante, sin embargo, se requiere hacer una evaluación a largo plazo para poder confirmar la compatibilidad del consolidante con el sustrato y verificar que no existe un cambio de apariencia debido a éste. Se decidió evaluar el consolidante a mediano plazo, por lo que cuatro probetas de cada tipo de roca consolidada con las distintas disoluciones, se introdujeron a la cámara de envejecimiento durante cinco meses reales (seis años) y se mantuvo una probeta afuera como control.



Figura 3.7: Proceso de consolidación de las probetas.

Se realizó un registro periódico de las probetas en el primer y tercer mes, como se muestra en la figura 3.8. Las técnicas empleadas para evaluar la roca consolidada fueron ^{27}Al y ^{29}Si MAS-NMR, FTIR-ATR, TGA, SEM y adsorción de nitrógeno. Al término del período de envejecimiento (cinco meses) se evaluó la resistencia a la compresión y el cambio de color.

La porosidad, se midió en otra serie de probetas que se sumergieron en cada consolidante durante tres minutos cada una, no se evaluó en las primeras probetas, puesto que al estar húmedas alterarían los resultados de la prueba a la compresión y se usó el método de consolidación por inmersión para asegurar que fuera observable el cambio en la porosidad.

La evaluación de la penetración de los consolidantes se trató de hacer primero en el microscopio electrónico y posteriormente, al no poder observarlo, se pigmentaron los consolidantes y trató de medir su penetración, pero no se obtuvo una diferencia medible, por lo que, se decidió utilizar la espectroscopía de emisión de rayos X inducida por partículas (Particle Induced X ray Spectroscopy, PIXE por sus siglas en inglés) para medirlo.

En PIXE, se irradia el material a analizar con un haz de protones, el cual produce la ionización de los átomos presentes en la muestra, provocando la emisión de rayos X característicos de los elementos presentes en el material. El espectro obtenido se conforma por la superposición de las señales K_α , K_β , L_α y L_β de estos elementos y es posible hacer un análisis cuantitativo a partir de las razones de intensidades reales de los picos al utilizar materiales de referencia.

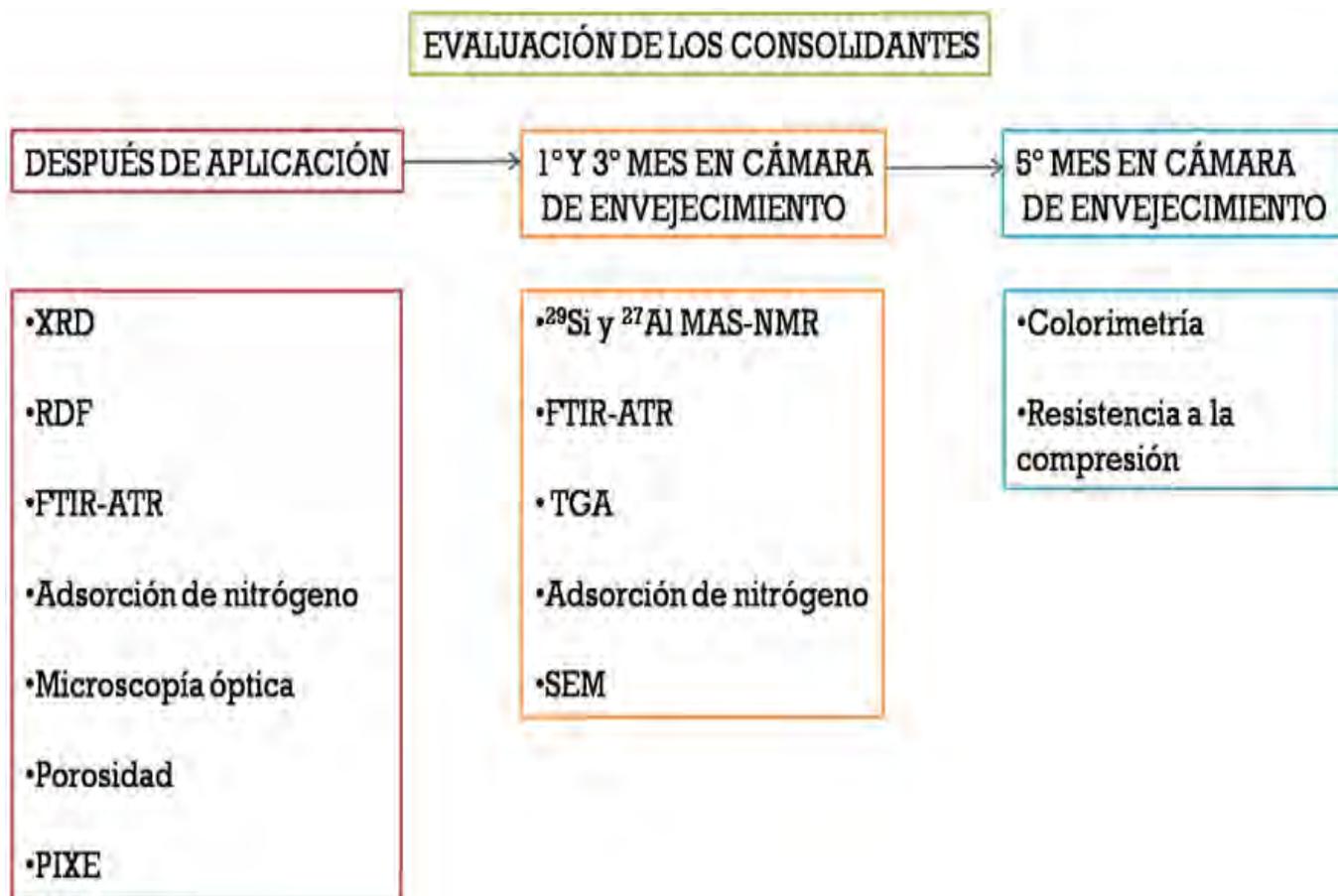


Figura 3.8: Diagrama del procedimiento experimental de la evaluación del consolidante.

Adicionalmente, esta técnica puede utilizarse para determinar la distribución de un elemento de su superficie hacia el interior en este caso, se midieron las razones en intensidades de los elementos Si, Al, y K, además de utilizar como indicador la señal de Sn. Esta técnica tiene una resolución espacial de $0.3 \mu\text{m}$, una profundidad de $5 \mu\text{m}$ y una incertidumbre de 0.1 mg/g , por lo que, es más sensible que EDS y fluorescencia de rayos X (X Ray Fluorescence, XRF por sus siglas en inglés) [15]. Para este experimento se utilizó el acelerador de partículas Pelletron del Instituto de Física de la UNAM con las condiciones del haz de 3 MeV y un diámetro de 1.5 mm y, se realizaron treinta medidas en cada piedra consolidada.

Bibliografía

- [1] G. Wheeler, *Alkoxysilanes and the Consolidation of Stone* (Getty Conservation Institute, United States of America, 2005) p. 37
- [2] K. Jáuregui, *Memoria de los Proyectos de Conservación y Restauración Hechos en la Columna y Escultura de San Cristóbal* (Guadalajara, 2008), p. 61
- [3] Restauradora K. Jáuregui, comunicación personal, (10/01/10)
- [4] L. Torres, presentado en el XX International Materials Research Congress 2011, Cancún, México, 2011 (sin publicar)
- [5] D. Breck, *Zeolite Molecular Sieves: Structure, Chemistry and Use* (Wiley Interscience Publisher, United States of America, 1974) p. 420
- [6] J.M. Teutonico, *A Laboratory Manual for Architectural Conservators* (ICCROM, Rome, 1988) pp. 36-37 y 50-51
- [7] J.M. Teutonico, *A Laboratory Manual for Architectural Conservators* (ICCROM, Rome, 1988) pp. 43-44
- [8] Standard Test Method for Unconfined Compressive Strength of Intact Rock Core Specimens. D2938-95 (ASTM, United States, 2000)
- [9] J.C. Sanz, R. Gallego, *Diccionario del Color* (Akal, Madrid, 2001) pp. 242-243
- [10] J. Méndez, *J. Sol-Gel Sci. Techn.*, **38**, 159 (2006)
- [11] J. Ocotlán, *J. Sol-Gel Sci. Techn.*, **39**, 235 (2006)
- [12] Y. Ma, M. Kanezashi, T. Tsuru, *J. Sol-Gel Sci. Techn.*, **53**, 93 (2010)
- [13] E. Minor-Pérez, R. Mendoza-Serna, J. Méndez-Vivar, R.C. Pless, D. Quintana Zavala, R. Torres-Robles, *J. Porous Mat.* **13**, 13 (2006)
- [14] P. Bosch, V.H. Lara, *Difracción y Fluorescencia de Rayos X* (Editorial Terracota, México, 2010) pp. 47-49
- [15] J.L. Ruvalcaba Sil, en *La Ciencia y el Arte, Ciencias Experimentales y Conservación del Patrimonio Histórico* editado por M. del Egido, T. Calderón (Instituto del Patrimonio Histórico Español, Madrid, 2007) pp. 151-172

Capítulo 4

Evolución química de la toba volcánica

*”No es que las piedras sean mudas;
sólo guardan silencio.”
Humberto Ak’abal*

El conocimiento del material a intervenir es necesario para establecer el mejor método de tratamiento de acuerdo con su naturaleza, por esto, se realizaron estudios desde el nivel estructural hasta el macroscópico con el fin de conocer la estructura química de la toba y plantear su proceso de alteración, de manera que a partir de estos resultados se puede proponer el consolidante adecuado para este material.

Durante el capítulo se maneja la siguiente nomenclatura para las muestras: Piedra Nueva Blanca (PNB), Piedra Deteriorada Blanca (PDB), Piedra Nueva Amarilla (PNA), Piedra Deteriorada Amarilla (PDA).

4.1 Estructura

4.1.1 Difracción de rayos X mediante el método de polvos (XRD)

En todas las muestras de piedras nuevas y deterioradas de ambos colores se identificaron dos fases: sanidina ($K_{0.65}Na_{0.35}AlSi_3O_8$, tarjeta JCPDS 01-083-1657) que es un feldespató mineral alcalino y tridimita baja (SiO_2 , tarjeta JCPDS 00-042-1401), sus estructuras se presentan en las figuras 4.1 y 4.2. Estos compuestos se encuentran generalmente presentes en piedras volcánicas, además, se observa la contribución de material amorfo entre los ángulos $6-27^\circ 2\theta$ en los difractogramas (ver figuras 4.3 y 4.4).

La tridimita (α) baja es un polimorfo de SiO_2 con una mayor simetría y estructura más abierta que el cuarzo. Estos polimorfos están relacionados entre sí por transformaciones reconstructivas. Es abundante en ciertas rocas volcánicas silíceas como la riolita, la obsidiana y la andesita, generalmente aparece asociada a la sanidina y a la cristobalita. La temperatura de inversión varía ampliamente, dependiendo principalmente de la magnitud y dirección del cambio de temperatura, y es la forma estable del SiO_2 a temperaturas comprendidas entre 870-1470 °C a presión atmosférica [1],[2].

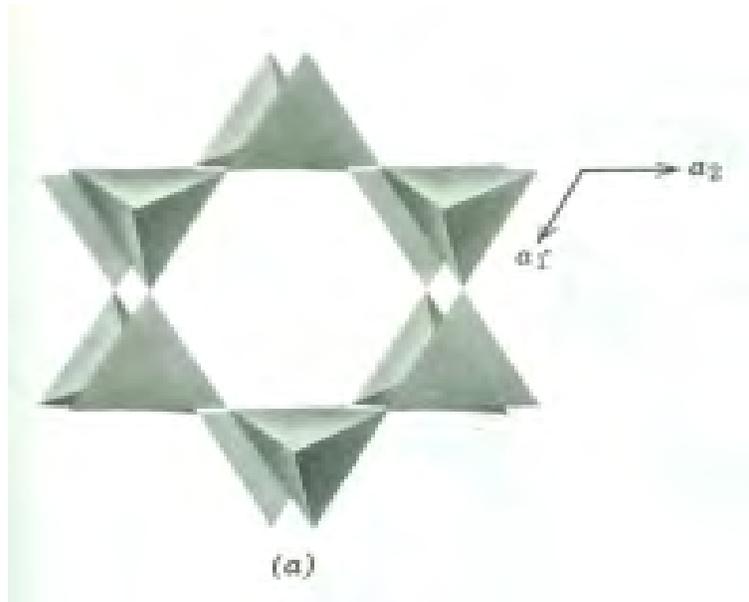


Figura 4.1: Estructura de la tridimita alta proyectada sobre (0001) [1].

En la sanidina con simetría monoclinica los iones de aluminio y silicio están distribuidos aleatoriamente entre las dos posiciones tetraédricas cristalográficamente distintas. Los iones de sodio o potasio se encuentran enlazados a los nueve oxígenos más próximos en grandes intersticios y ocupan posiciones especiales sobre los planos de simetría perpendiculares al eje b. La estructura tetraédrica Si-Al consta de anillos de tetraedros con cuatro miembros ligados en cadenas, paralelos al eje a. El diseño en bloque rectangular de estas cadenas, impartido por los anillos de cuatro miembros es causa de exfoliación en ángulo recto y del hábito pseudotetragonal característico del feldespato [3].

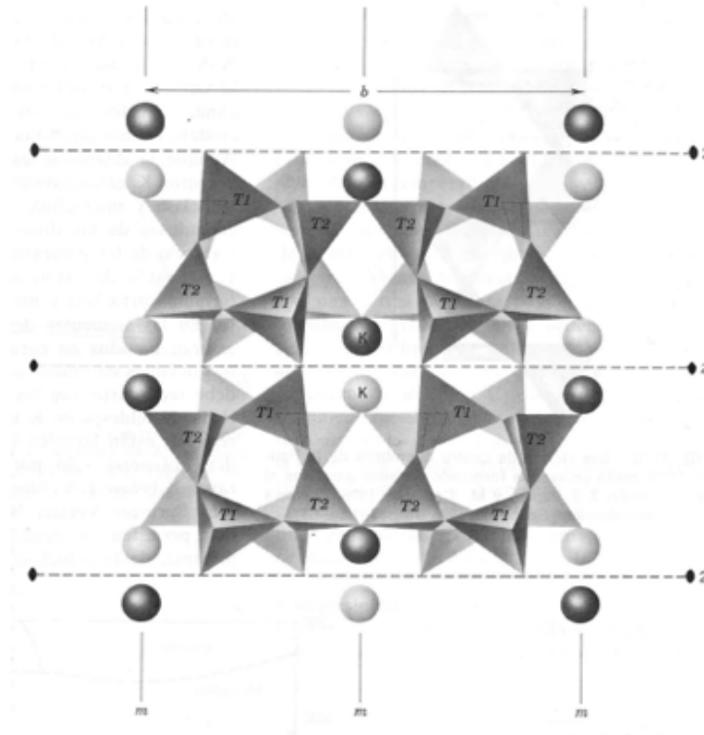


Figura 4.2: Estructura de la sanidina, proyectada sobre $(\bar{2}01)$, se muestran los planos de simetría (m) y ejes de rotación binaria (2). También están presentes otros elementos de simetría, como planos de deslizamiento y ejes binarios helicoidales, pero su localización no se muestra [3]

En las tobas nuevas, se observa una contribución de material amorfo a pesar de ser rocas recién extraídas, por lo que podemos inferir que tienen una calidad menor que las rocas originales con las que se construyó el templo. La toba deteriorada blanca posee una menor cantidad de material no cristalino.

En el caso de la piedra deteriorada amarilla se determinó una tercera fase: un aluminosilicato de potasio hidratado ($K_{10.32}(Si_{21.7}Al_{10.3}O_{64}) \cdot (H_2O)_{24.32}$, tarjeta JCPDS 01-086-1110) la cual, corresponde a la zeolita filipsita [11], esta fase, es producto de un proceso lento de alteración hidrotermal en el cual el vidrio inestable, reacciona con moléculas de agua a baja temperatura y pH alto [5],[6].

En los difractogramas se observa un desfase de décimas de grado hacia valores más altos, con respecto a la tarjeta de referencia de la sanidina en los picos de difracción en 25.7 , 41.3 y 50.8 $^{\circ}2\theta$, esto indica que la celda cristalina en la muestra posee dimensiones menores a las de las tarjetas JCPDS, de lo cual se infiere que hay una segregación de iones de Na^+ en la estructura por el proceso de enfriamiento de la roca, que modifica la estructura cristalina (ver figuras 4.3 y 4.4) [3].

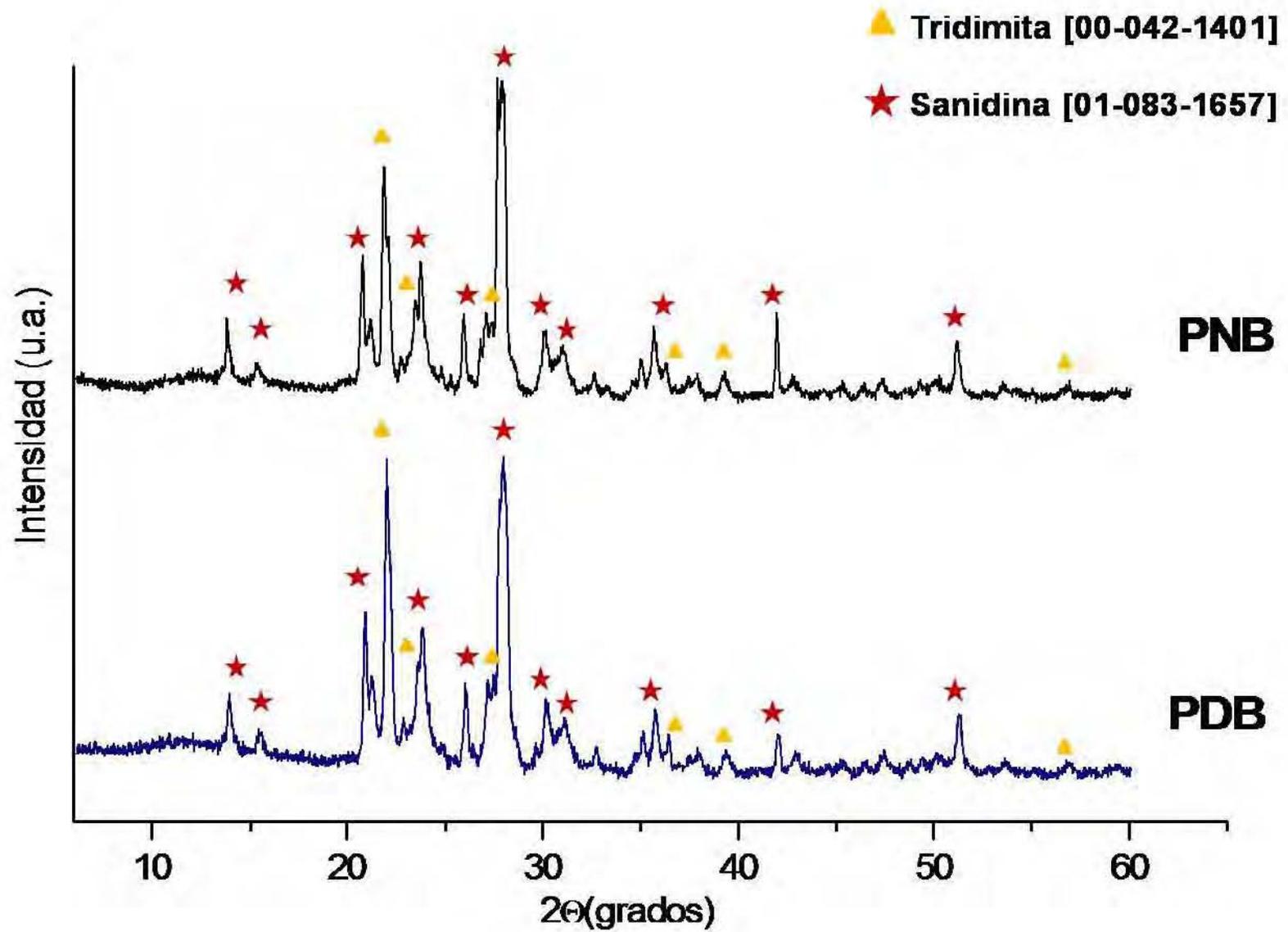


Figura 4.3: Difractograma de rayos X de las piedra nueva blanca (PNB) y de la piedra deteriorada blanca (PDB), se compara con las tarjetas de referencia.

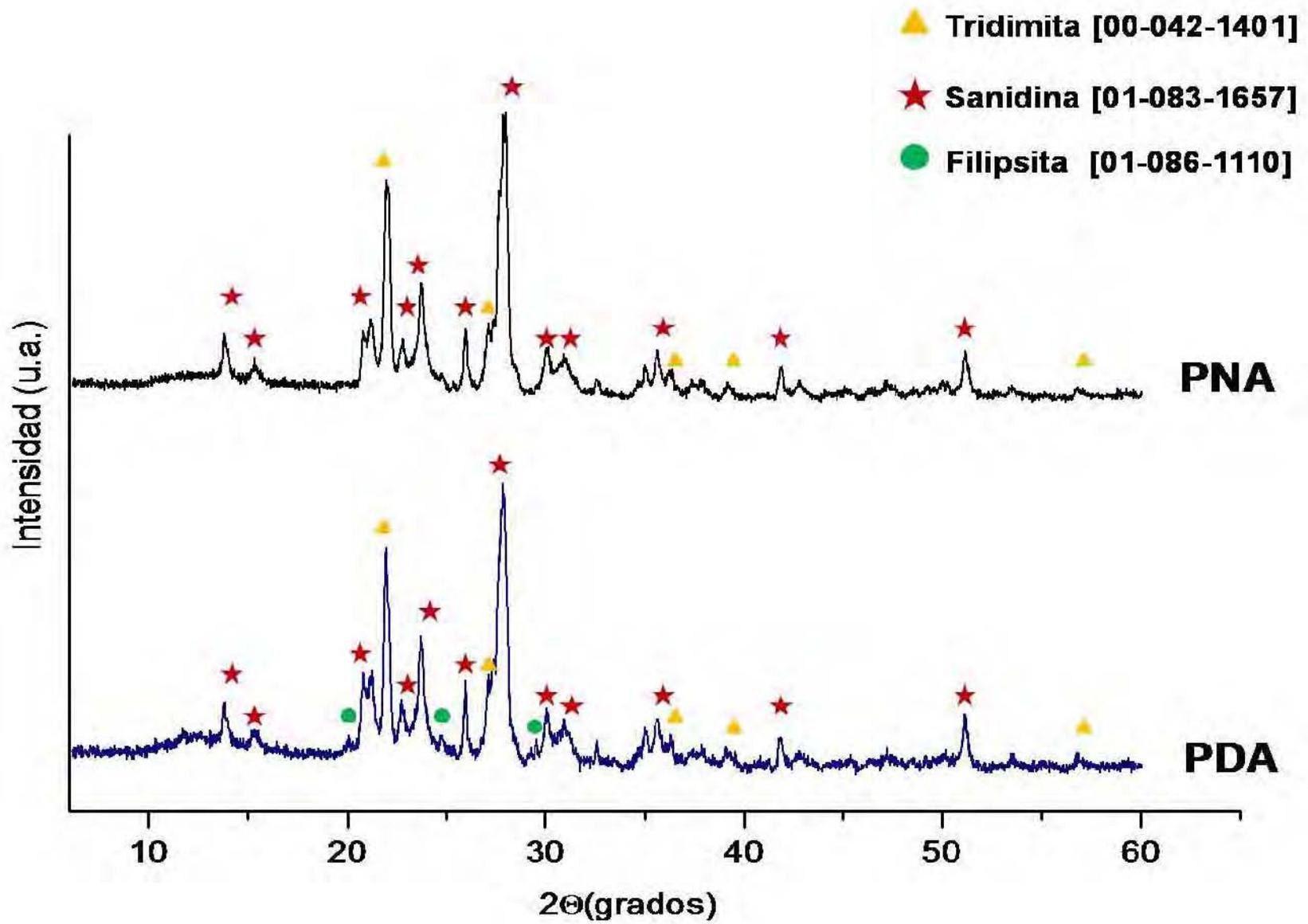


Figura 4.4: Difractograma de rayos X de las piedra nueva amarilla (PNA) y de la piedra deteriorada amarilla (PDA), se compara con las tarjetas de referencia.

Las intensidades de los picos de los patrones de difracción, no se reproducen en las muestras, debido a una orientación preferencial propia de la naturaleza de la muestra. Por esta característica, no se realizó un análisis para cuantificar el porcentaje de cada fase. Esta orientación se comprobó al mezclar la muestra con óxido de silicio amorfo para disminuirla y con agua para propiciarla (ver figura 4.5).

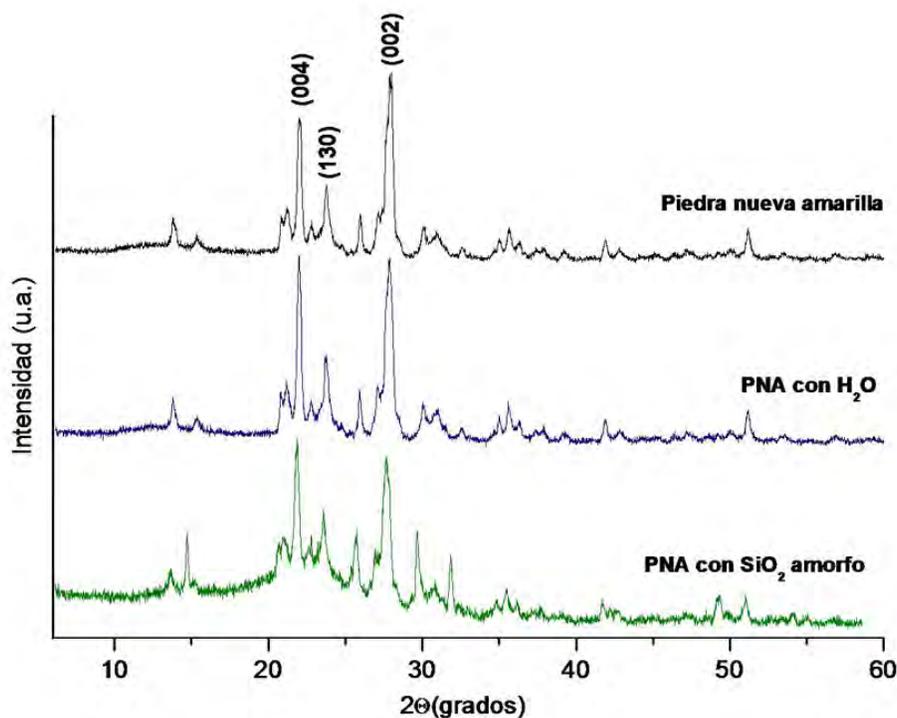


Figura 4.5: Difractogramas de rayos X de la piedra nueva amarilla (PNA), de la mezcla de PNA con dióxido de silicio amorfo y de la PNA hidratada.

A partir de los resultados obtenidos por esta técnica, se observó que la roca amarilla tiene en su composición otra fase cristalina producto de un proceso de alteración y que el deterioro de exfoliación observado en la fachada del Templo es una característica de la estructura cristalina laminar del feldespato que componen la roca, probablemente propiciada por factores externos.

4.1.2 Resonancia magnética nuclear con giro al ángulo mágico de los núcleos ^{29}Si y ^{27}Al (MAS-NMR)

Por su naturaleza, los silicatos minerales tienen átomos de silicio con diferentes ambientes químicos y unidades estructurales. Los desplazamientos químicos de los tectosilicatos se encuentran entre -83 y -114 ppm [7].

Los espectros de ^{29}Si MAS-NMR presentan una señal ancha en -99 ppm y en aproximadamente -111 ppm, para todas las muestras (ver figura 4.6). La señal ancha se debe a la superposición de señales causada por las interacciones dipolares entre los espines nucleares y la anisotropía de los desplazamientos químicos de ^{29}Si [5].

En estado sólido, los valores de desplazamiento se determinan por el tipo de condensación del tetraedro de Si-O, el ensanchamiento de las bandas puede ser reflejo de la estructura irregular de las capas y de las esferas de coordinación alrededor de los átomos de silicio causados por la introducción de aluminios en la red del silicato, este efecto es un fenómeno que está presente en los espectros de los tectoaluminosilicatos con una distribución irregular de Si/Al [9].

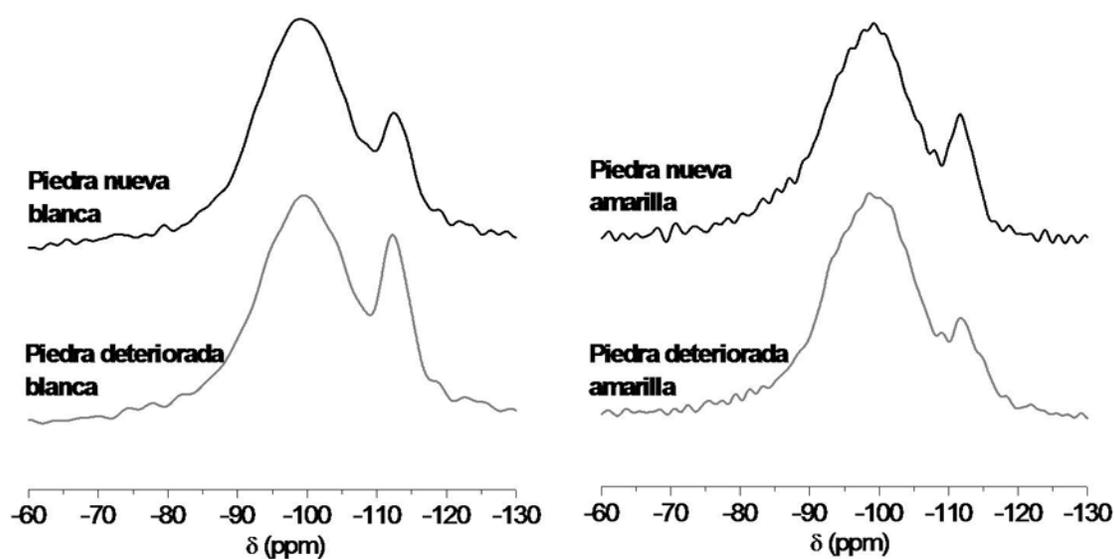


Figura 4.6: Espectros de ^{29}Si MAS-NMR a) piedra blanca, b) piedra amarilla.

Mediante un proceso de ajuste de curvas (deconvolución del espectro) es posible identificar las unidades $\text{Q}^4(\text{nAl})$ del aluminosilicato debido a que, el desplazamiento químico, está influenciado principalmente por el número de coordinación del Si y por el cambio de los elementos en la primera esfera de coordinación [9].

A partir de la deconvolución de los espectros de ^{29}Si (ver anexo C), se realizó la asignación de las señales (ver tabla 4.1) identificando cuatro sitios Q^4 pertenecientes a la sanidina incluidos dentro de la señal ancha de -99 ppm [8,10,11].

La segunda señal se asignó a la red de SiO_2 , específicamente al polimorfo en fase ortorrómbica ($T=165.5\text{ }^\circ\text{C}$) de la tridimita [12]. Es necesario considerar que los minerales naturales tienen composiciones variables y contienen impurezas, por lo que los valores de los desplazamientos pueden cambiar un poco con respecto a las referencias.

Tabla 4.1: Desplazamientos químicos δ (ppm) obtenidos en los espectros de ^{29}Si a partir del proceso de deconvolución. (*) Señal correspondiente al silanol.

Muestra	Desplazamientos químicos δ (ppm) para Q^4 (nAl)				
	Si (4Al)	Si (3Al)	Si (2Al)	Si (1Al)	Si (0Al)
PNB	-	-	-94.5 ^[8-11]	-100.5 ^[8-11]	-112.4 ^[12]
PDB	-	-	-95.9 ^[8-11]	-101.1 ^[8-11]	-112.9 ^[12]
PNA	-84.1 ^[8,9]	-90.0 ^[9]	-95.8 ^[8-11]	-100.3 ^[8-11]	-105.2 ^[9]
PDA	-	-	-94.4 ^[8-11]	-99.8 ^[8-11]	-109.1 ^[9,11]
				-104.4 ^{*[13,14]}	-112.1 ^[12]
					-115.0 ^[12]

Las señales de los espectros de ^{29}Si de las piedras blancas son más simétricas que los espectros de las piedras amarillas, y al realizar la deconvolución se obtuvieron menos sitios, indicando que existe un mayor grado de ordenamiento en la red del tectoaluminosilicato.

En el espectro de la piedra nueva amarilla se identificó una señal de Q^4 con Si(0 Al) asignado a la sanidina [5], indicando que hay una diferencia estructural con la piedra blanca en la cual la sanidina no posee este tipo de unidades de silicio, esto sólo es observable por esta técnica puesto que el Si y el Al ocupan los mismos sitios cristalográficos.

En la piedra deteriorada amarilla hay una señal en -104.4 ppm que se asignó a unidades de silanol enlazadas con otros tres Si estas unidades de Si unidos a grupos hidroxilo sugieren el deterioro de la piedra por procesos hidrotermales [13], [14].

En el espectro de ^{27}Al (ver figura 4.7) de la piedra blanca se observa una pequeña señal en 2.4 ppm que corresponde a aluminio en sitios octaédricos y una segunda señal en 56.6 ppm que corresponde a aluminios en un ambiente tetraédrico rodeado de unidades Q^4 de silicio [6]. En la piedra deteriorada blanca no se observa la señal de Al (VI).

En el espectro de ^{27}Al de la piedra nueva amarilla hay una señal en 56.8 ppm que se asignó a los Al (IV) en la red del tectosilicato y en la piedra deteriorada se observa una pequeña señal en 3.1 ppm que corresponde a Al (VI) que se asume se debe a la presencia de aguas de coordinación en la estructura, esto es consistente con la estructura de la filipsita identificada por XRD.

Para comprobar que la señal del aluminio VI se debe a que coordina moléculas de agua, se repitió nuevamente el experimento de MAS-NMR en una muestra de piedra deteriorada amarilla calcinada, en el nuevo espectro la señal del aluminio se eliminó y el pico de Al (IV) se hizo más angosto (ver figura 4.8).

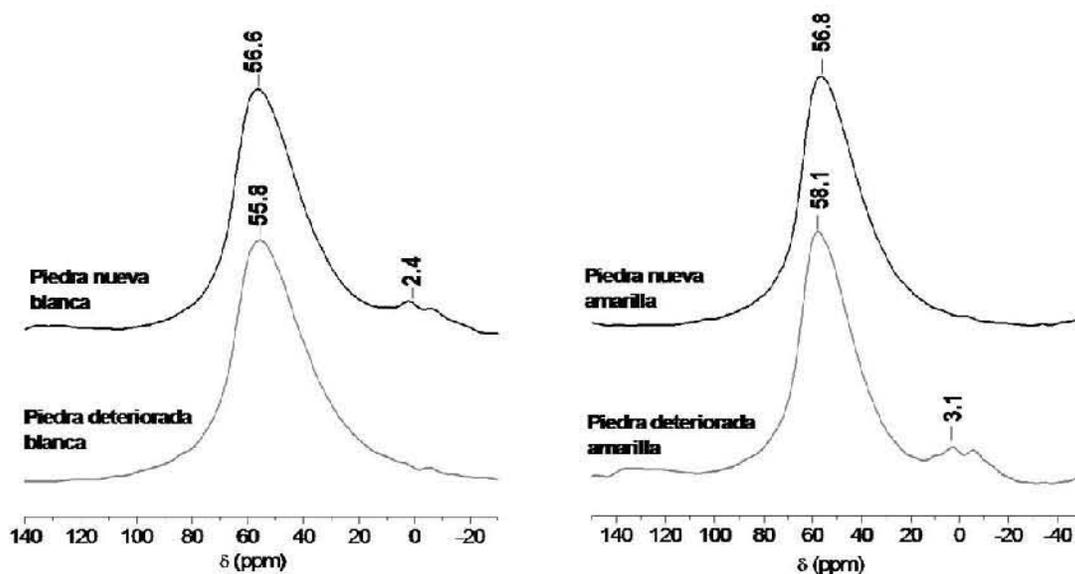


Figura 4.7: Espectros de ^{27}Al NMR-MAS a) piedra blanca, b) piedra amarilla.

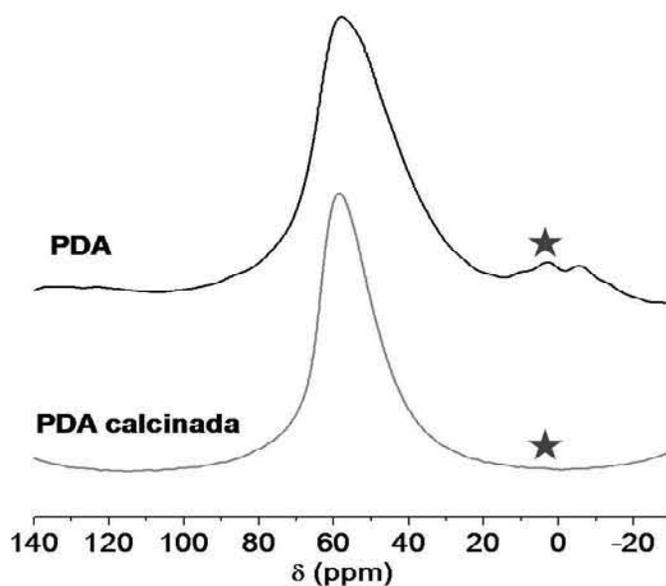


Figura 4.8: Espectros de ^{27}Al MAS-NMR para comprobar que la señal del aluminio VI se debe a moléculas de agua coordinadas, después de haber calcinado la muestra de piedra deteriorada amarilla.

Mediante las relaciones de las intensidades de las señales (ver tabla 4.2) que corresponden al tectoaluminosilicato se pudo inferir que:

- En las piedras nuevas, la blanca tiene más unidades Si Q⁴(1Al) que la amarilla, indicando que es un poco más ordenada la estructura al cumplir con las proporciones de la fórmula química del feldespató.
- Existe una menor cantidad de Si Q⁴(1Al) en la piedra deteriorada blanca que en la nueva indicando un desarreglo en la estructura original.
- En la piedra amarilla nueva hay una mayor cantidad de unidades de Si Q⁴ enriquecidas en aluminio y en la piedra deteriorada hay presencia de aluminios en un ambiente octaédrico y tetraédrico, y además hay una menor proporción de Si(0Al) y presencia de grupos silanol, de manera que estas unidades condensadas de silicio son las que se están hidrolizando.
- Hay una mayor cantidad de Si(0Al) pertenecientes a la tridimita en la piedra nueva blanca que en la piedra nueva amarilla.

Tabla 4.2: Relación de intensidades de los sitios Q⁴ con Si(nAl).

	Si(2Al/0Al)	Si(1Al/0Al)
PNB	1.36	3.38
PDB	1.71	1.88
PNA	0.80	1.17
PDA	1.78	1.12

4.1.3 Espectroscopía infrarroja por reflectancia atenuada (FTIR-ATR)

Los tectoaluminosilicatos poseen una banda principal alrededor de 1000 cm⁻¹ que corresponde al enlace Si/Al-O, mientras que las bandas en la región del infrarrojo medio contienen información de la red formada por los tetraedros (TO₄) de silicio o aluminio [16].

De acuerdo con la posición de la banda principal (ver figuras 4.9 y 4.10) y su hombro al compararlo con Breck [17], la proporción de SiO₂/Al₂O₃ es de 2.8, y coincide con la proporción obtenida en XRD. En los espectros, no se detectan bandas de agua en la red, porque es muy poca la cantidad de esta molécula como se presenta a continuación en los resultados de los análisis termogravimétricos.

La asignación de bandas (ver tabla 4.3) se realizó considerando que la estructura es tridimensional y que es difícil realizar la diferenciación entre los Si y Al en la estructura mediante esta técnica, por lo que se asignaron las bandas correspondientes a los modos de vibración de la estructura general.

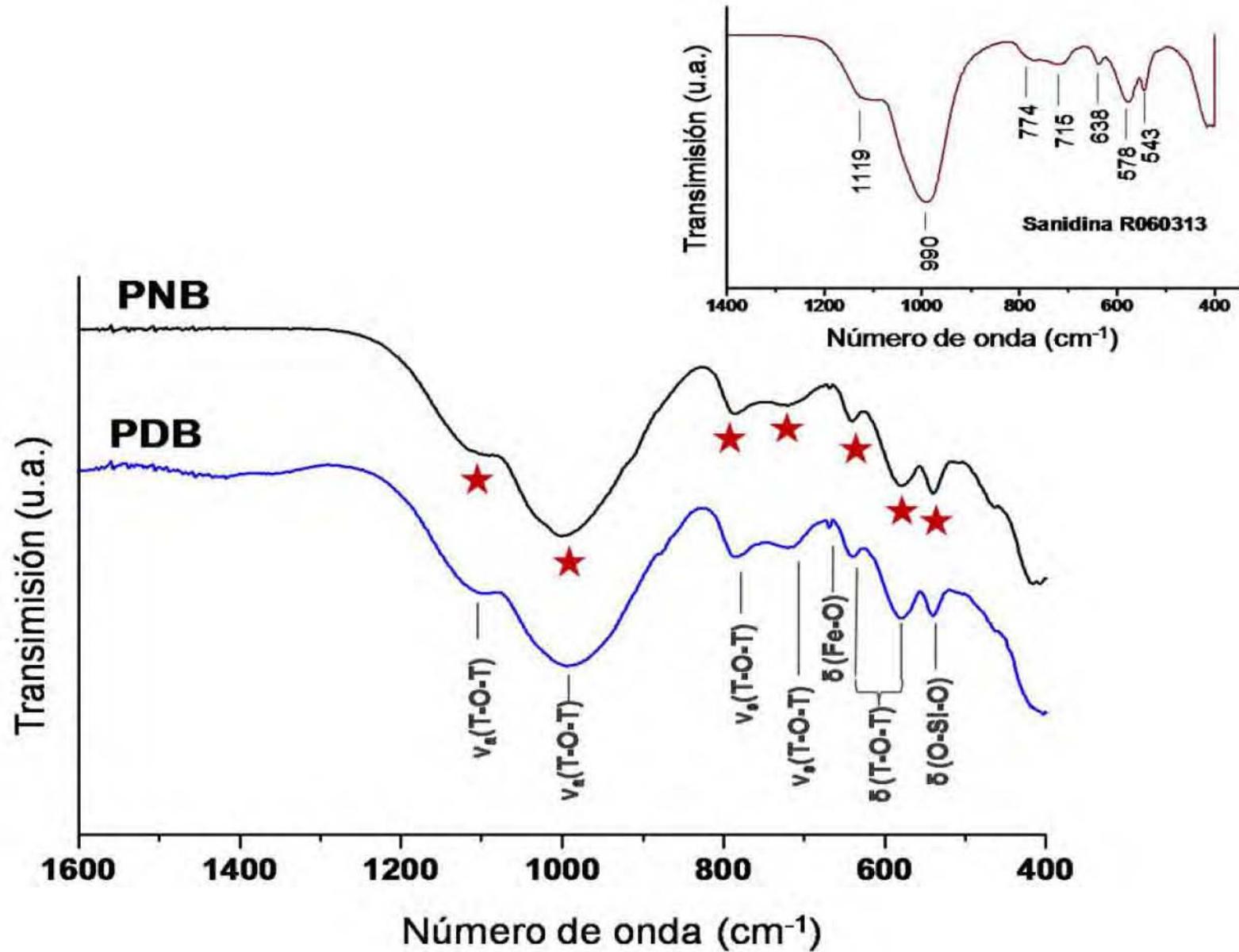


Figura 4.9: Espectros de FTIR-ATR para la piedra blanca. Se señala con estrellas las bandas que coinciden con la referencia del mineral sanidina.

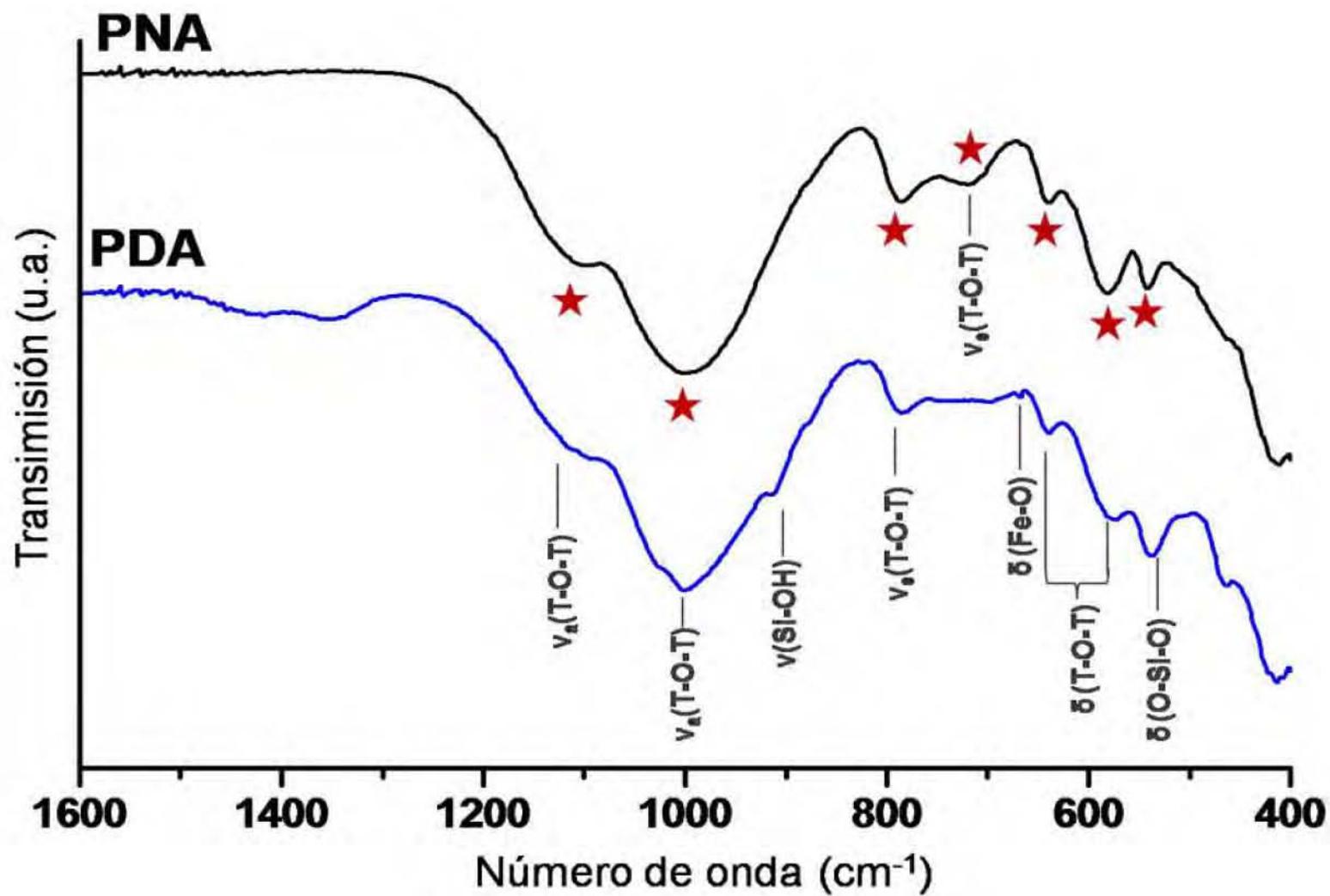


Figura 4.10: Espectros de FTIR-ATR para la piedra amarilla. Se señala con estrellas las bandas que coinciden con la referencia del mineral sanidina.

Tabla 4.3: Asignación de bandas de FTIR. s=fuerte;m=medio;mw=medio débil; w=débil; vw=muy débil; sh=hombro; b=ancho; T=Si o Al.

ASIGNACIÓN	Número de onda (cm^{-1})			
	PNB	PDB	PNA	PDA
Apertura del poro[17]	-	402 sb	-	-
Apertura del poro[17]	416 s	-	414 s	413 s
	464 vwsh	-	-	462 vwsh
Flexión O-Si-O acoplado con elongación K-O[12], [19]	539 m	540 m	540 m	537 m
Flexión O-T-O[19]	578 mb	578 mb	581 mb	574 mwb
Flexión O-T-O[19]	640 w	639 w	639 w	639 w
Flexión fuera del plano Fe-O[20]	668 vw	668 vw	-	668 vw
Elongación sim. TO_4 interno[17]	719 vw	718 vw	718 vw	-
Elongación sim. entre TO_4 [17]	784 w	784 vw	786 w	787 vw
Elongación Si-OH[21]	-	-	-	910 vwsh
Elongación asim. TO_4 interno[17]	1000 sb	994 sb	998 sb	1002 sb
Elongación asim. entre TO_4 [17]	1105 w	1100 w	1104 w	1095 vw

La banda en 668 cm^{-1} está presente en las tobas blancas y la piedra deteriorada amarilla, esta banda no está presente en la referencia de sanidina, por lo que puede tener relación con la distribución del hierro presente en la estructura, como se ha observado en otros minerales [20].

La relación en las intensidades de las bandas de 540 , 578 y 640 cm^{-1} permanece en las muestras PNB, PDB y PNA, mientras que, en la PDA se invierte la relación entre las bandas de 540 y 578 cm^{-1} respecto a las bandas de la sanidina [22]. La banda en 719 cm^{-1} correspondiente a elongaciones del tetraedro interno se encuentra presente en todas las muestras, excepto nuevamente en la piedra deteriorada amarilla; esto indica, que los tetraedros formados por Al y Si se rompieron, formando una mayor proporción de tetraedros de SiO_4 , algunos de los cuales tienen grupos silanol, puesto que se observa una banda pequeña en 910 cm^{-1} asignada a la elongación de Si-OH [21]. Se infiere que la toba amarilla está más degradada que la toba blanca, consistentemente con lo que se observó en los espectros de MAS-NMR.

4.1.4 Análisis termogravimétricos (TGA)

En los termogramas (ver anexo D) se distinguen tres etapas correspondientes a procesos de evaporación de agua, esto se infiere debido a que en los termogramas de los minerales sanidina y tridimita no se registran cambios de peso en un intervalo de $25\text{-}1200 \text{ }^\circ\text{C}$ [23].

La primera etapa corresponde al agua adsorbida, la segunda al agua de cristalización y la tercera a moléculas de agua de coordinadas por el aluminio debido a la alta temperatura registrada para su evaporación (en promedio 500 °C) [17], [18]. Los porcentajes de pérdida de peso y el proceso al que están relacionados se registran en la tabla 4.4.

Tabla 4.4: Resultados de los análisis termogravimétricos en distintos procesos de evaporación de agua.

	Agua adsorbida		Agua de cristalización		Agua de coordinación	
	T (°C)	Pérdida de peso (%)	T(°C)	Pérdida de peso (%)	T(°C)	Pérdida de peso (%)
PNB	90.4	0.2	305.5	0.4	484.4	0.7
PDB	126.9	1.5	386.2	1.3	578.3	1.1
PNA	98.1	0.9	338.1	0.4	551.0	0.5
PDA	130.0	1.3	368.9	0.8	601.0	2.8

El aumento en el intervalo de temperatura en el último proceso de evaporación de agua para la PDA, se debe a la contribución del proceso de deshidroxilación de los grupos silanoles presentes, además de las aguas de coordinación. El hecho de que el aluminio coordine moléculas de agua indica que este elemento de la estructura cristalina puede estar en la superficie, brindando sitios de reacción para el consolidante, al igual que los grupos silanol.

4.2 Morfología

4.2.1 Análisis petrográficos

La petrografía estudia los minerales de las rocas y su textura. Algunos constituyentes de las rocas como el vidrio y los óxidos de hierro son isotrópicos al incidir luz polarizada cruzada sobre ellos, mientras que, los cristales de feldespatos no lo son. Estas características ópticas de los componentes de los materiales ígneos permitieron la identificación y clasificación de las muestras de toba volcánica.

En la figura 4.11 se observan fragmentos de material lítico y fenocristales de feldespato potásico y cuarzo. Hay ciertas zonas devitrificadas (abajo izquierda) y presencia de zeolitas (centro derecha). Los óxidos de hierro en este espécimen crean una piedra muy coloreada, y los productos rojizos de la oxidación del hierro sobresalen de la matriz clara del vidrio.

En la figura 4.12 se observa una toba riolítica soldada en la que las esquirlas de vidrio (*glass shards*) se encuentran fundidos formando figuras de remolinos. Hay trozos de cristales de feldespato y cuarzo. En la piedra nueva se observan óxidos de hierro rojos mientras que en la piedra deteriorada además se encuentra un poco de magnetita negra.

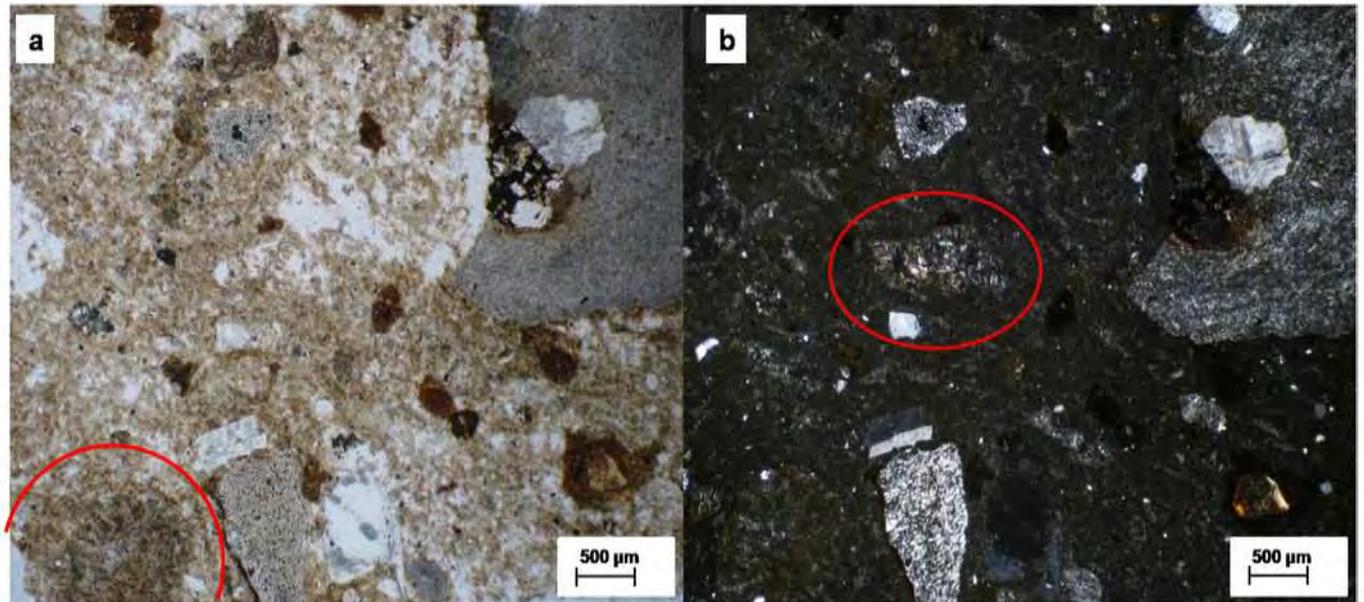


Figura 4.11: Sección delgada de la piedra deteriorada amarilla. a) Luz polarizada b) Luz polarizada cruzada.

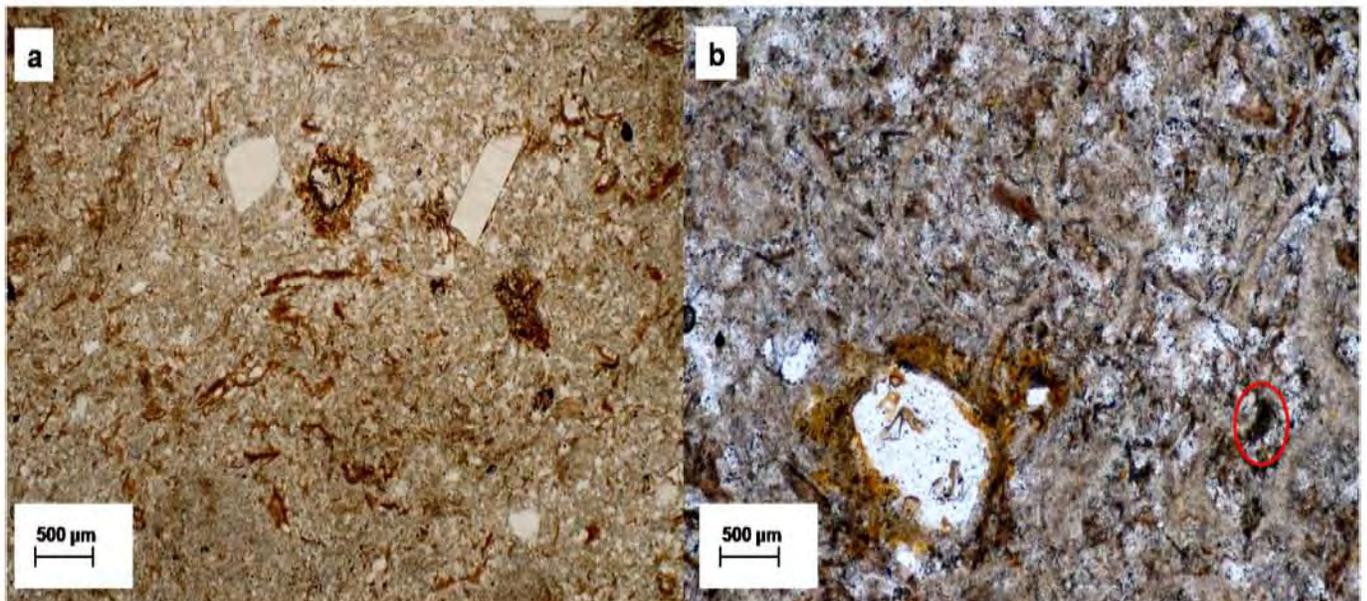


Figura 4.12: Sección delgada con luz polarizada. a) Piedra nueva blanca b) Piedra deteriorada blanca.

En la piedra amarilla se observa (ver figura 4.13) una gran cantidad de feldespatos (como ya se había determinado en la sección de caracterización estructural) como fenocristales y microlitas de feldespatos potásicos. En la piedra deteriorada, son más evidentes los óxidos de hierro rojos debido a procesos de oxidación y a procesos de hidratación de la roca, lo que provoca la disolución de la matriz de SiO_2 causando una migración del hierro.

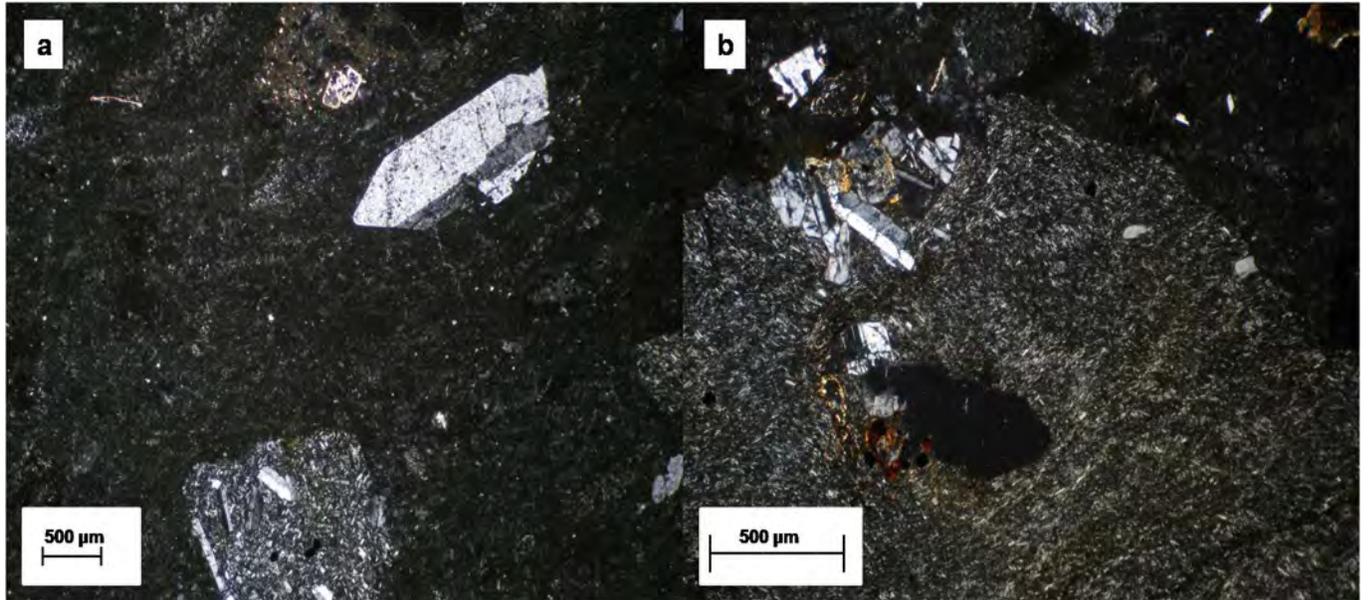


Figura 4.13: Sección delgada con luz polarizada cruzada. a) Piedra nueva amarilla b) Piedra deteriorada amarilla.

Mediante esta técnica se determinó que la clasificación de la piedra amarilla es una toba cristalina, mientras que la piedra blanca, es una toba soldada riolítica o ignimbrita [26].

4.2.2 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

El deterioro de las piedras se acompaña de una disgregación del material. Este comportamiento se confirma en las figuras 4.14 y 4.15 en donde se compara la piedra nueva con la deteriorada. Se observa un mayor deterioro en la piedra amarilla, como se verá en las mediciones de porosidad (ver figura 4.17).

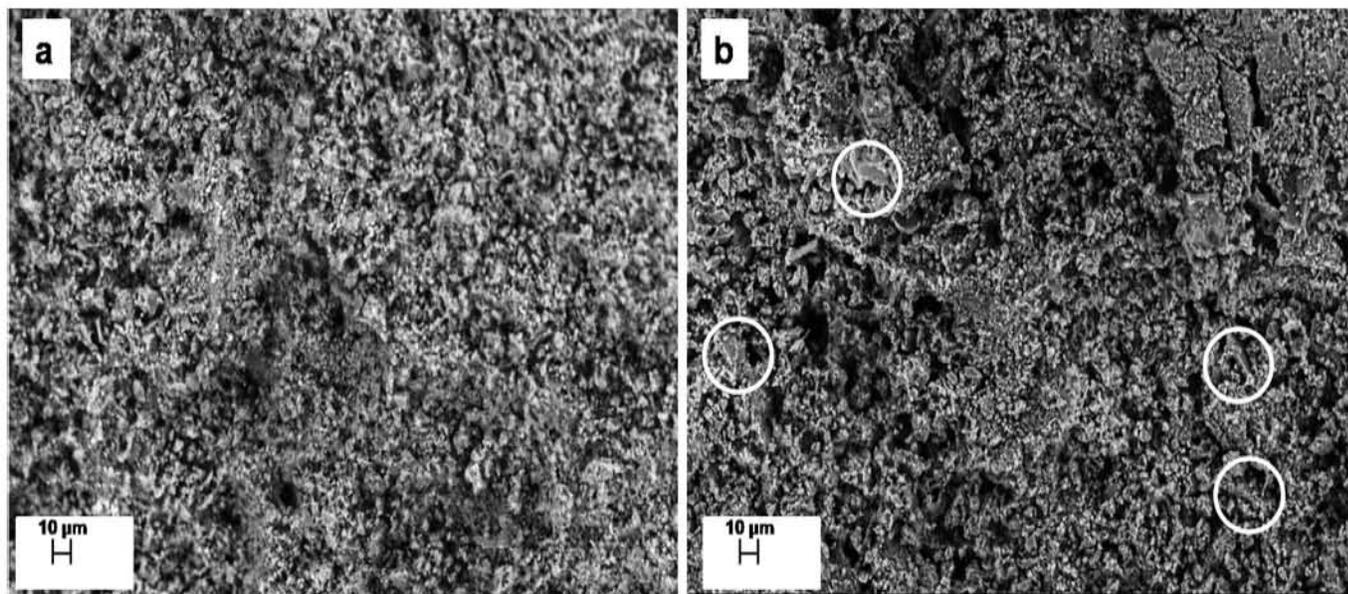


Figura 4.14: Micrografías de a) Piedra nueva blanca y b) Piedra deteriorada blanca. En círculos se señalan las partículas que corresponden a los cristales de sanidina.

En las micrografías, es posible apreciar los cristales de sanidina entre la matriz de tridimita [27]. Al disgregarse la matriz los cristales están más expuestos quedando en la superficie (ver figura 4.16), esta disgregación del material además al permitir la absorción de agua por el cambio en la morfología del material favorece la coordinación de las moléculas de agua a los aluminios [28].

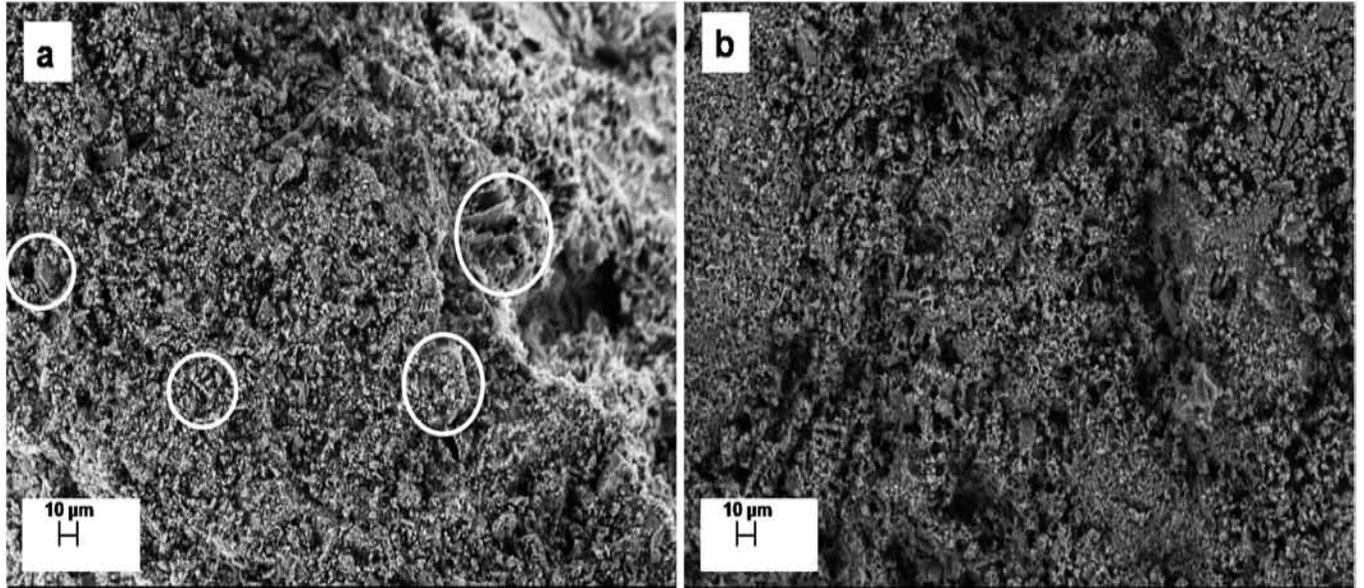


Figura 4.15: Micrografías de a) Piedra nueva amarilla y b) Piedra deteriorada amarilla. En círculos se señalan las partículas que corresponden a los cristales de sanidina.

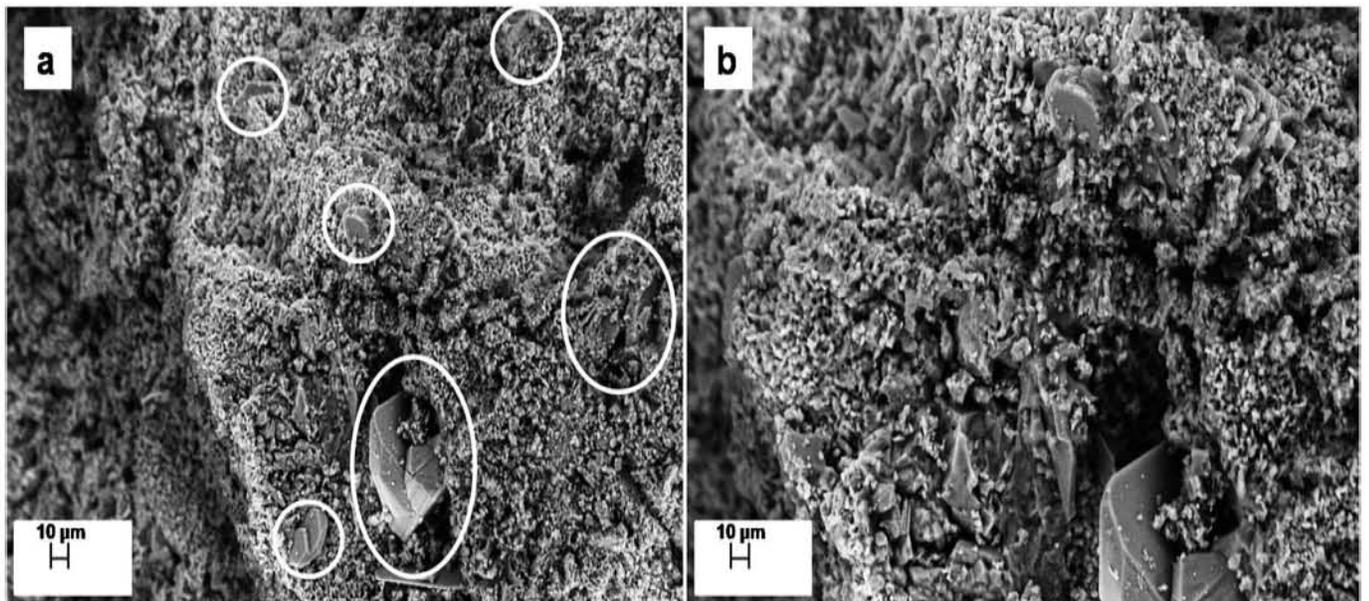


Figura 4.16: a) Micrografía de la piedra deteriorada blanca donde se observan los cristales de sanidina expuestos en superficie 1.00K X b) La misma zona magnificada 2.00K X

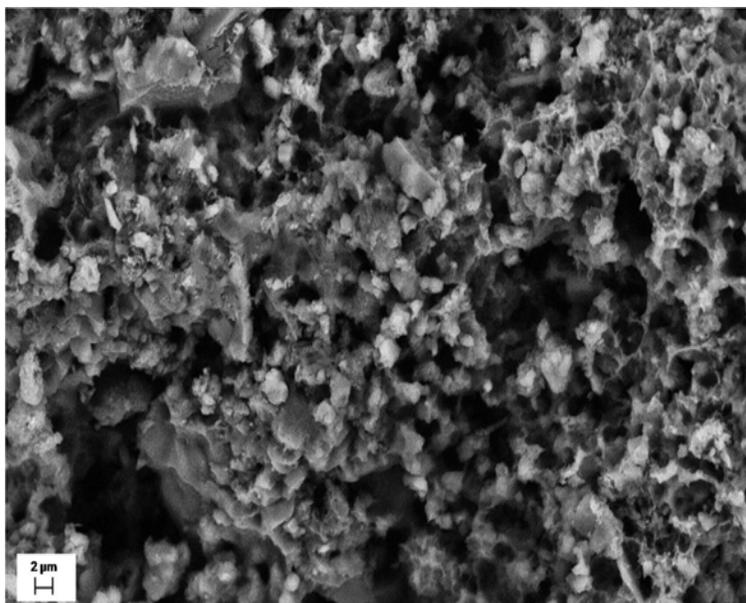


Figura 4.17: Micrografías de la piedra deteriorada amarilla donde se observa la micro porosidad del material.

4.2.3 Caracterización textural mediante adsorción de nitrógeno

En las imágenes de microscopía electrónica, se observó que la sanidina forma placas dentro del material; estas partículas con forma de placas crean poros de tipo rendija [29], por lo que en las isothermas de adsorción se observa una histéresis tipo H3 (ver figura 4.18).

La histéresis comienza por encima de $p/p_0=0.4$, dicho comportamiento se atribuye a materiales mesoporosos cuyo proceso de adsorción es por multicapas. Este tipo de histéresis es consistente con la presencia de poros con diámetros en el intervalo de 2 a 50 nm (ver tabla 4.5) [30].

Tabla 4.5: Resultados análisis BET y BJH.

	Área específica _{BET} (m ² /g)	Radio de poro promedio _{BJH} (nm)
PNB	5.77	2.00
PDB	1.09	4.82
PNA	4.93	3.76
PDA	3.43	21.28

El área específica en las piedras nuevas fue mayor a las deterioradas, contrario a lo esperado. Esto se atribuye al hecho de que el nitrógeno se adsorbió ligeramente y no penetró completamente la superficie, por lo que se puede considerar que la medida obtenida refleja principalmente a la superficie externa [31].

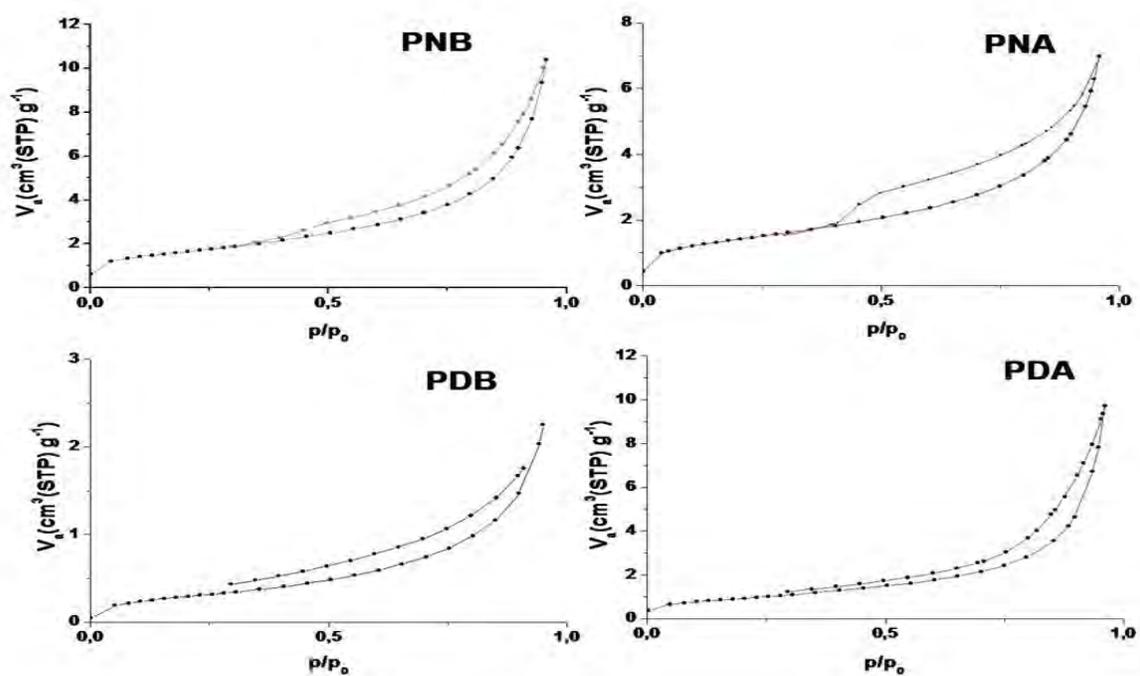


Figura 4.18: Isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno a 77K.

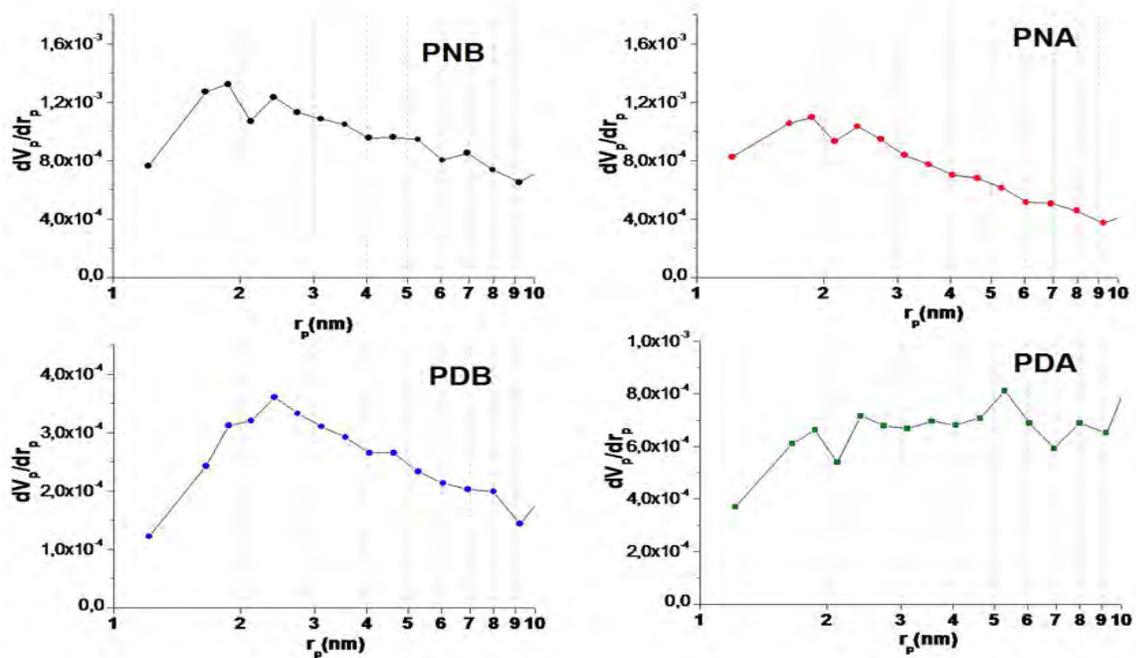


Figura 4.19: Distribución del tamaño de poro obtenido mediante el método BJH.

En la piedra deteriorada existe pérdida del material en la superficie, por lo que hay un área específica menor a la piedra nueva. En las piedras nuevas existen partículas de menor tamaño de SiO_2 y de acuerdo con los estudios presentados por Hodson [32] en la sanidina el área superficial aumenta al disminuir el tamaño de grano.

Los resultados anteriores, son consistentes con el hecho de que se observó el comportamiento del mecanismo de fisiorción relacionado con las partículas de sanidina que son de un tamaño mayor a las partículas de la matriz de vidrio.

En las piedras deterioradas, el tamaño del poro es mayor y estas medidas coinciden con la porosidad medida volumétricamente (ver figura 4.19). Se observa que la piedra nueva tiene inicialmente el mismo radio de poro, sin embargo la piedra deteriorada amarilla tiene un radio cinco veces mayor que la piedra nueva.

4.3 Propiedades macroscópicas

Las probetas de toba nueva blanca tienen una densidad de aproximadamente 1.8 g/cm^3 , mientras que las deterioradas disminuyen su densidad aproximadamente diez por ciento (ver tabla 4.6).

La toba amarilla deteriorada tiene un valor mayor de densidad en comparación con la toba nueva, se infiere que esto puede deberse a que las cargas y material litológico son mayores en esta piedra en comparación con la nueva.

Tabla 4.6: Densidad promedio, porosidad y velocidad de absorción de agua.

	Densidad (g/cm^3)	Porosidad (%)	Vel. abs. (cm/min)
PNB	1.8	10.5	0.07
PDB	1.5	33.7	0.80
PNA	1.5	27.4	0.05
PDA	1.6	55.4	0.10

El porcentaje de porosidad aumentó en las tobas deterioradas. Inicialmente, el porcentaje de porosidad fue mayor en la piedra nueva amarilla que en la piedra nueva blanca, lo que coincide con un valor mayor en la densidad de la piedra blanca en comparación con la amarilla.

La piedra deteriorada amarilla, tiene un mayor porcentaje de porosidad con respecto a la piedra deteriorada blanca, sin embargo, la piedra blanca absorbe agua a mayor velocidad; esto puede deberse a que los poros se encuentran interconectados más eficazmente, facilitando el transporte de agua. Los resultados anteriores coinciden con el análisis termogravimétrico, en el que se observó que hay una mayor cantidad de agua en las piedras deterioradas que en las frescas.

Es importante notar que la piedra amarilla absorbe lentamente agua lo que es benéfico para la estructura del templo, considerando que este tipo de piedra se encuentra en la parte inferior del edificio y en contacto con el subsuelo.

4.3.1 Resistencia a la compresión

Los resultados del esfuerzo soportado se analizaron con la estadística de Weibull debido a que los materiales naturales no son homogéneos y tienen diferentes cantidades, tamaños y tipos de cargas en la matriz (ver figura 4.20). El módulo de Weibull es una medida de la variabilidad de la resistencia del material [33].

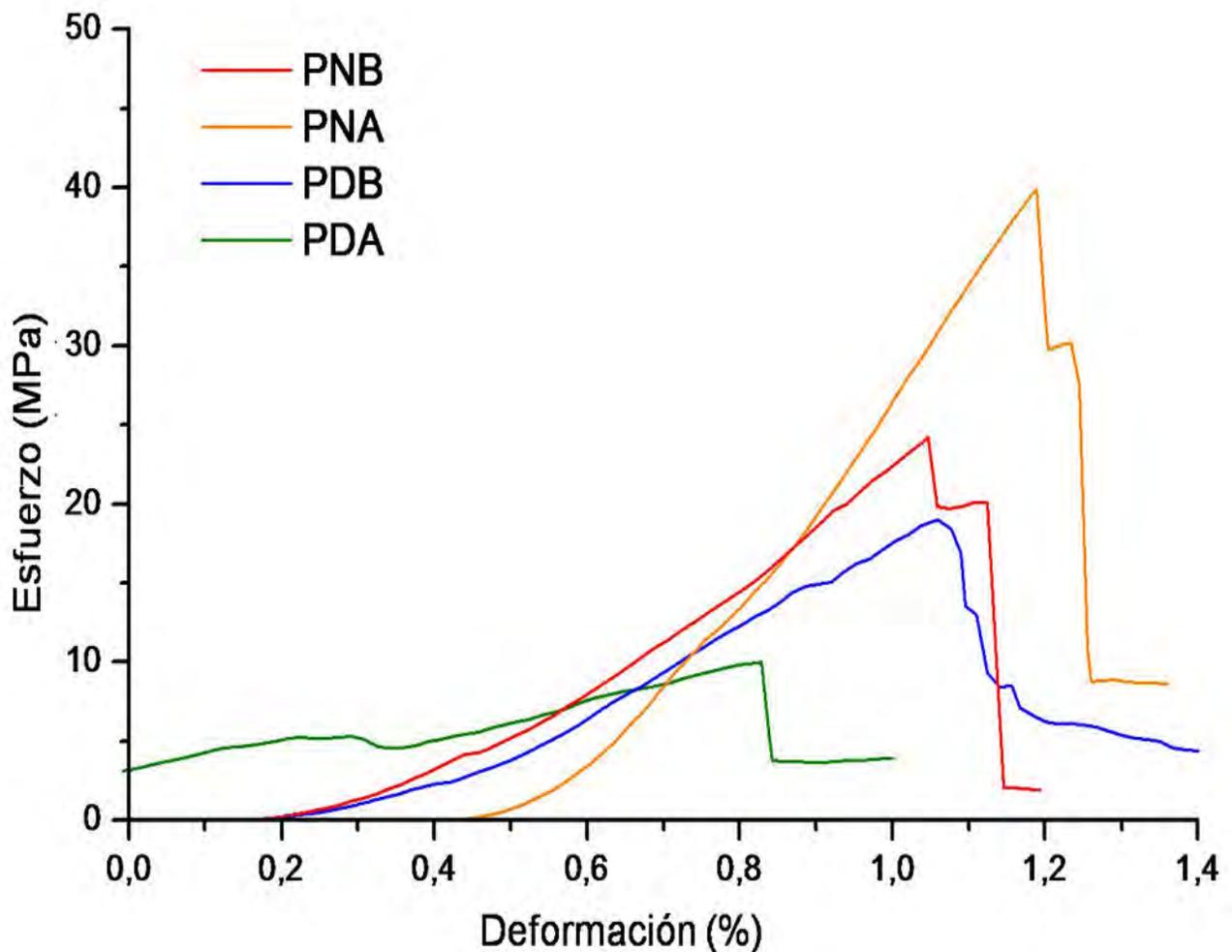


Figura 4.20: Gráficas de esfuerzo vs deformación para las piedras nuevas y las piedras deterioradas.

El módulo de Weibull para las piedras nuevas fue de 1.4, mientras que para las piedras deterioradas fue de 4.85. Esto indica que el material deteriorado tiene una mayor resistencia que las piedras nuevas, por lo que las piedras originales resultaron de mejor calidad que las piedras recién extraídas. Esto se explica por la sobreexplotación de la cantera de origen y el deterioro causado por el proceso de extracción.

4.3.2 Análisis colorimétrico

El color en las piedras es una referencia cuantitativa para medir el grado de deterioro y para comparación con las piedras después de la aplicación del consolidante.

En el caso de la evaluación del deterioro de la piedra, el valor de luminosidad, es mayor en la piedra nueva amarilla en comparación con la piedra deteriorada del mismo color; esto es lo que se esperaba debido a la pátina que se forma en las piedras al estar expuestas a un medio ambiente con presencia de contaminantes. Sin embargo, la piedra nueva amarilla y la piedra deteriorada amarilla tienen valores muy cercanos lo cual es imperceptible para el ojo humano (ver tabla 4.7) [8].

La piedra amarilla tiene una tendencia mayor hacia los componentes rojos y amarillos, mientras que la piedra blanca, tiene un mayor componente verde (ver figura 4.21). El cambio más drástico en el color, se observó en la piedra deteriorada blanca que aumenta significativamente sus componentes rojo y amarillo siendo similar a la piedra nueva amarilla, mientras que, la deteriorada amarilla cambió poco en comparación con la nueva.

Tabla 4.7: Diferencias de color entre las muestras deterioradas y las nuevas

	ΔL^*	Δa^*	Δb^*
Piedras blancas	3.0	0.6	8.7
Piedras amarillas	-2.2	2.5	2.7

El valor calculado del tono (h) es muy cercano para todas las muestras de piedra excepto para la piedra nueva blanca, debido a la contribución del componente verde (ver tabla 4.8). Las piedras deterioradas presentaron mayor saturación que las nuevas, registrándose mayor cambio para la piedra blanca cuyo valor es muy cercano al de la piedra nueva amarilla.

Tabla 4.8: Datos de tono y saturación para todas las muestras.

	h (tono)	C* (saturación)
PNB	0.7	4.5
PDB	1.2	12.3
PNA	1.2	12.7
PDA	1.1	16.1

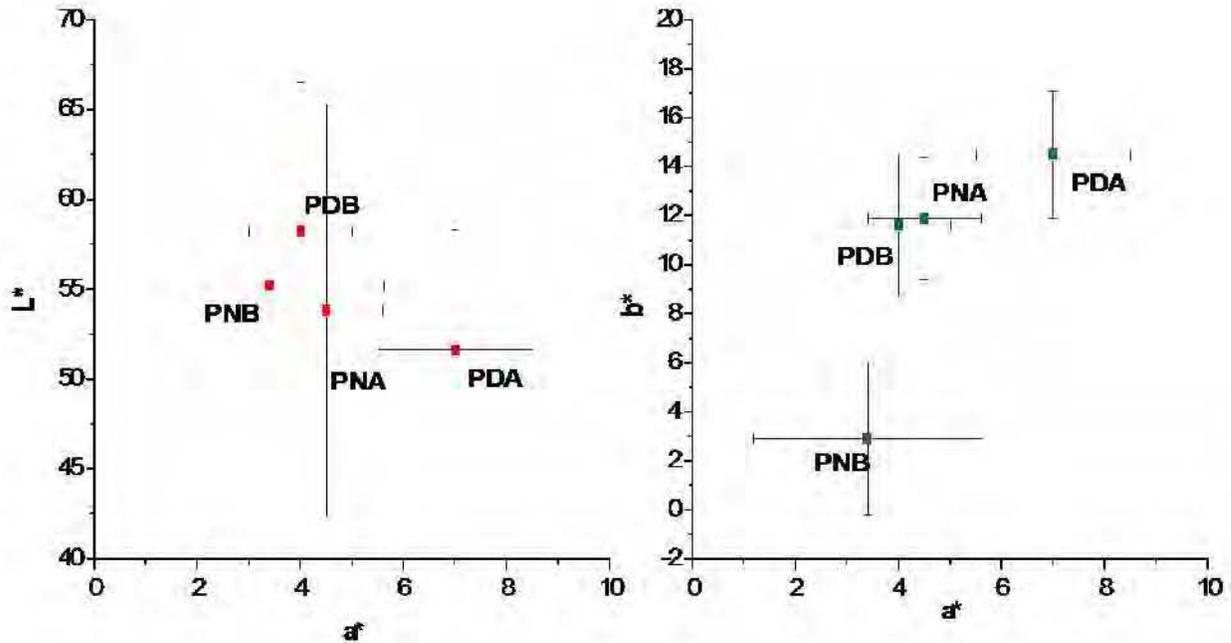


Figura 4.21: Gráficas de los componentes de color (Sistema CIELab) para los diferentes tipos de piedra. Los valores grandes en la desviación estándar de las medidas de luminosidad se deben a la heterogeneidad de la matriz.

Microscopía óptica de cortes transversales

El cambio del color y la textura de las piedras se aprecia en las secciones transversales. En la piedra blanca se observa la matriz de vidrio con fragmentos soldados (ver figura 4.22). Es notorio el cambio de color en la piedra deteriorada en la cual, la matriz es más opaca con presencia de óxidos de hierro negros y rojos.

Los cortes transversales de las piedras amarillas muestran una superficie cristalina y no se observa compresión del vidrio como en la piedra blanca. Además, hay una mayor presencia de óxidos de hierro rojos en la matriz de la piedra (ver figura 4.23). El cambio más significativo en color debido al deterioro ocurrió en la piedra blanca, lo que pudo deberse a que inicialmente la piedra blanca no tenía un alto contenido de óxidos de hierro y al deteriorarse aumenta el contenido de este material, además de otros materiales externos depositados, alterando su color.

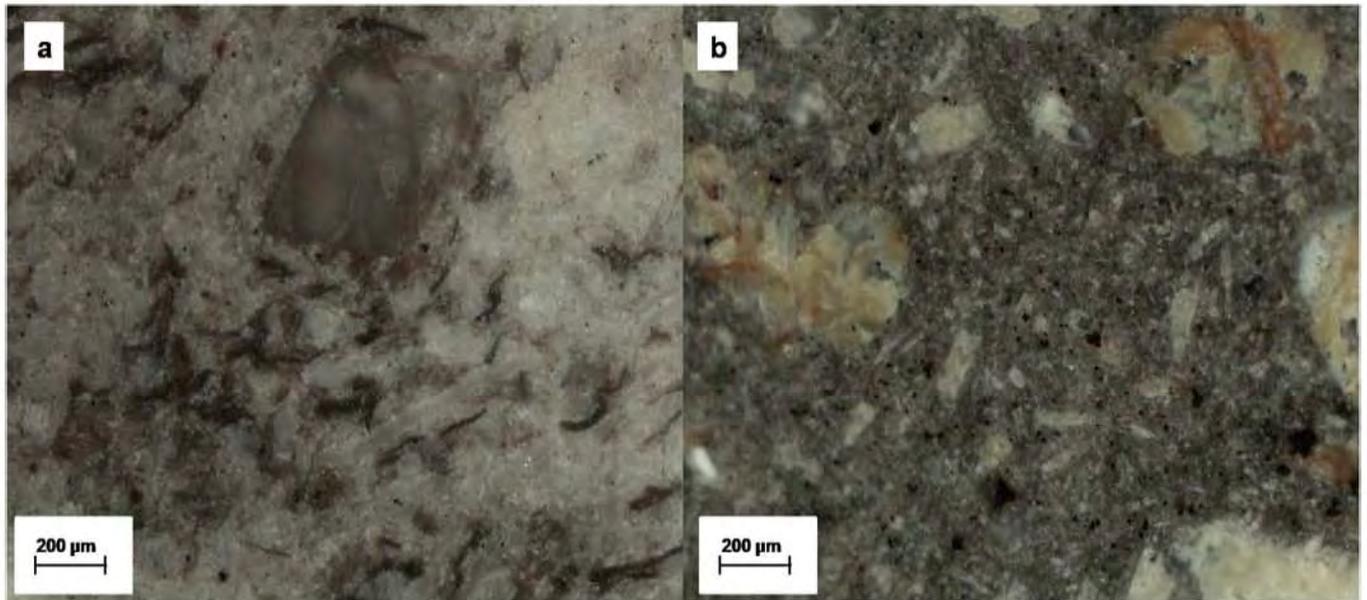


Figura 4.22: Sección transversal vista con luz reflejada. a) Piedra nueva blanca b) Piedra deteriorada blanca.

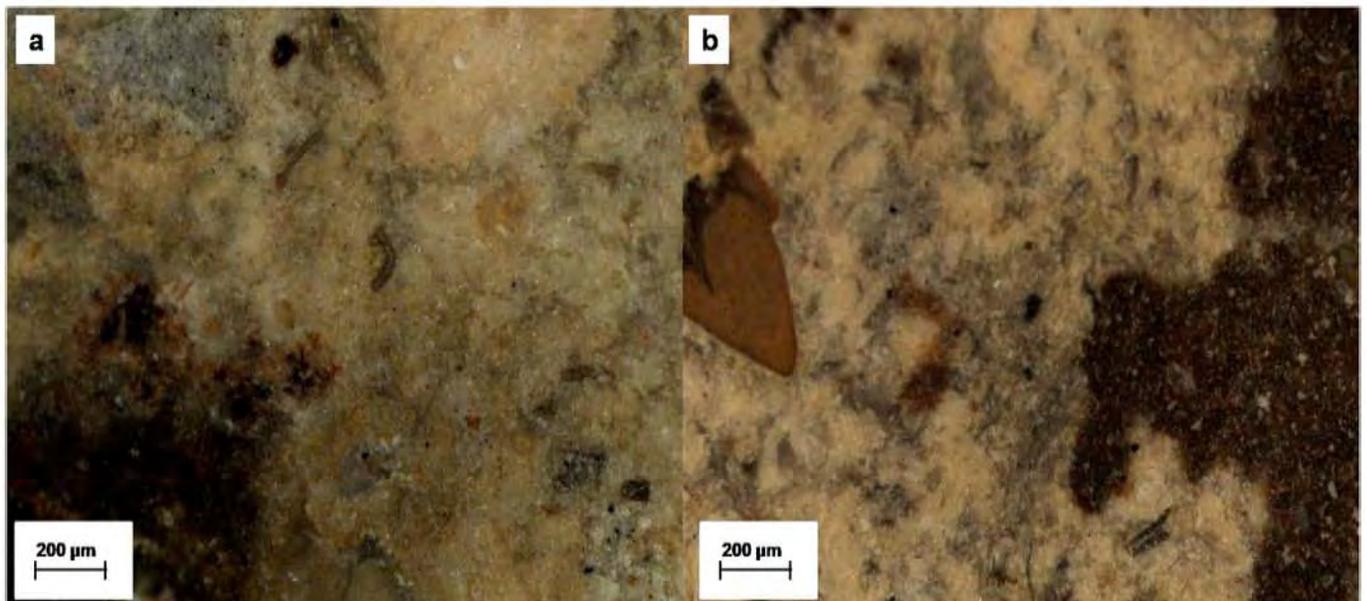


Figura 4.23: Sección transversal vista con luz reflejada. a) Piedra nueva amarilla b) Piedra deteriorada amarilla.

4.4 Conclusiones

A partir de los análisis anteriores se determinó que las piedras son ignimbritas, las cuales sufrieron un proceso de erosión e intemperismo, disgregando el material de óxido de silicio amorfo (vidrio) y dejando en la superficie el feldespato (sanidina), lo que en el caso de la piedra amarilla, permitió un proceso de hidrólisis formando una zeolita (filipsita) como producto de la alteración hidrotermal.

El proceso de deterioro fue más evidente en la toba amarilla puesto que estaba más erosionada y es más porosa; químicamente la toba amarilla tiene una mayor cantidad de aluminios en coordinación octaédrica que la toba blanca, haciendo más susceptible estructuralmente al deterioro. La movilidad de los aluminios por intemperismo depende del pH, de manera que la piedra al tener un pH de 4 y la lluvia ácida en la ciudad, promueve la disolución de los aluminosilicatos, formando arcillas, zeolitas e hidróxidos de hierro. Con el fin de compensar la debilidad química que brinda la presencia de los aluminios en la toba amarilla, se podría aplicar un consolidante que forme silicatos.

El deterioro químico de las tobas fue evidente a nivel macroscópico, las tobas aumentaron su porosidad y disminuyeron su resistencia mecánica, mientras que, la toba blanca fue la que tuvo un mayor cambio en su color.

Bibliografía

- [1] C. Klein, C. Hurbult, *Manual de Mineralogía, 4ª Ed*, (Reverté SA, España, 2001)Vol. 2 pp.583, 588
- [2] W.E. Worrall, *Clays and Ceramic Raw Materials, Second edition* (Elsevier Applied Science, England,1986) pp. 14-17
- [3] C. Klein, C. Hurbult, *Manual de Mineralogía, 4ª Ed*, (Reverté SA, España, 2001)Vol. 2,pp. 589-594, 599, 600
- [4] D. Breck, *Zeolite Molecular Sieves: Structure, Chemistry and Use* (Wiley Interscience Publication, USA, 1974) p. 48
- [5] G. Heiken, *Tuffs: Their properties, uses, hydrology and resources* (Geological Society of America, USA, 2006) p. 13-14
- [6] A. Hall, *J. Sediment. Res.*, **5**, 739 (1998)
- [7] K.J.D. Mackenzie, M.E. Smith, *Multinuclear Solid State NMR of Inorganic Materials* (Pergamon, Netherlands, 2002) p. 212
- [8] E. Lippmaa, M. Mägi, A. Samoson, G. Engelhardt, A.R. Grimmer, *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 4889 (1980)
- [9] K.J.D. Mackenzie, M.E. Smith, *Multinuclear Solid State NMR of Inorganic Materials* (Pergamon, Netherlands, 2002) p. 207,209
- [10] L. Sanchez-Munoz, L. Nistor, G. Van Tendeloo, J. Sanz, *J. Electron Microsc.*, **47**, 17 (1998)
- [11] P. Ciccioli, P. Plescia, D. Capitani, *J. Phys. Chem. C*, **114**, 9328 (2010)
- [12] S. J. Kitchin, S. C. Kohn, R. Dupree, C. M. B. Henderson, A. Kihara, *Am. Mineral.*, **81**, 550 (1996)
- [13] JL. Dedecek, S. Sklenak, C. Li, F. Gao, J. Brus, Q. Zhu, T. Tatsumi, *J. Phys. Chem. C*, **113**, 14454 (2009)
- [14] Process NMR Associates, Table 5 ²⁹Si NMR Chemical Shifts - Silicone Materials, <http://www.process-nmr.com/Table%205%2029Si%20Shifts.htm>, (consultada el 20 de diciembre 2011)

- [15] K.J.D. Mackenzie, M.E. Smith, *Multinuclear Solid State NMR of Inorganic Materials* (Pergamon, Netherlands, 2002) p. 273
- [16] D. Breck, *Zeolite Molecular Sieves: Structure, Chemistry and Use* (Wiley Interscience Publication, USA, 1974) p. 420
- [17] D. Breck, *Zeolite Molecular Sieves: Structure, Chemistry and Use* (Wiley Interscience Publication, USA, 1974) p. 416
- [18] E. Theodosoglou, a. Koroneos, T. Soldatos, T. Zorba, K. M. Paraskevopoulos, *Bull. Geol. Soc. Greece*, **5**, 2752 (2010)
- [19] L. Zhou, J. Guo, N. Yang, I. Li, *Sci. China Ser. D*, **2**, 159 (1997)
- [20] J. Madejová, *Vib. Spectrosc.*, **31**, 1 (2003)
- [21] H. G. Karge, J. Weitkamp, *Molecular Sieves: Science and Technology, Vol. 4* (Springer, Alemania, 2004) pp.57, 61-62
- [22] The RRUFFTM Project Database, IR Spectra of Sanidine R060313, <http://rruff.info/sanidine/display=default/R060313>(consultado el 19 de marzo 2011)
- [23] T. Hatakeyama, L. Zhenhai, *Handbook of Thermal Analysis* (Wiley, USA, 1998) pp. 273, 321
- [24] B. Erdogan Alver, M. Sakici, E. Yorukogullari, Y. Yilmaz, M. Guven, *J. Therm. Anal. Calorim.*, **94**, 835 (2008)
- [25] N. Yener, M. Onal, G. Ustunisik, Y. Sarikaya, *J. Therm. Anal. Calorim.*, **88**, 813 (2007)
- [26] C. J. Reedy, *Thin-Section Petrography of Stone and Ceramic Cultural Materials* (Archetype Publications, London, 2008) p. 9-16
- [27] D. R. Pevear, V. E. Williams, G. E. Mustoe, *Clay Clay Miner.*, **4**, 241 (1980)
- [28] A. R. Hoch, M. M. Reddy, J. I. Drever, *Geol. Soc. Am. Bull.*, **111**, 304 (1999)
- [29] J. Cejka, H. van Bekkum, A. Corma, F. Schüth, *Introduction to Zeolite Science and Practice, 3ed* (Elsevier, Amsterdam, 2007) p.506, 558
- [30] S. L. Brantley, N.P. Mellott, *Am. Mineral.*, **85**, 1767 (2000)
- [31] D. L. Carter, M. M. Mortland, W. D. Kemper, *Methods of Soil Analysis, Part I. Physical and Mineralogical Methods Agronomy Monograph no. 9, 2nd Ed.* (American Society of Agronomy Soil Science Society of America, USA, 1986) pp. 413-423
- [32] M. E. Hodson, *Geochim. Cosmochim. Ac.* **62**, 3429 (1998)
- [33] D. Askeland, P. Fulay, W. Wright, *Ciencia e Ingeniería de Materiales 6Ed.* (Cengage Learning, México, DF, 2011) pp. 260-265
- [34] S. K. Shevell, *The Science of Color, 2nded* (Optical Society of America and Elsevier, Italy, 2003) p. 203-206

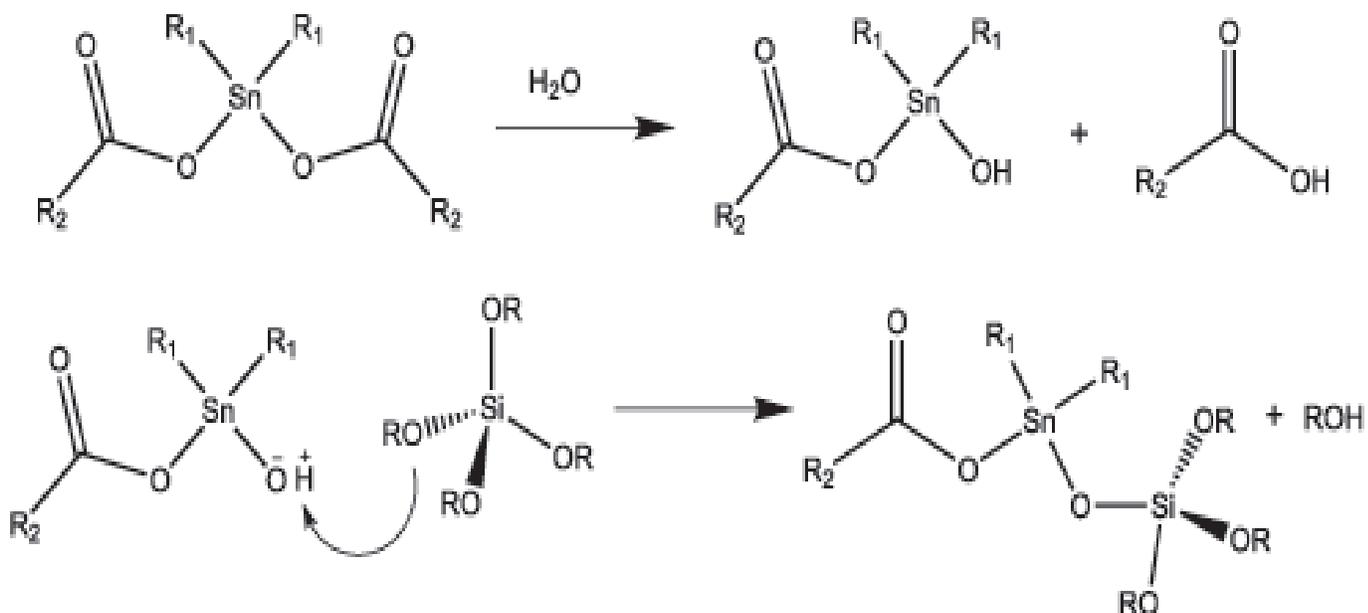
Capítulo 5

La química de los consolidantes

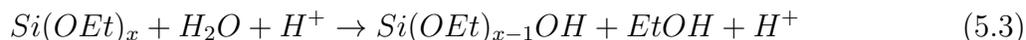
Los consolidantes de tipo silicato y aluminosilicato que se sintetizaron, están diseñados para reaccionar con las moléculas de agua y los grupos silanoles que se encuentran en la piedra; utilizando como catalizador el dilaureato de dibutil estaño (DLS). El mecanismo por el cual se comienza a formar la red tridimensional del silicato es por la hidrólisis del DLS y su reacción con el TEOS [2]:



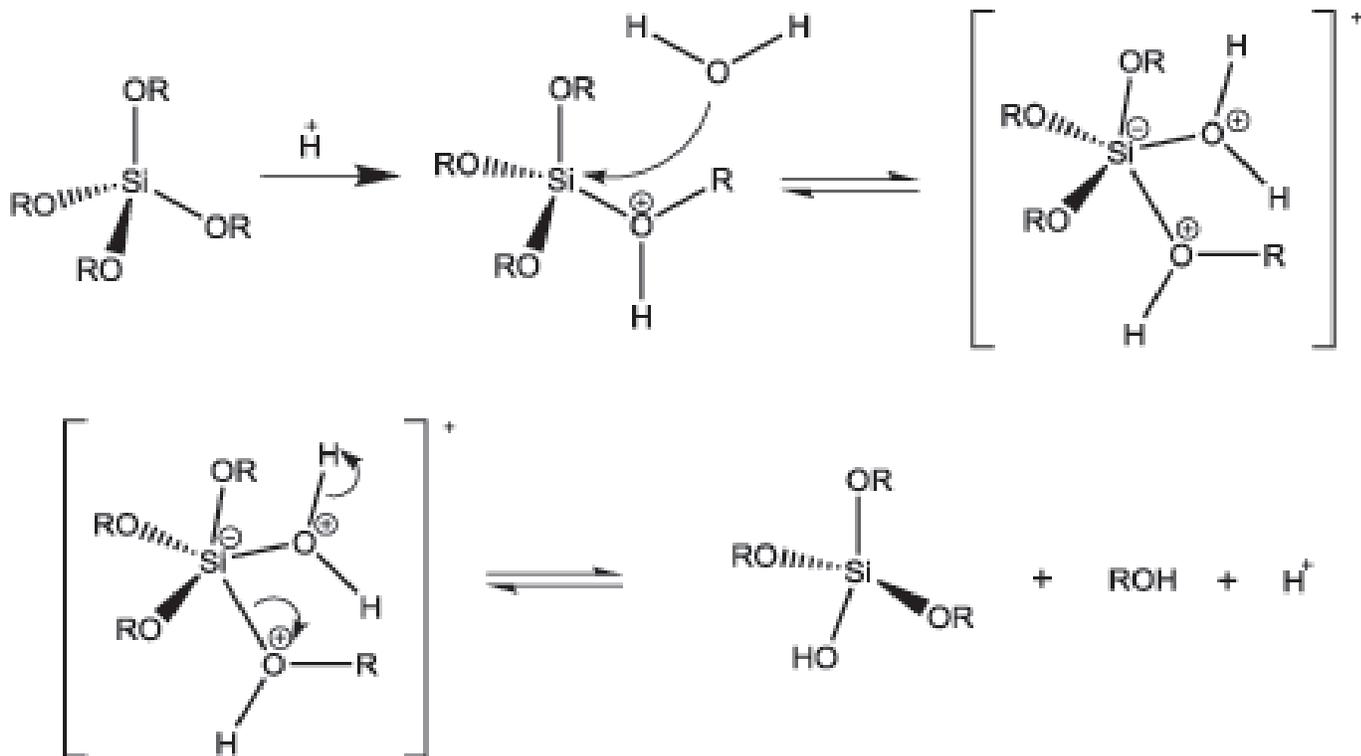
donde R_1 y Bu: butil, $OCOR'$: laureato, R_2 y R' : $CH_2(CH_2)_9CH_3$



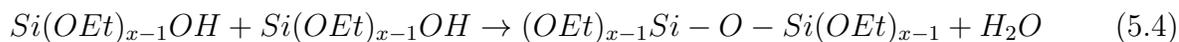
El TEOS en medio ácido reacciona con las moléculas de agua y se hidroliza [2]:



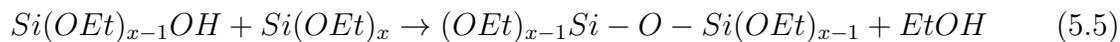
donde R=Et: etilo y x=4



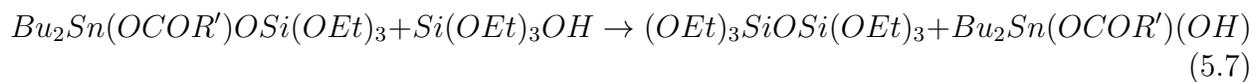
Posteriormente, se efectúan las reacciones de condensación:



ó



También el TEOS hidrolizado reacciona con el catalizador:



En el caso del consolidante de naturaleza aluminosilíceo, primero ocurre la hidrólisis del trisecbutóxido de aluminio (TSA), puesto que se hidroliza rápidamente [3-5].



donde Bu^s : sec-butil, $y=3$

Posteriormente se condensa con las moléculas previamente hidrolizadas del TEOS:



Este tipo de reacciones de condensación ocurren entre todas las especies hidrolizadas, obteniendo un compuesto con una distribución al azar de los Si y Al (ver figura 5.1).

Un producto de ambas reacciones para formar el xerogel es un alcohol (etanol, butanol o ambos), que se evapora rápidamente y no permanece en la piedra. Así, estos sistemas son idóneos para un proceso de conservación, al no dejar productos secundarios que puedan reaccionar posteriormente.

El consolidante polimérico inorgánico puede considerarse como un equivalente amorfo de los minerales geológicos, pero sintetizado como polímero [6].

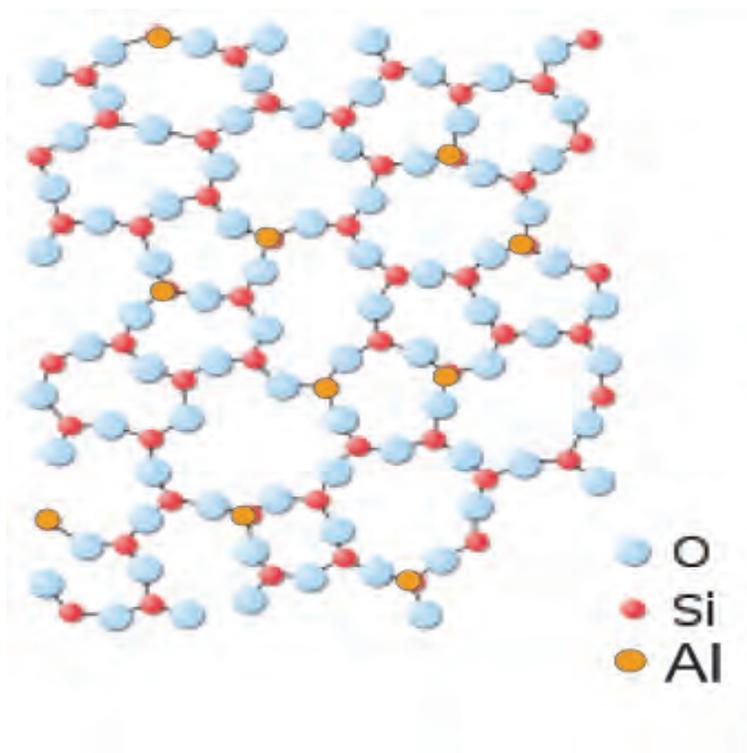


Figura 5.1: Estructura en dos dimensiones de la red del xerogel de aluminosilicato.

Los distintos consolidantes que se consideraron inicialmente (ver tabla 3.1) también se evaluaron con base en su homogeneidad en disolución y apariencia final. De acuerdo con estos criterios se descartaron los consolidantes sintetizados con trióxido de aluminio puesto que en disolución mostraron dos fases y al gelificar formaron un polvo grisáceo.

El trióxido de aluminio (TEA) no reaccionó con el TEOS para formar la red de aluminosilicato porque la molécula del TEA forma estructuras extensivas, por lo cual, es un sólido. Así, para facilitar la reacción entre estos dos compuestos, es necesario utilizar otro reactivo para romper la estructura inicial del TEA. Mientras que, el tri secbutóxido, sólo forma dímeros con alcóxidos como grupos terminales haciendo que su hidrólisis sea más rápida y por tanto, reaccione fácilmente para formar enlaces Al-O-Si [3].

Los consolidantes no descartados se seleccionaron por su transparencia en disolución, el tiempo de secado y apariencia similar al consolidante comercial (ver figuras 5.2, 5.3 y 5.4). Finalmente, los dos consolidantes satisfactorios bajo estos parámetros fueron el de tipo silicato TS3 y el aluminosilicato TSAB que contienen 0.5% de DLS.

Todos los consolidantes en disolución tienen pH igual a 5 y son solubles en etanol, butanol y acetona en dado caso que requieran ser removidos de alguna superficie previo a la fase de gelificación. Una vez secos, tienen apariencia vítrea al observarlos en el microscopio óptico.

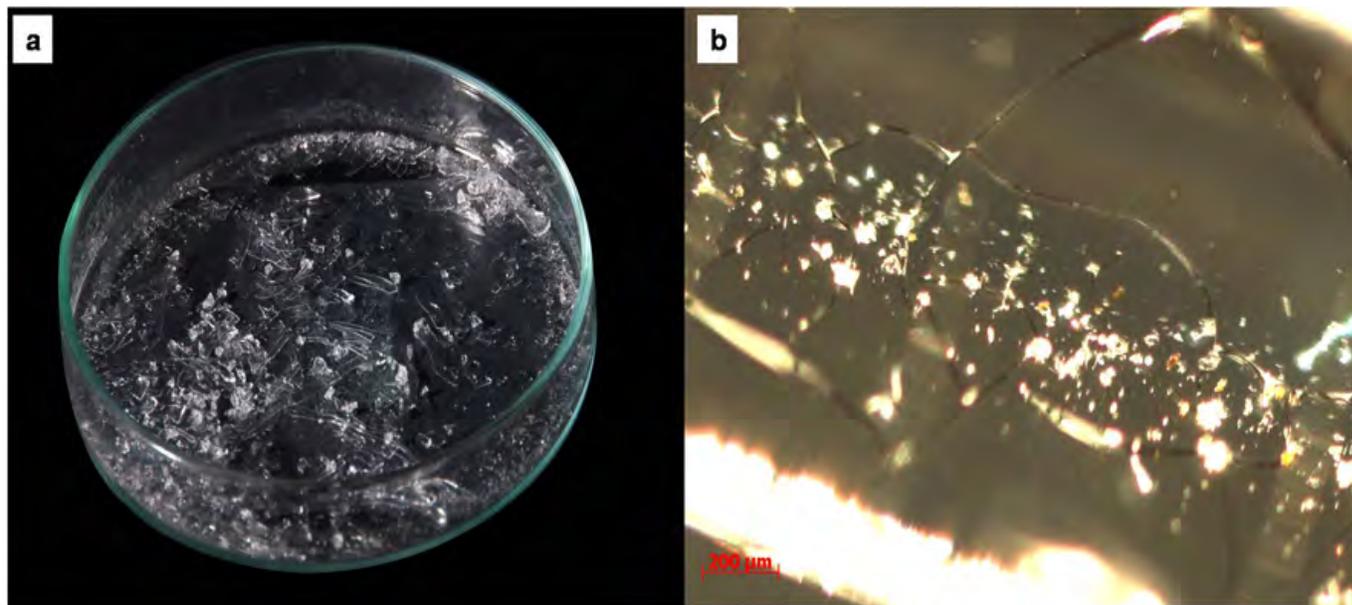


Figura 5.2: a) Consolidante KSE seco, b) Mismo consolidante visto en el microscopio óptico con luz reflejada, aumento 4x.

Los compuestos sintetizados tienen características similares a los productos comerciales alemanes KSE, Wacker OH, Tegovakon V y al producto inglés Keim OH, los cuales sólo forman silicatos [7].

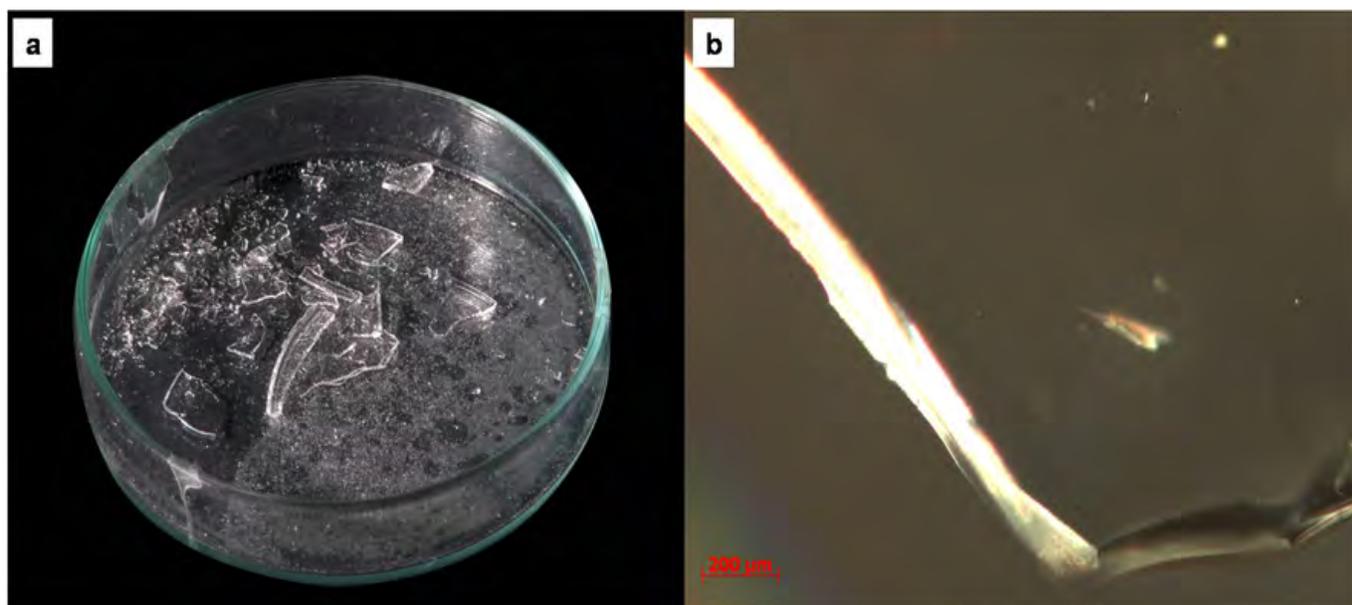


Figura 5.3: a) Consolidante TSAB seco, b) mismo consolidante visto en el microscopio óptico con luz reflejada, aumento 4x.

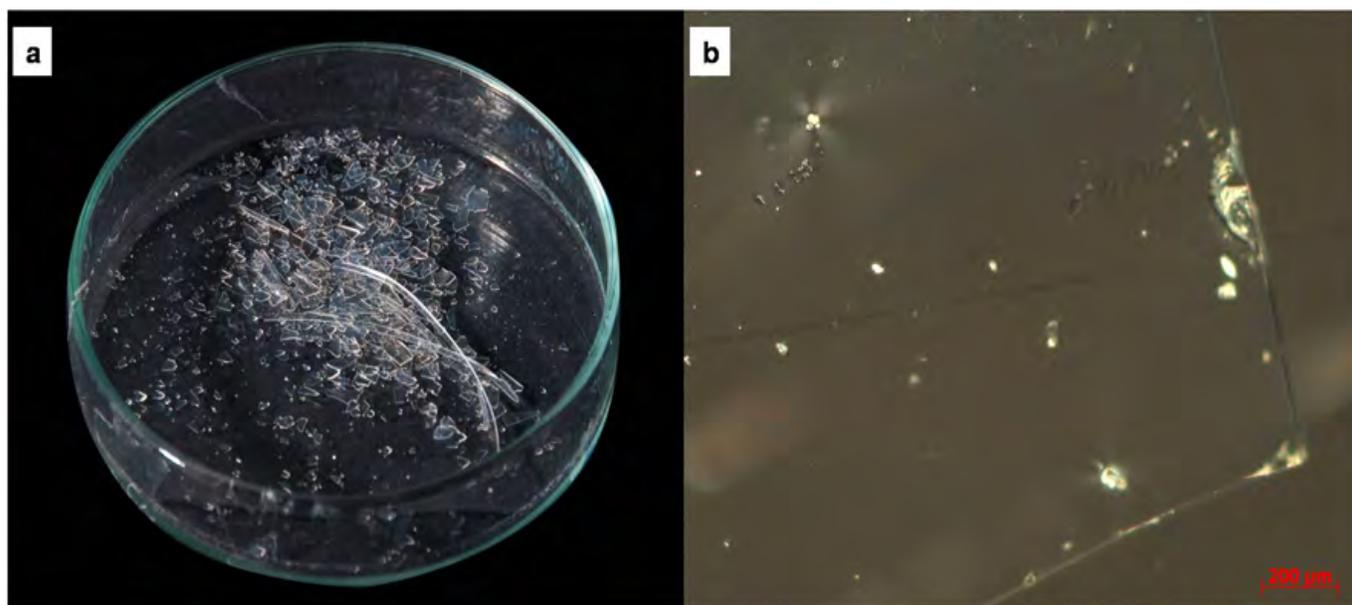


Figura 5.4: a) Consolidante TS3 seco, b) mismo consolidante visto en el microscopio óptico con luz reflejada, aumento 4x.

En las condiciones de laboratorio, los consolidantes sintetizados secaron más rápido que el KSE (ver tabla 5.1). El TS3 y el KSE tuvieron un rendimiento en peso similar, sin embargo el TSAB tuvo un rendimiento mucho menor que los anteriores, esto puede deberse a una menor densidad del material puesto que se obtuvo el mismo volumen de material en sólido.

Tabla 5.1: Tiempo de cristalización y porcentaje en peso del producto final con respecto a la disolución inicial (27 °C y 24%HR)

Consolidante	t_{gel} (días)	Producto recuperado (%)
KSE	5	60.5
TS3	3	56.3
TSAB	3	21.4

5.1 Caracterización estructural

5.1.1 Difracción de rayos X mediante el método de polvos (XRD) y función de distribución radial (RDF)

Los polvos que se obtuvieron del gel son amorfos, como se muestra en el difractograma (ver figura 5.5). Se realizó el cálculo de la función de distribución radial para conocer si había un orden a corto alcance en los materiales.

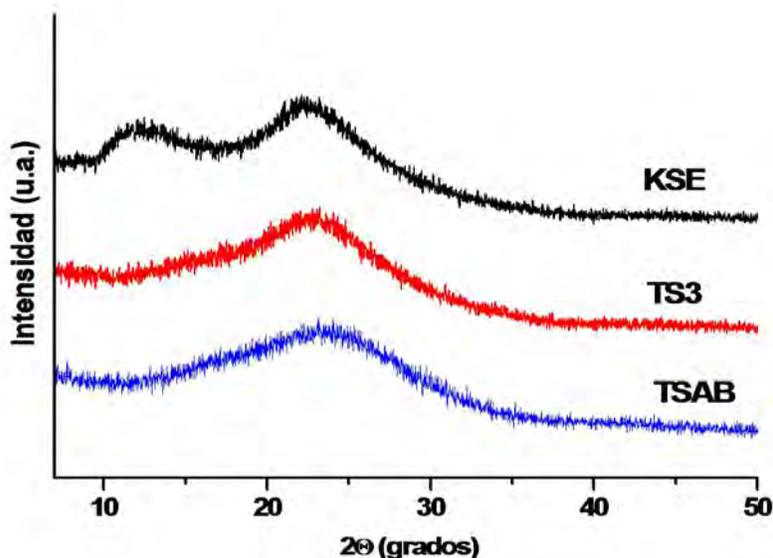


Figura 5.5: Resultados de difracción de rayos X de los consolidantes.

En la figura 5.6, el primer pico que aparece en la distancia radial de 1.6 Å corresponde a los enlaces T-O donde T=Al ó Si [1,8-10], en las unidades tetraédricas estructurales de los silicatos y aluminosilicatos. En el consolidante TSAB se observa un hombro en 2.0 Å, el cual se atribuye al enlace Al-O de los aluminios en coordinación octaédrica con moléculas de agua, la presencia de este tipo de Al se comprobó mediante $^{27}\text{MAS-NMR}$.

La distancia correspondiente al enlace O-O se observa en la muestra TSAB en 2.9 Å [1], [4]. En las muestras KSE y TS3 es un hombro. En la muestra KSE hay un pico en $r= 3.3 \text{ \AA}$ que se atribuye a la distancia T-T [4], los picos después de 4 Å pueden deberse a un error instrumental puesto que la distancia entre estos es periódica.

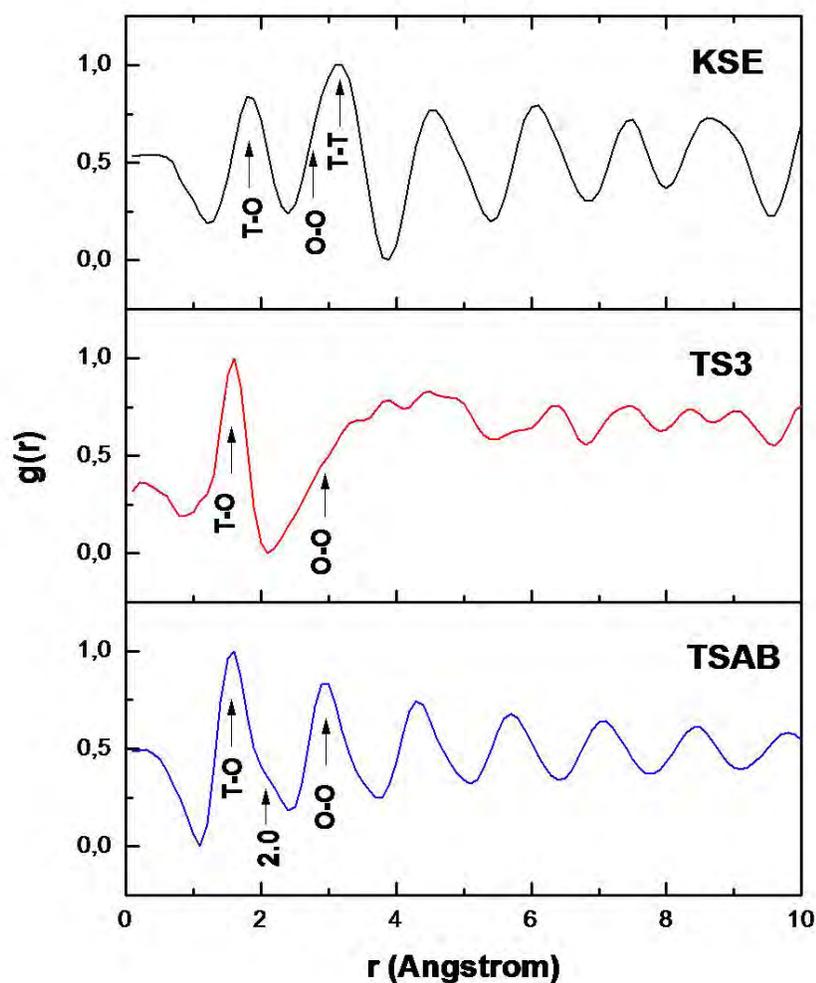


Figura 5.6: Función de distribución radial de los consolidantes.

5.1.2 Espectroscopía infrarroja por reflectancia atenuada (FTIR-ATR)

En los espectros de las disoluciones, se observa la condensación de los alcóxidos formando enlaces T-O-T (ver figura 5.7). Hay silanoles presentes los cuales, son intermediarios en la reacción de condensación y por último, se identificaron grupos funcionales de las cadenas orgánicas de los alcóxidos (ver tabla 5.2). En el KSE, se determinó la presencia de grupos Si-OH, por una pequeña banda muy ancha centrada en 3516 cm^{-1} . En todos los espectros las bandas en la región $2375\text{-}2308\text{ cm}^{-1}$ son señales instrumentales.

En los espectros de los consolidantes en fase sólida (ver figura 5.8), se observa que en el KSE y TS3 permanecen cadenas orgánicas unidas a unidades de Si (ver tabla 5.3). En el espectro del TSAB, está presente una banda ancha centrada en 3399 cm^{-1} , que indica la presencia de grupos OH.

En el consolidante TSAB no se observan restos de cadenas orgánicas, por lo que se asume que, se formaron todos los enlace T-O. Se presentó un corrimiento de la banda principal de elongación asimétrica del tetraedro interno, esto se atribuye a la presencia del Al. La banda en 885 cm^{-1} , se atribuye a una elongación entre Al-O en coordinación octaédrica.

Tabla 5.2: Asignación de bandas de FTIR para los consolidantes en disolución. s=fuerte;m=medio;mw=medio débil; w=débil; vw=muy débil; sh=hombro; b=ancho; T=Si ó Al.

Asignación	Número de onda (cm^{-1})
Deformación en el plano TO_4 interno[11]	478 m
Elongación Si-Si[12]	732 w
Elongación Si-O-C[13]	954 s
Elongación Si-O-C[13]	1015 w
Elongación asim. TO_4 interno[11]	1071 sb
Elongación asim. entre TO_4 [11]	1106 m
Elongación C-O[14]	1167 m
Deformación sim. C-H ₃ [14]	1388 m
Deformación asim. C-H ₂ [14]	1443 w
Deformación asim. C-H ₃ [14]	1480 w
Elongación sim. C-H[14]	2889 m
Elongación asim. C-H ₂ [14]	2930 m
Elongación asim. C-H ₃ [14]	2975 m
Elongación O-H[14]	3516 vwb

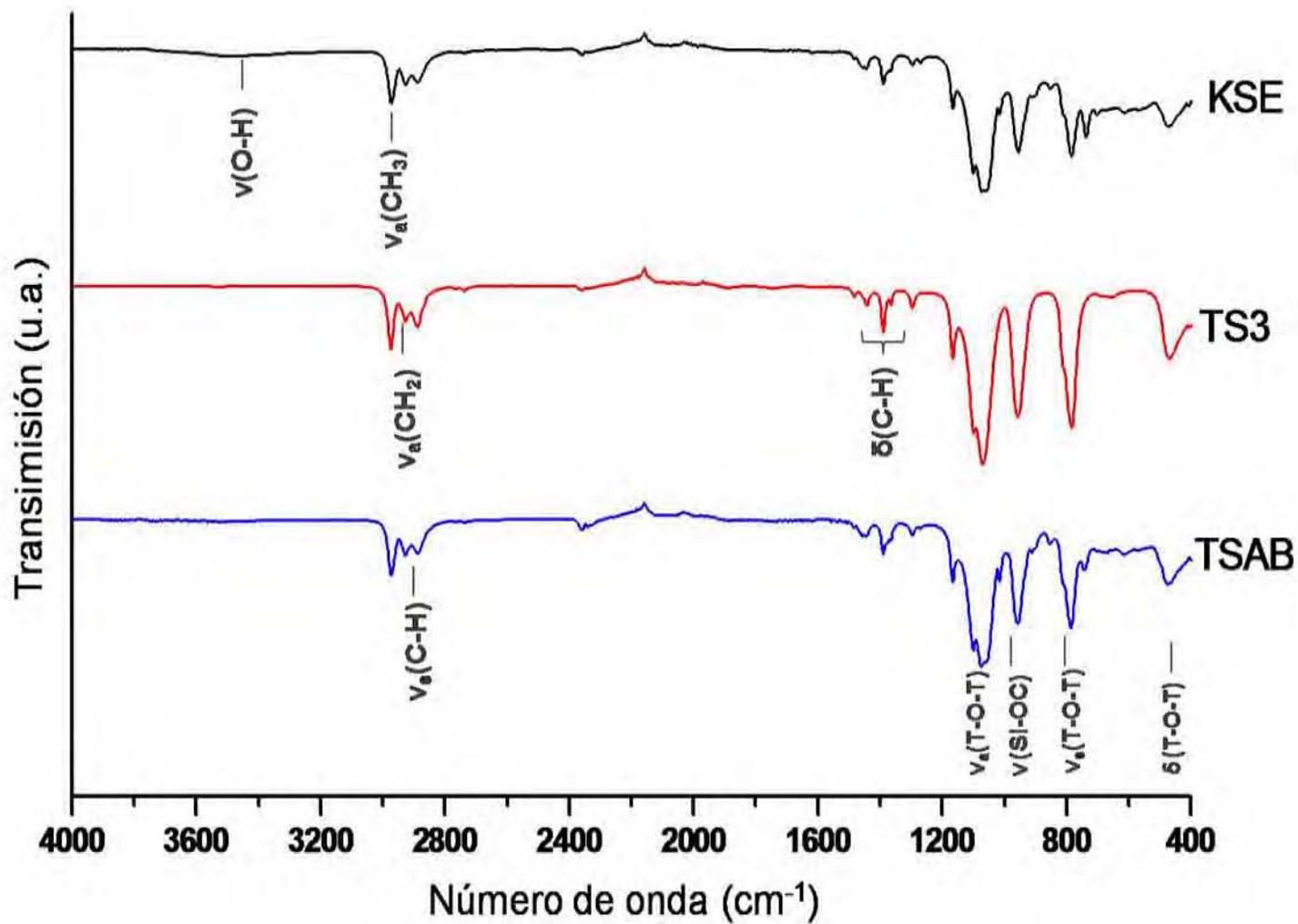


Figura 5.7: Espectros de FTIR-ATR de los consolidantes en disolución, donde T= Al ó Si.

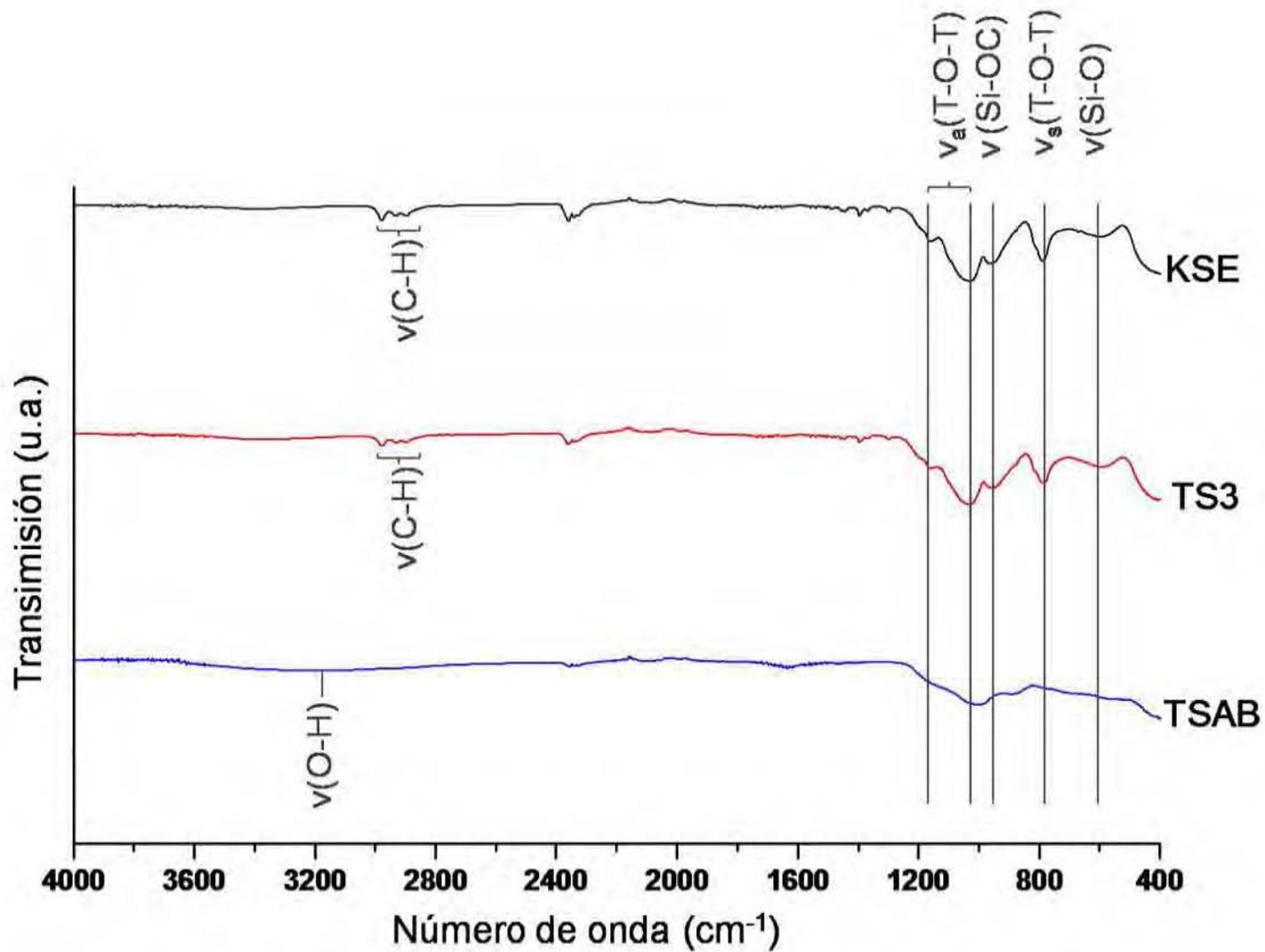


Figura 5.8: Espectros de FTIR-ATR de los xerogeles de los consolidantes, donde T=Al ó Si.

Tabla 5.3: Asignación de bandas de FTIR para los xerogeles de los consolidantes. s=fuerte;m=medio;mw=medio débil; w=débil; vw=muy débil; sh=hombro; b=ancho; T=Si ó Al.

ASIGNACIÓN	Número de onda (cm^{-1})		
	KSE	TS3	TSAB
Apertura del poro[11]	400 b	400 b	400 b
Vibración de anillos T-O[11]	597 w	597 w	-
Elongación sim. entre TO_4 [11]	784.5 m	784.5 m	885 w
Elongación Si-Si[12]	815 sh	815 sh	-
Elongación Si-O-C[13]	957 m	957 m	-
Elongación asim. TO_4 interno[11]	1033 sb	1033 sb	997 sb
Elongación asim. entre TO_4 [11]	1164 w	1164 w	1164 sh
Elongación C-O[14]	1159 w	1159 w	1159 vwsh
Deformación sim. C- H_3 [14]	13895 vw	13895 vw	-
Deformación asim. C- H_2 [14]	1443 vw	1443 vw	-
Elongación sim. C-H[14]	2898 w	2898 w	-
Elongación asim. C- H_2 [14]	2930 w	2930 w	-
Elongación asim. C- H_3 [14]	2977 w	2977 w	-
Elongación O-H[14]	-	-	3516 vwb

En la figura 5.9 se compara el espectro de FTIR de la piedra con los de los xerogeles que se obtuvieron, se observa una mayor similitud con el espectro del consolidante TSAB, como se esperaba. La banda principal en 997 cm^{-1} , se encuentra en PNB y en TSAB, la diferencia es en el hombro de esta banda que para la piedra se localiza en 1124 cm^{-1} y para TSAB en 1164 cm^{-1} .

La banda correspondiente a la apertura del poro de la piedra (400 cm^{-1}) se reproduce por los consolidantes, se aprecia muy poco por estar en el límite de la ventana espectral. Como ya se mencionó antes, restos de cadenas orgánicas se mantienen solamente en KSE y TS3 haciendo más compatible TSAB con la piedra. En los espectros es evidente, que las bandas de vibraciones características del material en la región de $668\text{-}486 \text{ cm}^{-1}$ no fueron reproducibles por los consolidantes.

Finalmente, se realizaron los espectros de IR de los consolidantes después del tratamiento en la cámara de envejecimiento acelerado (ver figura 5.10). En estos espectros ya no hay bandas correspondientes a grupos orgánicos, la intensidad de la banda de Si-O-C disminuyó, al igual que la banda correspondiente al enlace Si-O. Se observa que la banda de elongación simétrica entre tetraedros también disminuyó su intensidad significativamente, lo que indica un ambiente químico más homogéneo, se encuentran presentes grupos silanol en todos los consolidantes, lo que indica que terminaron de reaccionar con el agua en la cámara de envejecimiento.

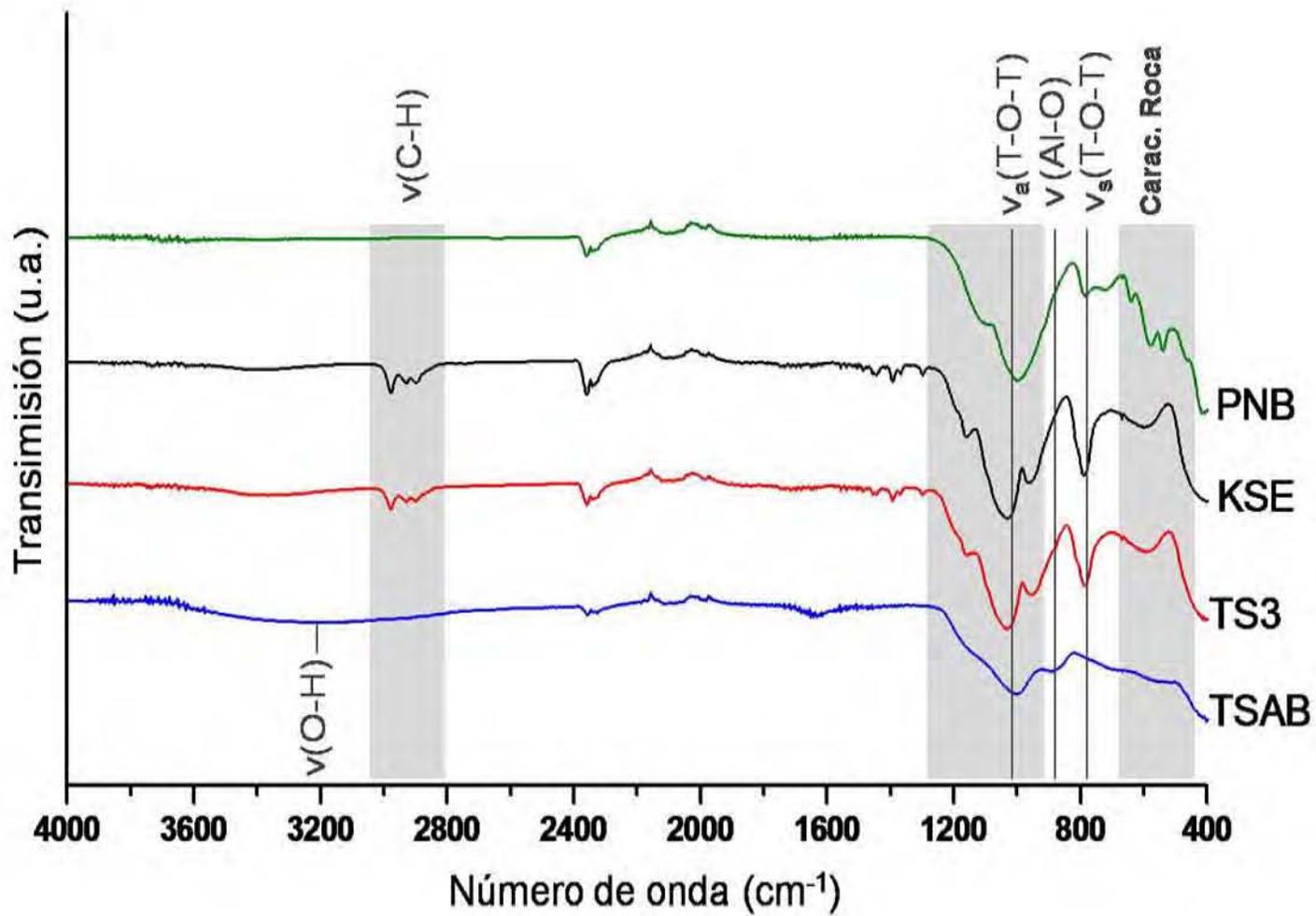


Figura 5.9: Espectros de FTIR-ATR de la piedra blanca y los xerogels de los consolidantes, donde T=Al ó Si.

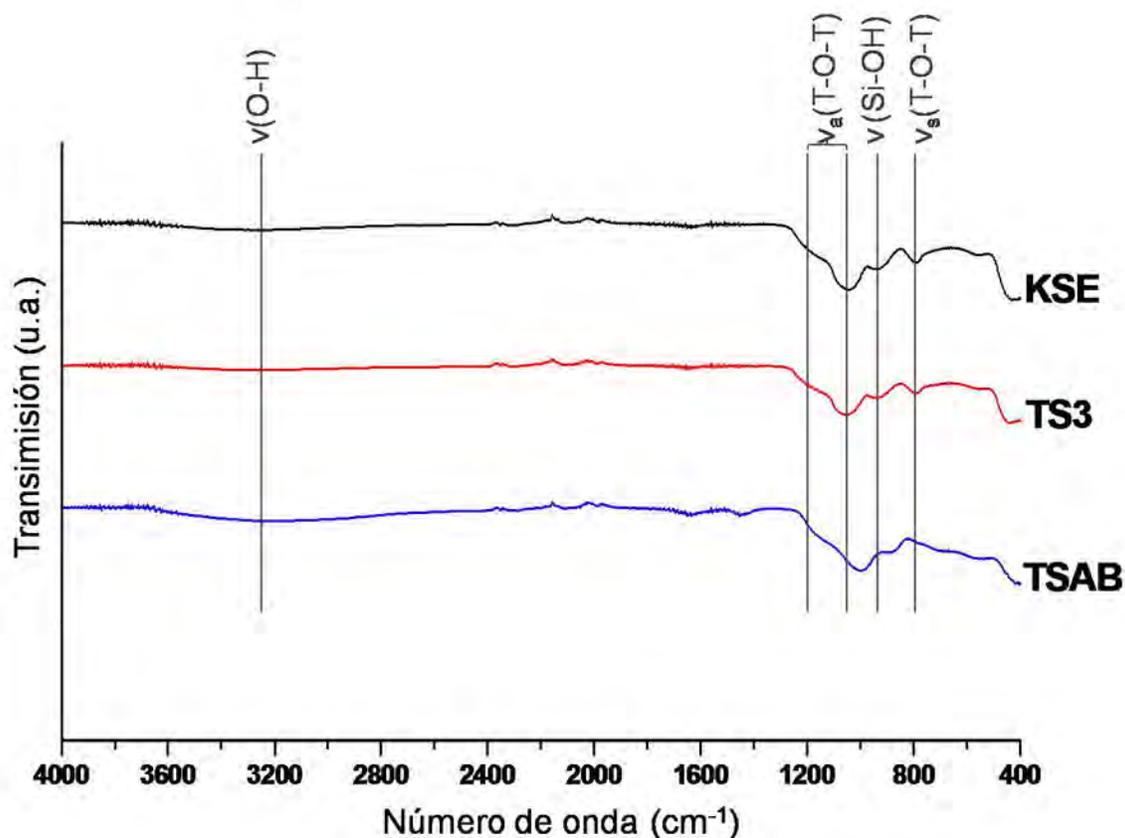


Figura 5.10: Espectros de FTIR-ATR de los consolidantes después del envejecimiento acelerado, donde T=Al ó Si.

5.1.3 Resonancia magnética nuclear (NMR)

^{13}C NMR y ^1H NMR

Los espectros de ^{13}C muestran para el KSE una señal en 58.95 ppm y una señal en 17.9 ppm con un desdoblamiento en tres picos (ver anexo E). Este patrón de desdoblamiento de la señal, se debe a los ligandos de tipo alcóxido en especies de Si, que ya se encuentran unidas y en especies libres [5]. Este desdoblamiento, no se presenta en la muestra TS3 (ver tabla 5.4), lo que indica que el TEOS aún no ha comenzado a condensarse. La asignación de las señales se hizo de acuerdo con Pozarnsky [5].

El desdoblamiento de las señales también ocurre en el caso del TSAB, donde las señales se desplazan hacia campo alto cuando las cadenas orgánicas son terminales, por ejemplo por los alcoholes producidos en la reacción de hidrólisis. Por su parte, las señales en campo bajo corresponden a carbonos de las cadenas orgánicas de los compuestos sin reaccionar o de las cadenas unidas a Al o Si enlazados [5].

El fenómeno de desdoblamiento, se presenta a causa de la organización al azar de los enlaces T-O, que permite la existencia de un mismo tipo de carbono en ambientes químicos ligeramente diferentes, dependiendo del arreglo estructural en tres dimensiones.

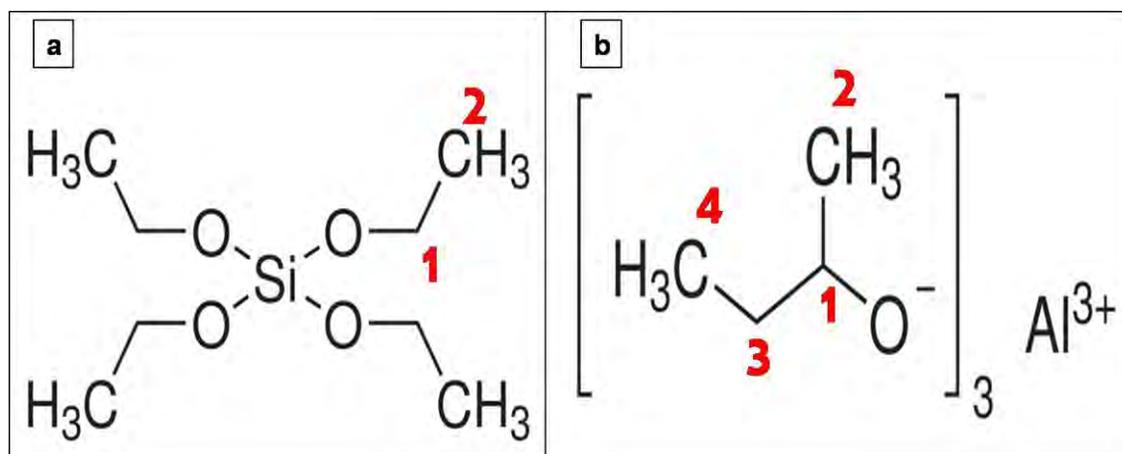


Figura 5.11: a) Molécula de TEOS b) Molécula de TSA. Se señalan con número los carbonos correspondientes a las señales de ¹³C NMR de la tabla 5.4.

Tabla 5.4: Asignación de los desplazamientos químicos (ppm) de ¹³C NMR para los consolidantes en disolución. (*)Carbono de la molécula de alcohol correspondiente.

Muestra	TEOS		TSA			
	C1	C2	C1	C2	C3	C4
TEOS	59.1	18.0*	-	-	-	-
KSE	58.9	17.9*	-	-	-	-
	-	17.8	-	-	-	-
	-	17.7	-	-	-	-
TS3	58.6	17.6	-	-	-	-
TSAB	59.0	18.0	70.8	34.0	24.9	10.0*
	53.4	17.2	69.2	31.8*	22.8	9.8
	-	-	68.2*	-	22.5*	9.7

En los espectros de ¹H NMR (ver anexo E), hay dos señales principales en todas las muestras: la primera es en 3.7±0.1 que se asignó a los H del C1 del TEOS y otra señal en 1.0±0.1 que se asignó a los H del C2 del mismo compuesto, la multiplicidad que se observa se atribuye al acoplamiento escalar homonuclear.

En el caso del TSAB, se observa una señal intensa en 5.28 ppm, asignada a los H de grupos hidroxilo hacia campo bajo. Junto a las señales principales mencionadas anteriormente, se observan señales débiles que corresponden a la misma especie de H, pero en la cadena correspondiente al TSA. Finalmente, las señales en 0.8 ppm se atribuyen al C4 del TSA.

^{29}Si NMR y MAS-NMR

La nomenclatura usada en esta sección es la siguiente: T representa una unidad de Si trifuncional y Q representa un Si tetrafuncional. Los superíndices indican el número de enlaces de tipo siloxano unido al Si analizado, y el subíndice es el número de grupos hidroxilos.

El análisis de los núcleos de Si complementa la información que se obtuvo del ^{13}C NMR. En el KSE existen diferentes especies de Si (ver tabla 5.5), principalmente hidrolizadas y una señal en -49.8 ppm, que indica el comienzo del proceso de condensación de algunas moléculas.

Tabla 5.5: Asignación de las señales de ^{29}Si NMR para los consolidantes en disolución.

Muestra	Desplazamiento químico (ppm)	Asignación
KSE	-49.8	T^1Q^1 [15]
	-56.8	T_1^2 [15]
	-57.1	T_2^2
	-64.4, -64.6	T^1T^1
TS3	-82.6	Q^0 [5], [15]
TSAB	-49.8	T^1Q^1 (Q unido a Al)
	-50.8	T^1Q^1 (Q unido a Si)
	-51.9	T^1T^1

El espectro del TS3 (ver figura 5.12), presenta una señal en -82.6 ppm que corresponde a unidades de Si tetrafuncional sin enlaces con otras unidades, por lo que este consolidante ya está químicamente disponible para reaccionar con la piedra.

En el consolidante TSAB, se asignaron dos señales de tipo T^1Q^1 donde la señal en -49.8 ppm corresponde a unidades Q^1 enlazadas con Al. La intensidad de esta señal puede deberse a la rápida hidrólisis del TSA. La otra señal en -50.8 ppm corresponde al mismo tipo de unidades pero enlazadas con Si.

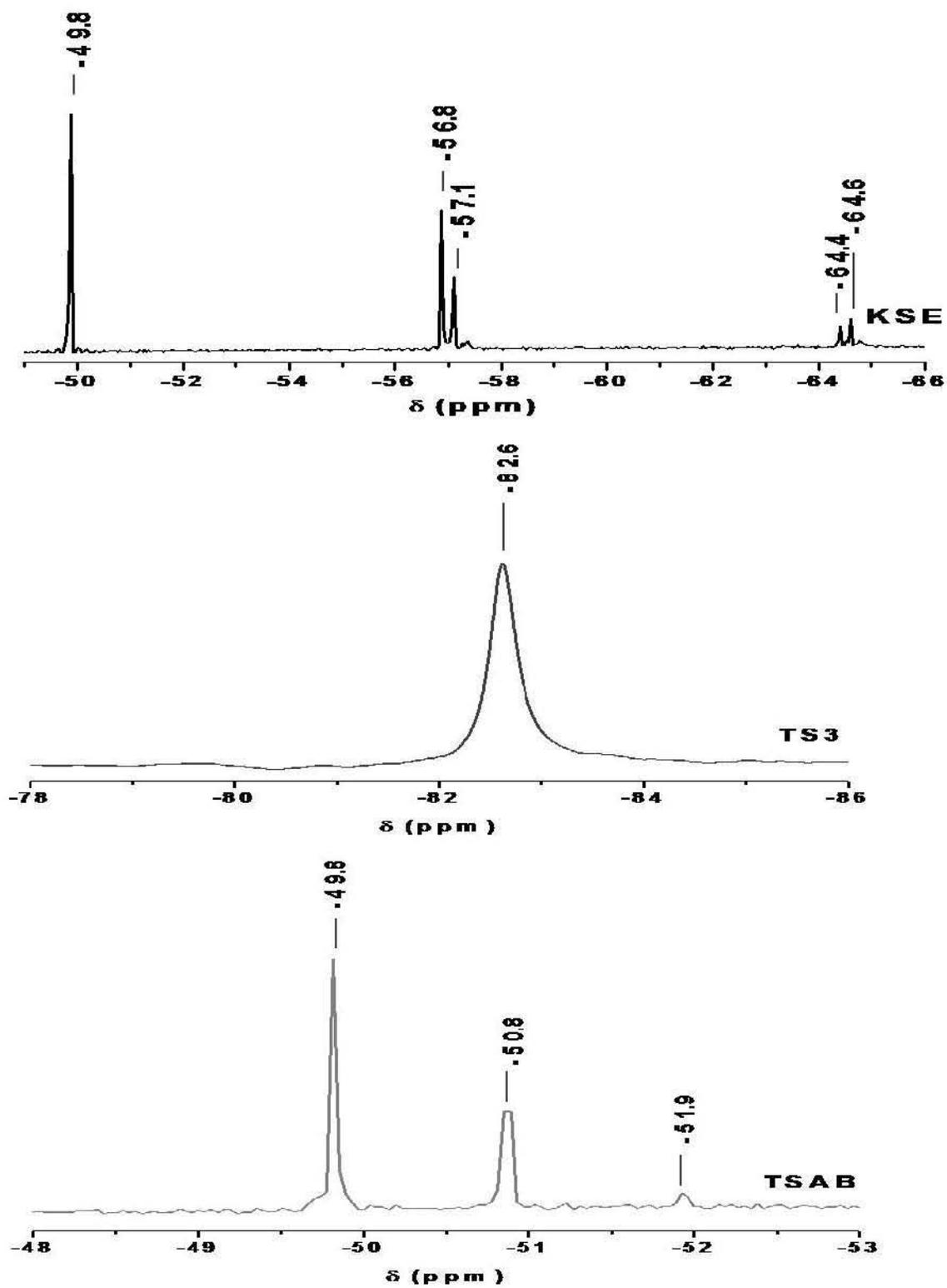
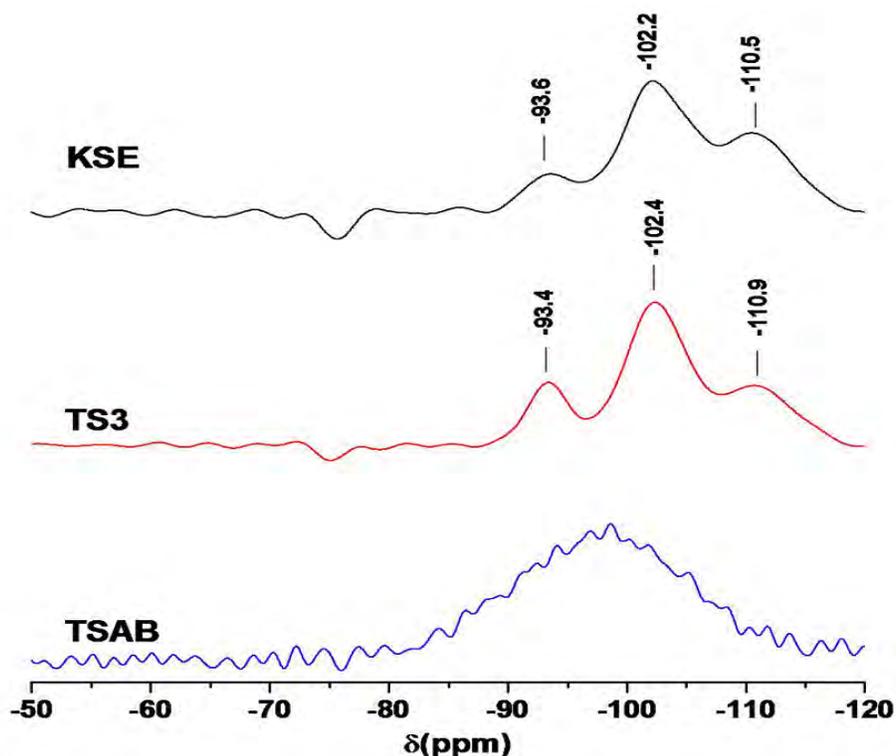


Figura 5.12: Espectros de ^{29}Si NMR para los consolidantes en disolución.

Tabla 5.6: Asignación de las señales de ^{29}Si MAS-NMR para los consolidantes KSE Y TS3.

Muestra	Desplazamiento químico (ppm)	Asignación
KSE	-93.6	Q ²
	-102.2	Q ³
	-110.7	Q ⁴
TS3	-93.3	Q ²
	-102.4	Q ³
	-110.9	Q ⁴

En los espectros de ^{29}Si NMR-MAS del KSE y TS3 se presentan tres señales (ver figura 5.13), que se asignaron a especies condensadas de Si utilizando como referencia a Mackenzie [16] (ver tabla 5.6). Se realizó la deconvolución de los espectros para obtener la relación de intensidades y comparar las especies de silicio (ver anexo E). El KSE tiene menos especies Q² y Q³ que el TS3, indicando que se condensó en mayor proporción que el TS3 (ver tabla 5.8).

**Figura 5.13:** Espectros de ^{29}Si NMR para los consolidantes en disolución.

En el espectro de TSAB se realizó la deconvolución del espectro (ver anexo F), para obtener las distintas señales (ver tabla 5.7). Al comparar las intensidades de estas señales se calculó (ver tabla 5.8), que la relación de Si(4 Al) con respecto a Si(0 Al) es de 2.8, la cual es la que correspondería con relación deseada a partir de la síntesis. En la estructura quedan 1.5 especies de silanol con respecto a unidades completamente condensadas, no obstante, número de estas unidades es pequeño, como se observó previamente en la técnica de FTIR.

Tabla 5.7: Desplazamientos químicos δ (ppm) obtenidos para el espectro de ^{29}Si NMR de la muestra TSAB a partir del proceso de deconvolución.

Desplazamiento químicos δ (ppm)	Asignación
-86.5	Si(4Al)
-92.2	Si(3Al)
-97.6	Si(2Al)
-102.3	Si(1Al)
-106.9	Si(OH)
-111.8	Q ⁴

Tabla 5.8: Relación de intensidades de las señales ^{29}Si MAS-NMR para los consolidantes a partir de la deconvolución de los espectros.

Muestra	Q ² /Q ⁴	Q ³ /Q ⁴	Si(4Al)/Si(0Al)	Si(OH)/Si(0Al)
KSE	0.4	1.0	-	-
TS3	0.6	2.1	-	-
TSAB	-	-	2.8	1.5

^{27}Al NMR y MAS-NMR

En el espectro de ^{27}Al NMR (ver figura 5.14), se observa una señal en 69.1 ppm que corresponde a Al (IV), el ancho de la señal es grande debido a la variedad de especies de Al presentes en la disolución, como ya se discutió anteriormente, en los resultados de ^{13}C NMR. La segunda señal en 5.9 ppm la cual se asignó a Al (VI), especie que existe como intermediario en reacciones de hidrólisis y condensación coordinando moléculas de agua.

En el consolidante en estado sólido, las señales de Al(IV) y Al(VI) permanecen, aunque se desplazan hacia campo alto, indicando la formación de enlaces Al-O.

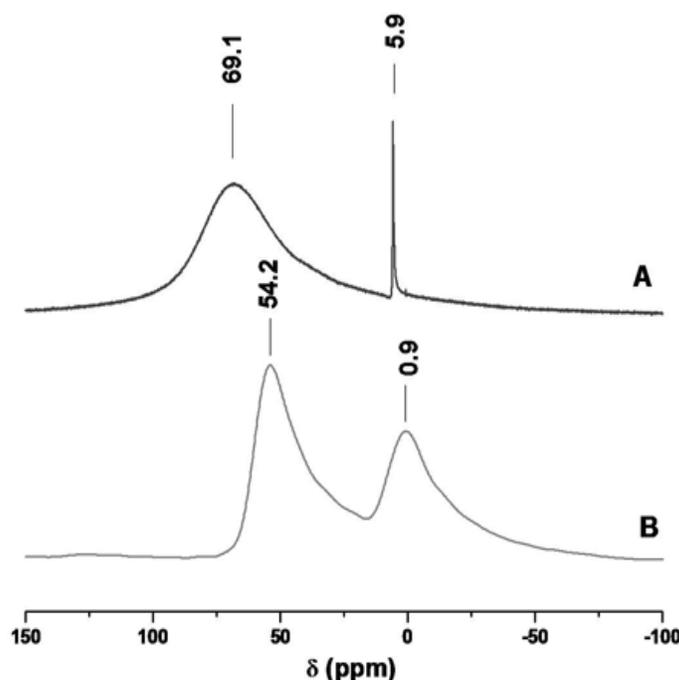


Figura 5.14: A. Espectro de ^{27}Al NMR del consolidante TSAB en disolución. B. Espectro de ^{27}Al MAS-NMR del consolidante TSAB.

5.1.4 Análisis termogravimétricos (TGA)

En los termogramas de los consolidantes, se observa que para el KSE y TS3 hasta 150 °C hay evaporación de agua adsorbida (ver figura 5.15). En una segunda etapa, hasta aproximadamente 395 °C hay una pérdida de peso atribuida a aguas de cristalización y finalmente en la última etapa (hasta 510 °C), se presenta evaporación del agua de coordinación y deshidroxilación de los silanoles.

En los consolidantes KSE y TS3, se presenta la descomposición de las cadenas orgánicas, mientras que en el consolidante TSAB, no hay etapas bien definidas como en las otras muestras; esto se debe a que no hay eliminación de material orgánico sino solamente evaporación de tres tipos de agua: adsorbida, de cristalización y estructural, alrededor de 480 °C, se deshidroxila la superficie [17],[18].

5.2 Caracterización morfológica

5.2.1 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

En las micrografías mostradas en las figuras 5.16, 5.17 y 5.18, se observa que todos los consolidantes analizados tienen partículas de forma heterogénea y, una densidad similar por lo que existe una sola fase en cada compuesto. El KSE tiene partículas más grandes que las del TS3, que sería el consolidante con composición similar. Ambos consolidantes se ven

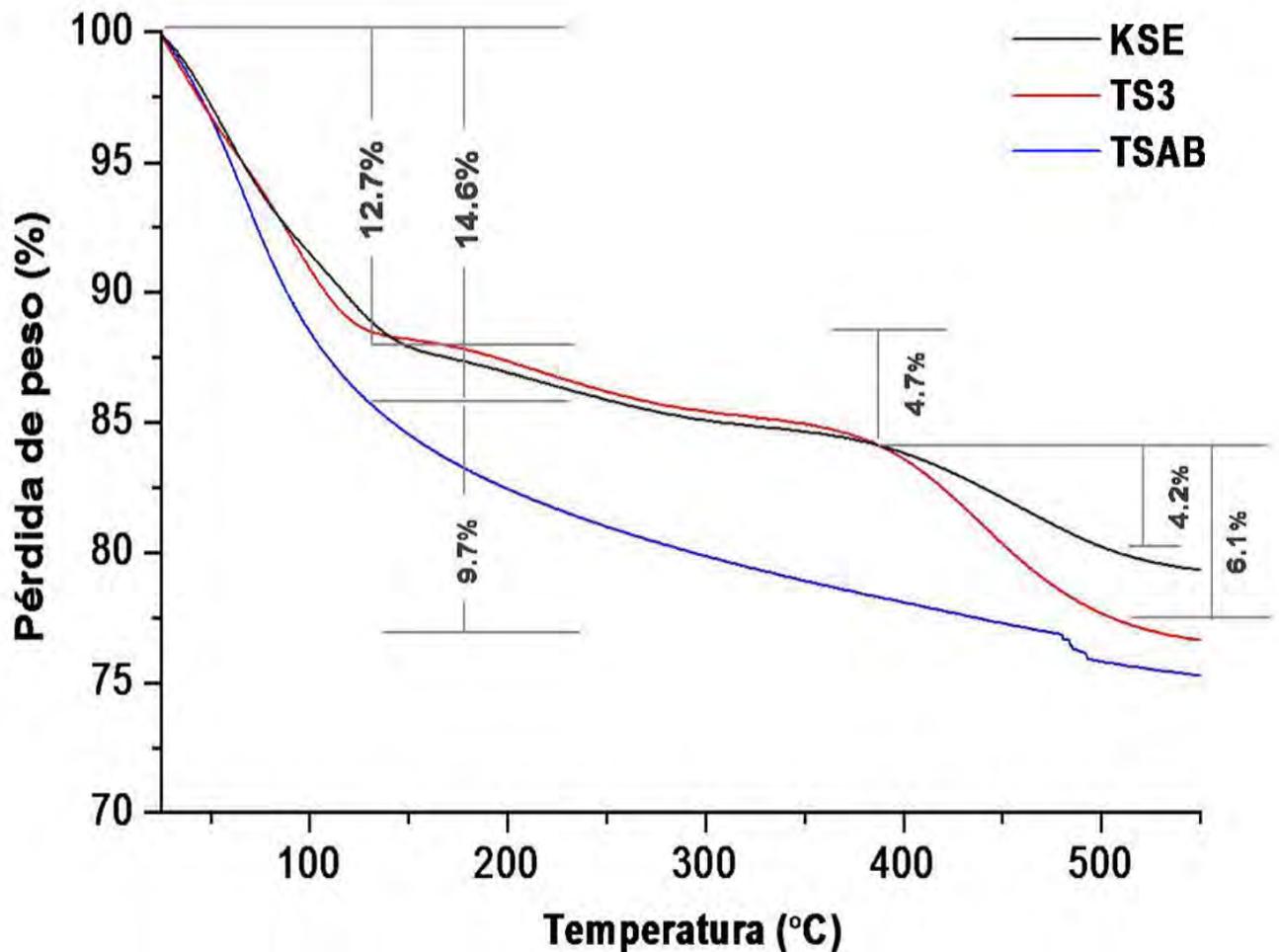


Figura 5.15: Termogramas de los consolidantes.

fracturados, pero el TS3 presenta partículas más pequeñas que el KSE. El consolidante tipo aluminosilicato (TSAB), muestra partículas de forma alargada, arreglo de las partículas por su forma prismática, y tamaño de partícula intermedio entre el KSE y el TS3.

La forma de los cristales del consolidante es importante, ya que determina si puede causar esfuerzos internos al penetrar en los poros, sensibilizándolos. No obstante, es importante considerar que en estas muestras los consolidantes no tienen ninguna restricción espacial como lo tendría en la piedra, por lo que se podría esperar una forma y distribución diferentes.

La distribución del tamaño de partícula es amplia, sin embargo fue posible medir que el aluminosilicato y el KSE, tienen partículas con una longitud promedio de $12 \mu m$, mientras que la del silicato fue de $9 \mu m$.

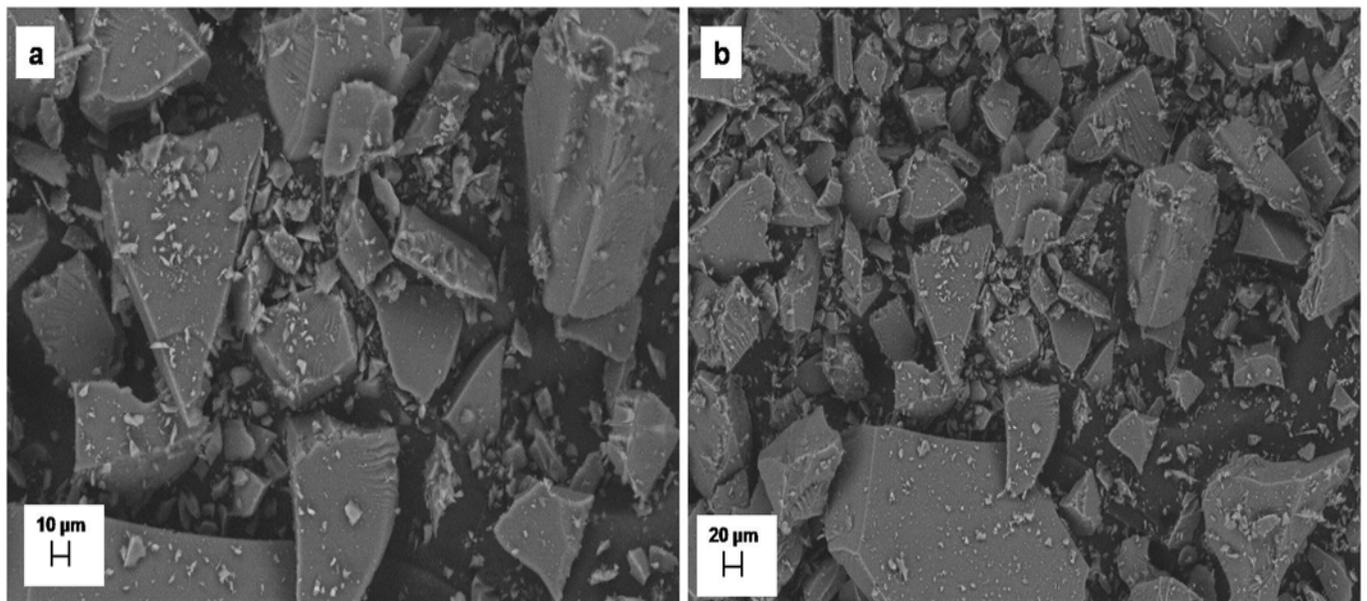


Figura 5.16: Micrografías del consolidante comercial (KSE) a diferentes aumentos.

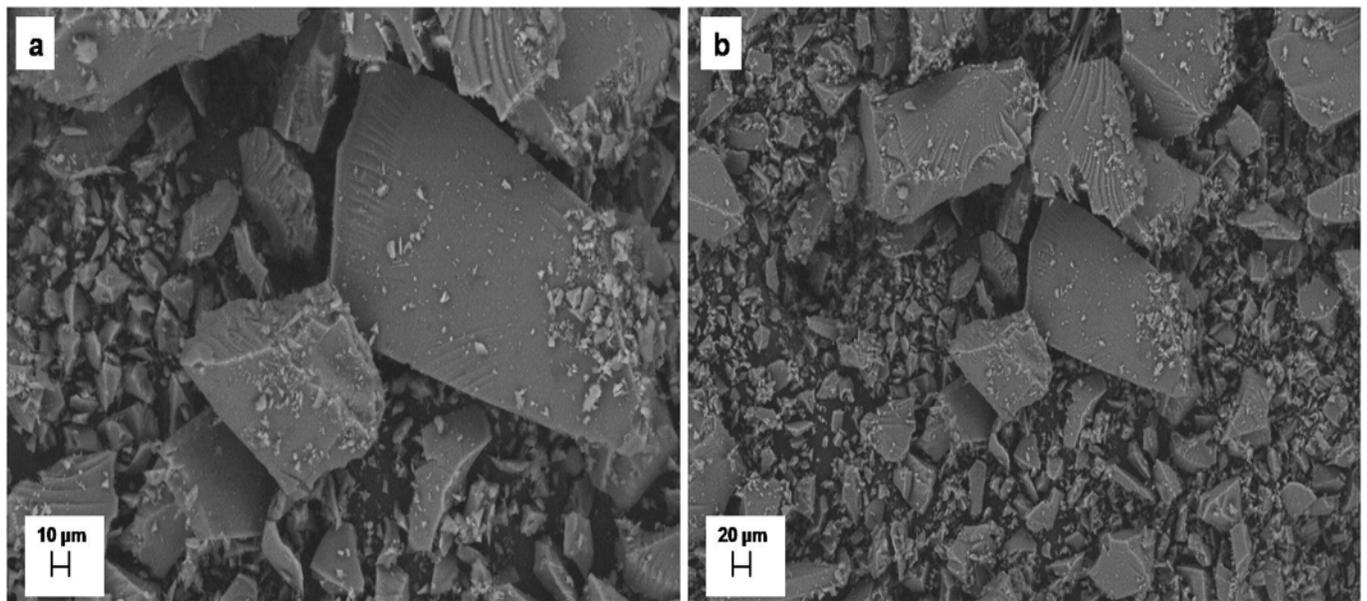


Figura 5.17: Micrografías del consolidante TS3 a diferentes aumentos.

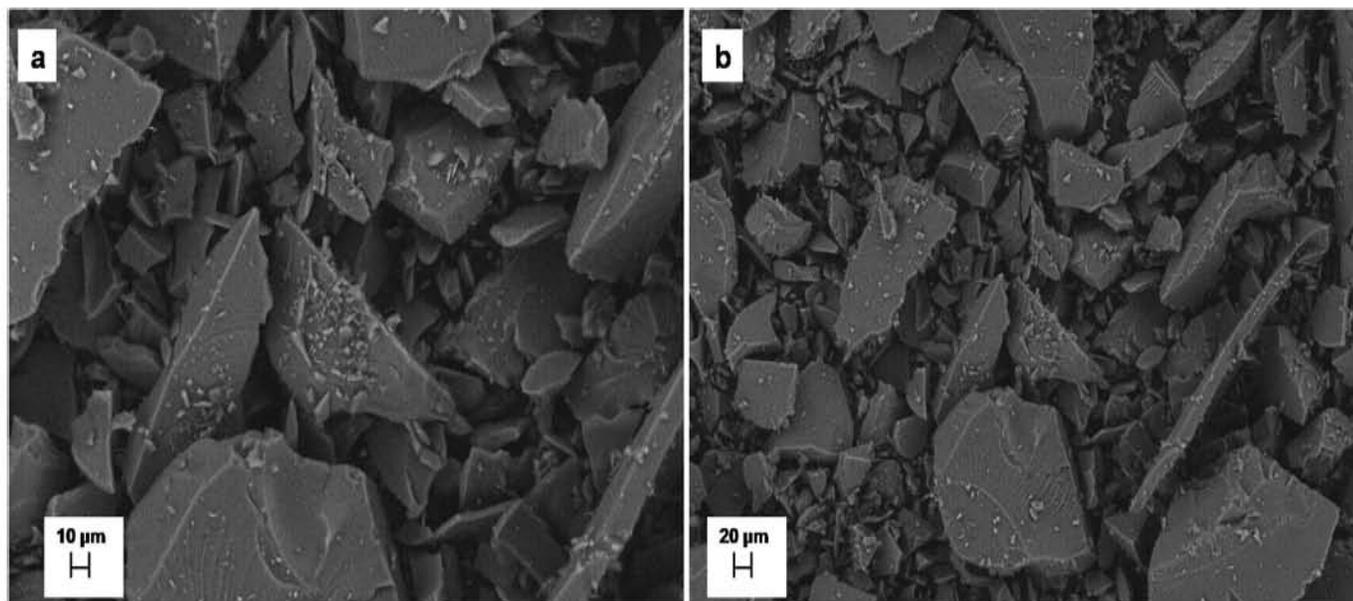


Figura 5.18: Micrografías del consolidante TSAB a diferentes aumentos.

Respecto a la composición de la muestra mediante un análisis semicuantitativo empleando EDS, se calculó una relación elemental de 1.8 O/Si para el KSE y el TS3, mientras que para el TSAB se calculó una relación de 2 Si/Al. En otros análisis realizados mediante la técnica de PIXE, se calculó nuevamente la relación del aluminosilicato, obteniendo una relación de 3 Si/Al, que corresponde a la relación de composición presente en el feldespato.

5.2.2 Caracterización textural mediante adsorción de nitrógeno

Se determinó que el material tiene poros de tipo rendija en su estructura [7], por lo que en las isotermas de adsorción de todos los consolidantes se observa una histéresis tipo H3 (ver figuras anexo D). La histéresis es pronunciada y se encuentra extendida en un intervalo amplio de presiones, dicho comportamiento es consecuencia de heterogeneidades en el material y a la poca conectividad entre los poros [20]. Los resultados son iguales a los de la piedra natural, por lo que con respecto a este mecanismo de fisiorción los consolidantes son compatibles con la piedra.

Es importante que el material de conservación sea compatible en este aspecto puesto que, asegura que los procesos de fisiorción de otros fluidos (como el agua) sean similares y no alteren las propiedades de la piedra en el futuro.

Los materiales sintetizados son mesoporosos, con un área específica BET mayor a la del producto comercial KSE (ver tabla 5.9), por lo que existe una mayor superficie de reacción con el sustrato pétreo, lo que promueve una mejor consolidación. El radio de poro de todas las muestras es cercano a la piedra nueva blanca, por lo que se espera que no disminuyan excesivamente el tamaño del poro una vez en la piedra. Es necesario considerar que estas mediciones se encuentran en el límite de sensibilidad del equipo.

Tabla 5.9: Resultados análisis BET y BJH para los consolidantes.

	Área específica _{BET} (m ² /g)	Radio de poro promedio _{BJH} (nm)
KSE	0.38	1.88
TS3	1.56	1.88
TSAB	1.63	1.88

5.3 Propiedades reológicas

Todos los consolidantes tienen un ángulo de contacto con la piedra cercano a cero, esta propiedad no fue cuantificable debido a que no se forma completamente la gota porque la superficie del sustrato es completamente afín a los consolidantes absorbiéndolos inmediatamente.

5.3.1 Viscosidad

La gráfica de esfuerzo de corte contra velocidad de corte para todos los consolidantes muestra una tendencia lineal (ver figura 5.19), de la cual la pendiente corresponde al valor de la viscosidad característico de un fluido newtoniano [21] (ver tabla 5.10). La dispersión de los datos cercanos a viscosidades muy pequeñas, se debe a que estos valores se encuentran en el límite de sensibilidad del equipo, por lo cual se consideró que el error en la medición es instrumental.

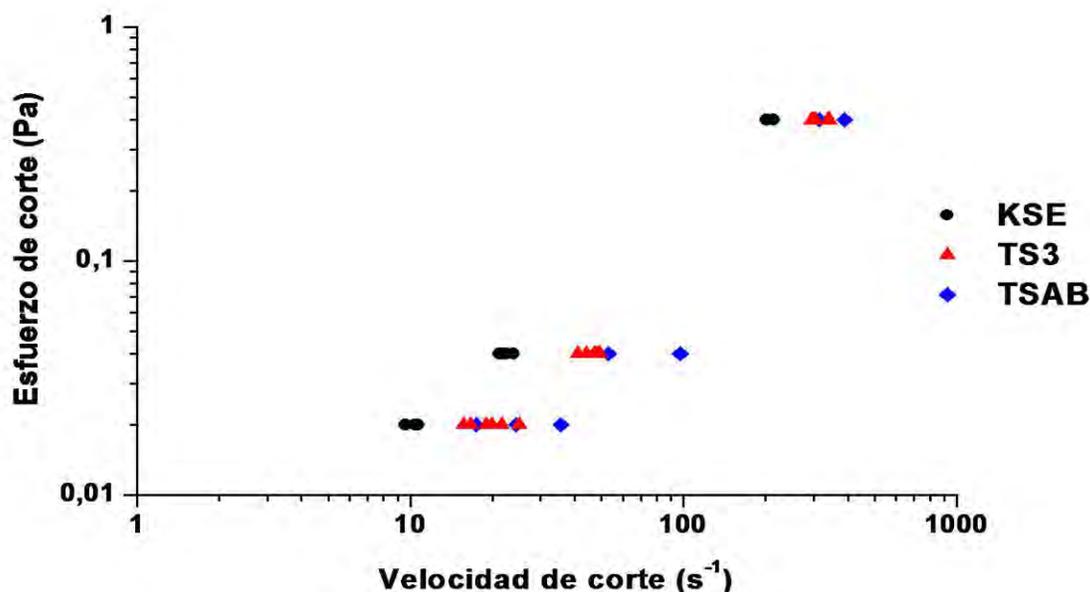
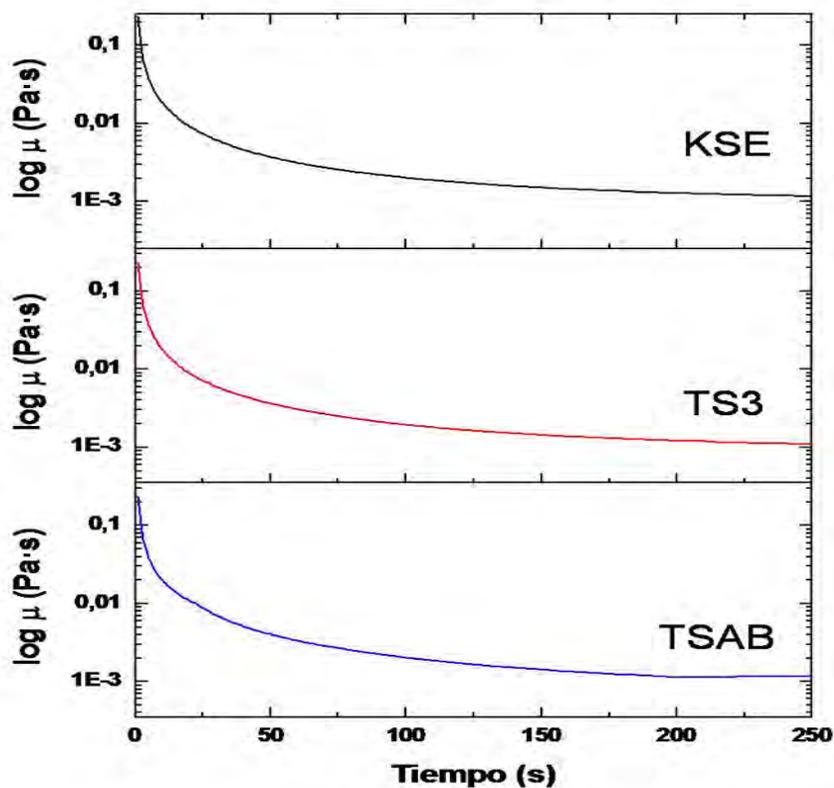
**Figura 5.19:** Reograma de los consolidantes (escala logarítmica).

Tabla 5.10: Viscosidad de los consolidantes

	μ (cP)
KSE	1.9 ± 0.02
TS3	1.2 ± 0.02
TSAB	1.2 ± 0.08

El valor de la viscosidad para los consolidantes sintetizados es igual; este valor es muy cercano a la viscosidad del producto comercial, por lo que se espera que tengan una penetración similar al aplicarse en la piedra. Durante este experimento, se observó que las mediciones para el KSE son reproducibles fácilmente, mientras que, las de los consolidantes sintetizados no lo fueron. El KSE y el TS3 fueron muy estables durante las condiciones de experimentación, mientras que, el TSAB requirió de condiciones controladas para poder realizar el experimento, debido a una rápida reacción con la humedad del medio ambiente, lo cual podría ser una desventaja para su aplicación.

**Figura 5.20:** Gráfica de viscosidad vs tiempo de los consolidantes (escala logarítmica).

En las gráficas de viscosidad en función del tiempo se observa que la viscosidad disminuye hasta alcanzar el régimen permanente (ver figura 5.20), sin embargo continúa una disminución del valor de la viscosidad con velocidad constante. El comportamiento anterior se atribuye a la evaporación de los disolventes presentes.

5.4 Conclusiones

Los consolidantes TS3 Y TSAB tienen características físicas similares a las del producto comercial KSE. Los polvos que se obtuvieron de los geles mostraron un orden estructural a corto alcance, sin embargo, de acuerdo con los espectros de infrarrojo, el TSAB es más compatible con la piedra natural a largo plazo.

El TS3 es el compuesto con menos especies de Si completamente condensadas en estado sólido, pero es el consolidante que químicamente está más disponible para reaccionar con la piedra estando en disolución. En el caso del TSAB, se obtuvo la proporción deseada de Al/Si.

Todos los consolidantes mostraron ser compatibles con las propiedades fisicoquímicas de la piedra, pero el que mostró mejores características fue el TSAB. No obstante, este consolidante como sol es menos estable que los otros debido a la rápida hidrólisis del trisec butóxido de aluminio.

Bibliografía

- [1] J. Méndez, *J. Sol-Gel Sci. Techn.*, **38**, 159 (2006)
- [2] A. Paul *Chemistry of Glasses, 2Ed* (Chapman and Hall, Great Britain, 1990) pp. 52-53
- [3] A. J. Down *Chemistry of Al, Ga, In and Tl* (Blackie Academic and Professional, Great Britain, 1993) p. 150
- [4] E. Minor-Pérez, R. Mendoza-Serna, J. Méndez-Vivar, R.C. Pless, D. Quintana Zavala, R. Torres-Robles, *J. Porous Mat.* **13**, 13 (2006)
- [5] G.A. Pozarnsky, A.V. McCormick, *J. Non-Cryst. Solids*, **190**, 212 (1995)
- [6] D. Khale, A.R. Chaudhary, *J. Mater. Sci.*, **42**, 729 (2007)
- [7] G. Wheeler *Alkoxysilanes and the Consolidation of Stone* (Getty Conservation Institute, United States of America, 2005) pp. 58-60
- [8] L. J. Alvarez, A. R. Solís, P. Bosch, *Zeolites*, **18**, 54 (1997)
- [9] R. Lizárraga, E. Holmstrom, S. C. Parker, C. Arrouvel, *Phys. Rev. B*, **83**, 094201 (2011)
- [10] O. Martínez-Zapata, J. Méndez-Vivar, P. Bosch, V.H. Lara, *J. Non-Cryst. Solids*, **355**, 2496 (2009)
- [11] D. Breck, *Zeolite Molecular Sieves: Structure, Chemistry and Use* (Wiley Interscience Publication, USA, 1974) p. 418
- [12] E. Theodosoglou, a. Koroneos, T. Soldatos, T. Zorba, K. M. Paraskevopoulos, *Bull. Geol. Soc. Greece*, **5**, 2752 (2010)
- [13] P. J. Launer, *Infrared Analysis of Organosilicon Compounds: Spectra-Structure Correlations*, <http://www.gelest.com/goods/pdf/Library/11Infra.pdf> (consultada el 10 abril 2012)
- [14] G. Socrates, R. M. Silverstein, G. C. Bassler, *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies, Tables and Charts, 3ed.* (John Wiley, New York, 2005) pp. 52, 54, 58
- [15] J. Méndez-Vivar, A. Mendoza-Bandala, *J. Non-Cryst. Solids*, **261**, 127 (2000)
- [16] K.J.D. Mackenzie, M.E. Smith, *Multinuclear Solid State NMR of Inorganic Materials* (Pergamon, Netherlands, 2002) p. 212

- [17] B. Erdogan Alver, M. Sakici, E. Yorukogullari, Y. Yilmaz, M. Guven, J. Therm. Anal. Calorim., **94**, 835 (2008)
- [18] N. Yener, M. Onal, G. Ustunisik, Y. Sarikaya, J. Therm. Anal. Calorim., **88**, 813 (2007)
- [19] J. B. Condon *Surface Area and Porosity Determinations by Physisorption* (Elsevier, England, 2006) p. 13
- [20] F. Rouquérol, J. Rouquérol, K. Sing *Adsorption by Powders and Porous Solids: Principles, Methodology and Applications* (Academic Press, Cornwall, 1999) p. 209
- [21] J. W. Goodwin, R. W. Hughes *Rheology for Chemists, An Introduction* (The Royal Society of Chemistry, Great Britain, 2000) p. 72

Capítulo 6

El proceso de consolidación de la toba volcánica

6.1 Aplicación

En el método de aplicación mediante compresas, el consolidante mojó los costados de la zona de aplicación, por esta razón, se observó que penetraba en la matriz de la piedra y en trozos líticos pero no penetró en zonas donde había cristales de cuarzo grandes, por lo que, la penetración del consolidante no fue homogénea por la misma naturaleza del sustrato.

La reacción del consolidante con la piedra cuando se aplicó en forma de goteo se monitoreó en un microscopio óptico. El KSE y el TS3 penetraron fácilmente y fueron poco perceptibles visualmente en la superficie de la piedra (ver figuras 6.1 y 6.2). El TSAB reaccionó, sin embargo, rápidamente con la humedad del aire y creó una película en su superficie (ver figura 6.3).

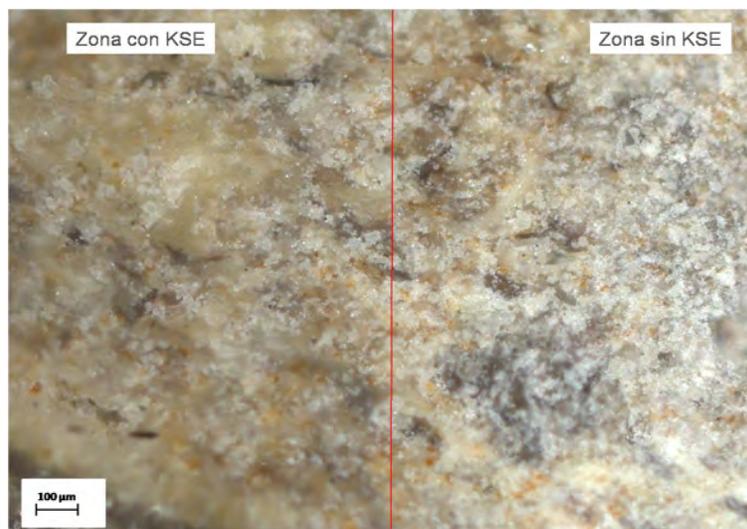


Figura 6.1: Imágenes de la piedra deteriorada amarilla, con consolidante KSE aplicado por goteo.

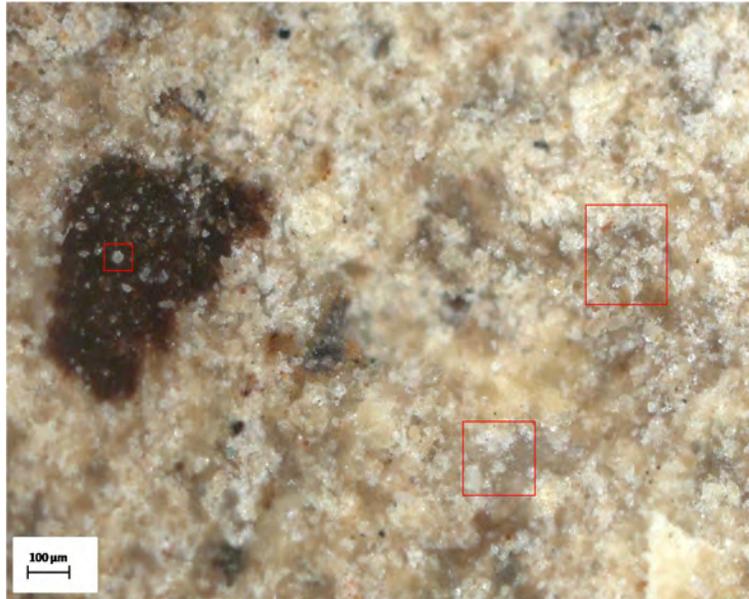


Figura 6.2: Imágenes de la piedra deteriorada amarilla, con consolidante TS3 aplicado por goteo. Se enmarcan las zonas donde se observa el consolidante.

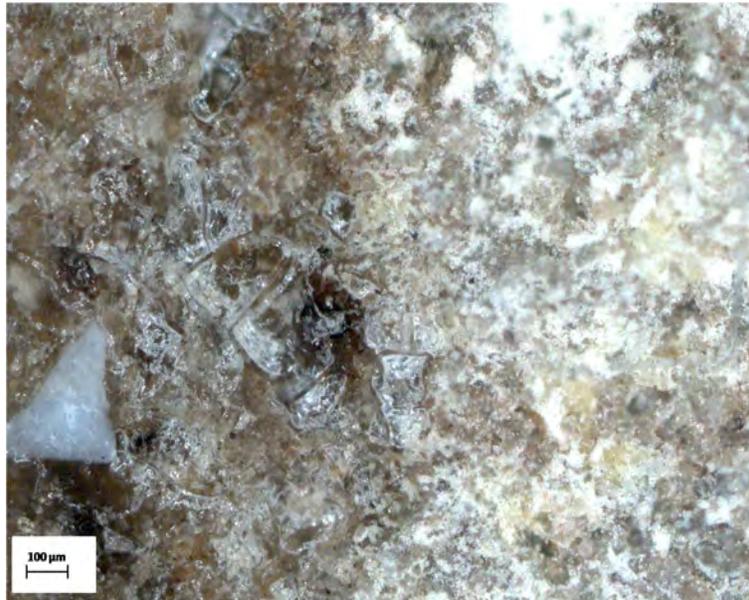


Figura 6.3: Imágenes de la piedra deteriorada amarilla, con consolidante TSAB aplicado por goteo.

De acuerdo con los resultados anteriores se determinó que el KSE y el TS3 se pueden aplicar por aspersión ó compresas, pero el TSAB por su rápida reacción, debe mantenerse lo menos posible en contacto con el ambiente, por lo que se debe aplicar con compresas o por inyección.

6.2 Evaluación del consolidante

La nomenclatura que se va a utilizar en esta sección se explica a continuación, un número antes de cada clave indica el número de meses en la cámara de envejecimiento acelerado.

PA/PBKSE: Piedra deteriorada amarilla/blanca consolidada con KSE, PA/PBTS3: Piedra deteriorada amarilla/blanca consolidada con TS3, PA/PBTSAB: Piedra deteriorada amarilla/blanca consolidada con TSAB.

6.2.1 Pruebas preliminares en polvos

En las pruebas con polvo de piedra deteriorada amarilla se sobresaturó de consolidante para asegurar que se pudiera observar por la técnica de XRD. La contribución del consolidante provocó en las muestras un aumento de peso hasta de 59% (ver tabla 6.1).

Tabla 6.1: Porcentaje en peso del consolidante en las muestras de polvo de la piedra deteriorada amarilla

Consolidante	%
KSE	59
TS3	52
TSAB	55

En el patrón de difracción de rayos X de PAKSE (ver figura 6.4), se observa un cambio en la intensidad de los picos en 29.3° que pertenece a la filipsita y los de 30.8 y 41.7° que pertenecen a la sanidina. Hay una contribución amorfa desde 6 hasta 32° .

En el difractograma de PATS3, también existe una contribución amorfa y un cambio en la intensidad de los picos en 13.6 y 26.8° (sanidina) y el de 29.3° que corresponde a la filipsita (ver figura 6.5).

En la piedra consolidada con TSAB se observa un incremento en la intensidad de los picos en 26.9 y 29.3° de la filipsita (ver figura 6.6), mientras que los picos en 32.6° (sanidina), 53.5° (sanidina) y 56.8° (tridimita) desaparecen indicando un nuevo arreglo estructural en esos planos. Se dedujo, que se producen mayores cambios en la estructura al introducir este nuevo material, por el cambio de Al por Si en el consolidante.

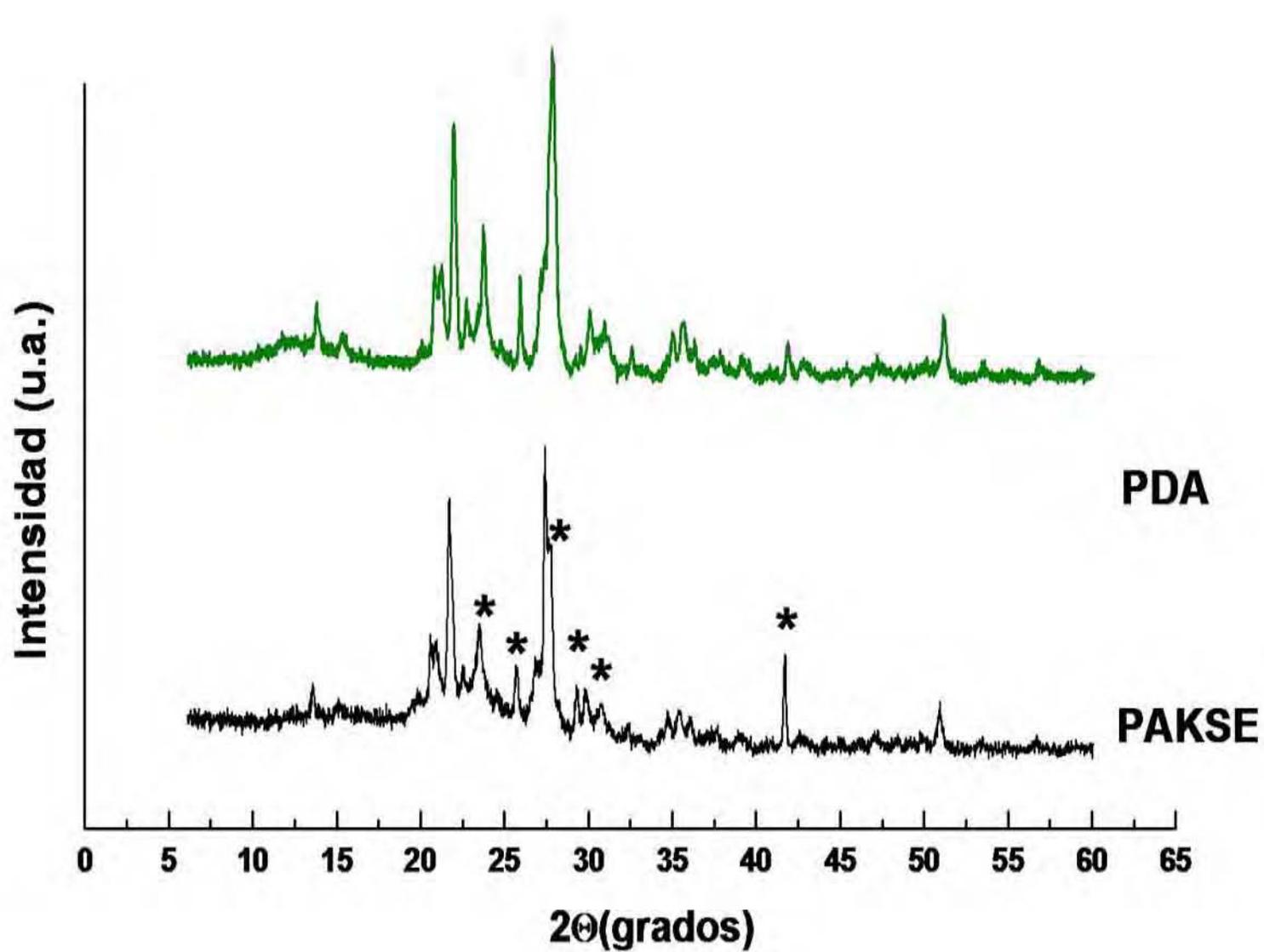


Figura 6.4: Difractograma de la piedra deteriorada amarilla (PDA) y la misma piedra consolidada con KSE, con asteriscos (*) se marcan los picos donde se observan cambios.

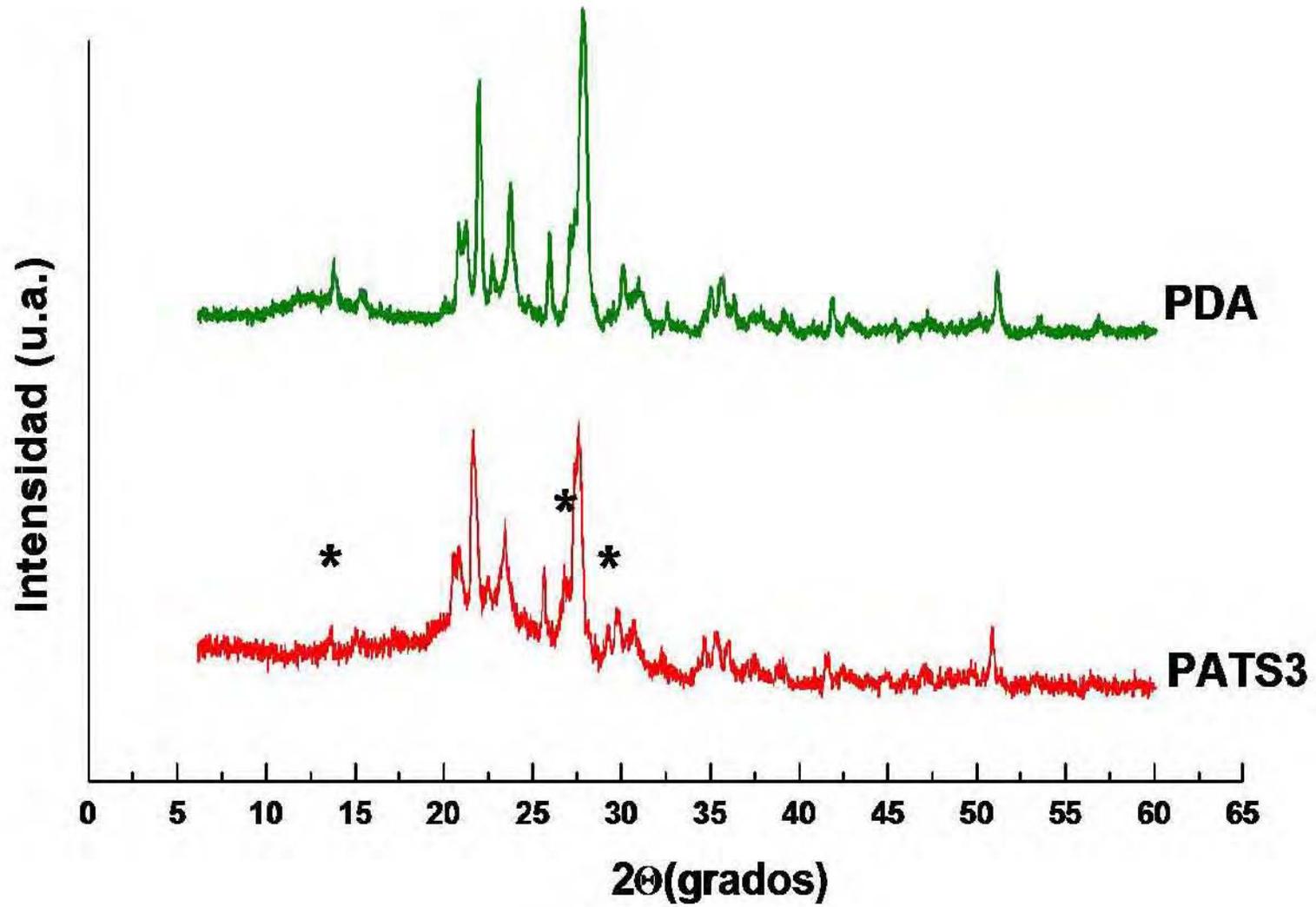


Figura 6.5: Difractograma de la piedra deteriorada amarilla (PDA) y la misma piedra consolidada con TS3, con asteriscos (*) se marcan los picos donde se observan cambios.

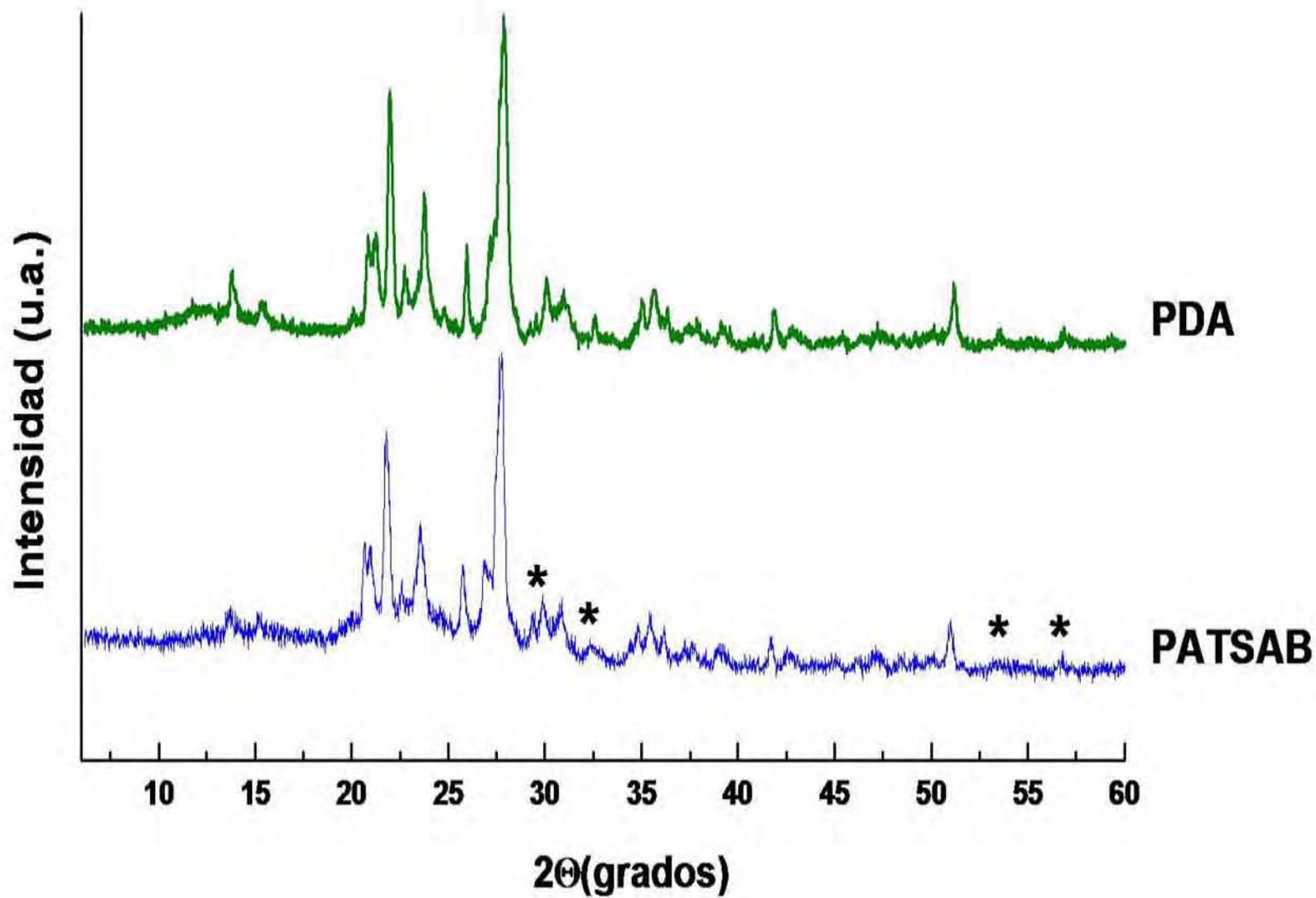


Figura 6.6: Difractograma de la piedra deteriorada amarilla (PDA) y la misma piedra consolidada con TSAB, con asteriscos (*) se marcan los picos donde se observan cambios.

La diferencia en los picos entre los tres consolidantes, se explica con planos preferenciales de reacción en la estructura del mineral, no obstante, la filipsita es la fase donde hay más moléculas de agua y favorece la reacción con el consolidante. En esta fase se observa un cambio en todos los difractogramas.

En la función de distribución radial de la piedra amarilla consolidada (ver figura 6.7), el primer pico aparece en la distancia radial de 1.6 Å que corresponde a los enlaces T-O [1-4] donde T=Al ó Si en las unidades tetraédricas estructurales de los silicatos y aluminosilicatos, en la piedra consolidada con TSAB este pico es un hombro solamente.

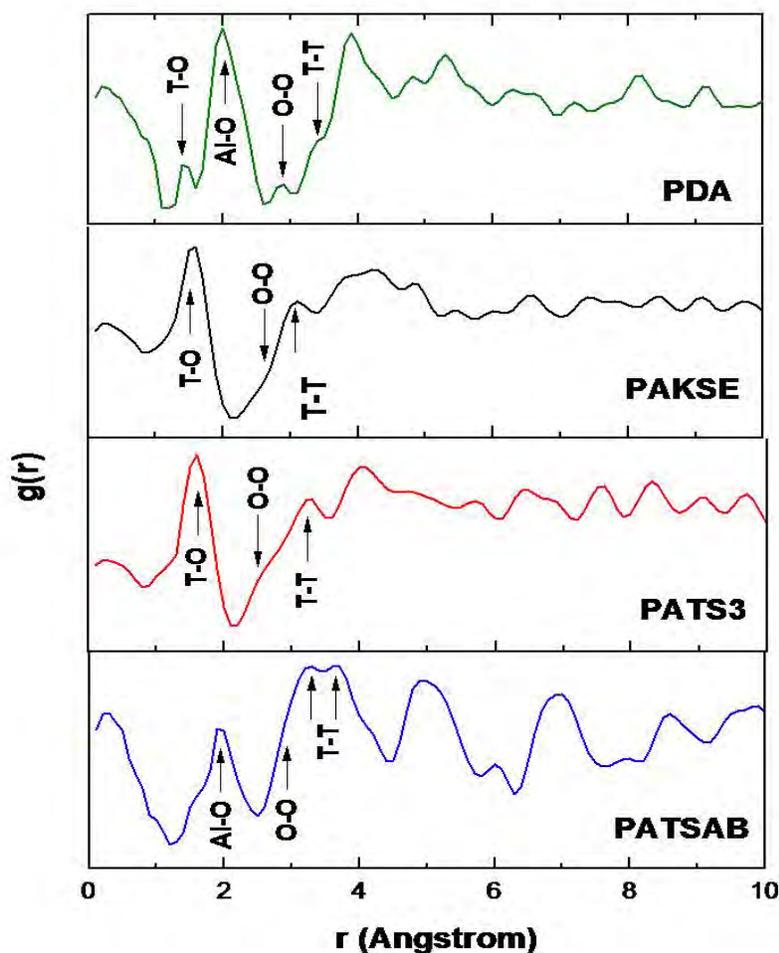


Figura 6.7: Resultados de la función de distribución radial de los consolidantes.

Un segundo pico aparece en 1.9 Å en la piedra deteriorada amarilla y en la piedra consolidada con TSAB, se atribuye al enlace Al-O de los aluminios en coordinación octaédrica con moléculas de agua, la presencia de este tipo de Al se comprobó mediante ^{27}Al NMR-MAS.

La distancia correspondiente al enlace O-O [1],[4] se observa en 2.9 Å en PDA y en las demás muestras es un hombro. En todas las muestras hay un pico en $r= 3.2$ Å que se atribuye a la distancia T-T [4], mientras que en PATSAB hay un pico en $r= 3.7$ Å que se atribuye a la distancia T-T pero con el Al en coordinación octaédrica.

Todas las muestras tienen picos anchos que indican un desorden en la estructura, pero en PATSAB se observa que hay un orden a mediano alcance.

6.2.2 Caracterización estructural

Los espectros de FTIR-ATR no presentan un cambio significativo después del primer mes de envejecimiento y después del tercer mes, se observaron algunos cambios, pero sólo en la piedra amarilla (ver figura 6.8). Inicialmente, esta técnica no fue lo suficientemente sensible y no diferenció la PNB de la PDB, por lo que no es extraño que en este caso tampoco registre cambios. Se encuentran presentes las bandas características a los tetraedros fundamentales de los tectosilicatos, previamente mencionados en la sección 4.

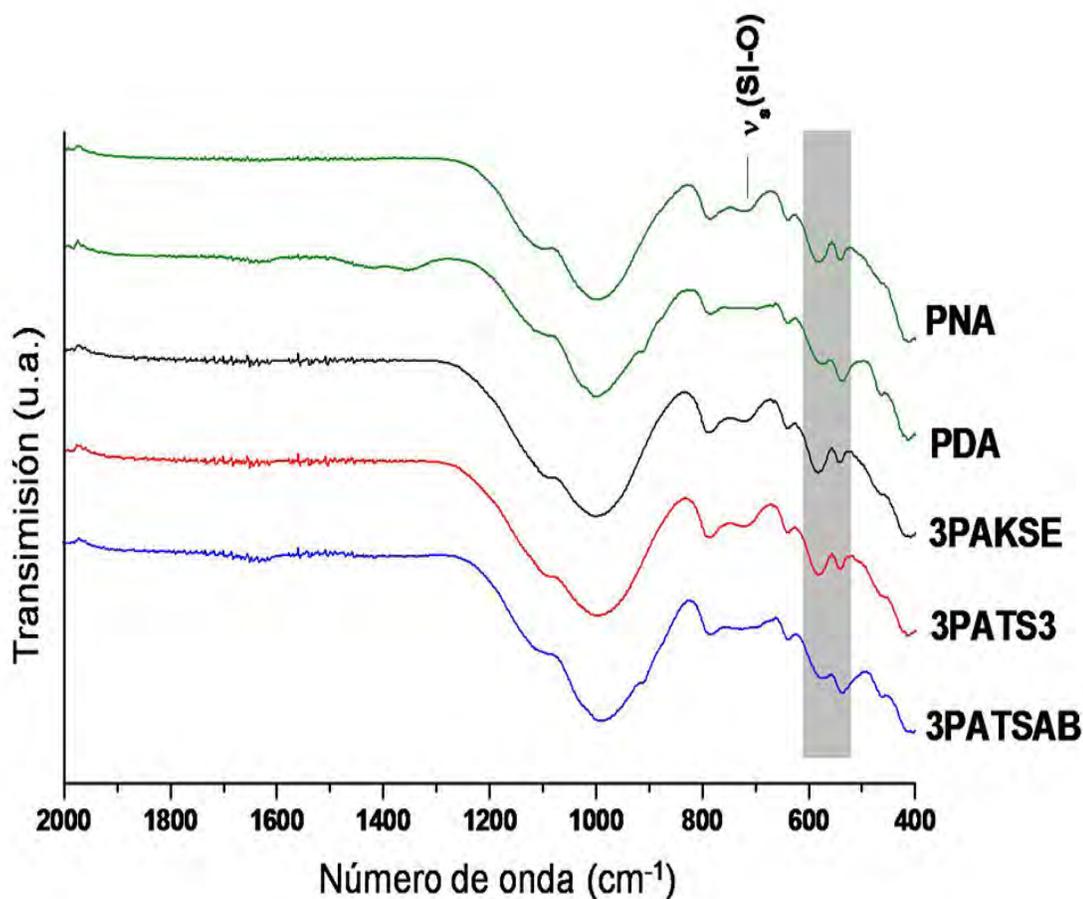


Figura 6.8: Espectros de FTIR-ATR para las piedras amarillas consolidadas después de tres meses en la cámara de envejecimiento.

En la piedra amarilla el IR evidenció los cambios en el deterioro de la piedra, con la piedra consolidada se observa que la banda en 718 cm^{-1} que corresponde a la elongación simétrica de los TO_4 internos se restablece en los espectros de 3PAKSE y 3PATS3.

El cambio en las intensidades de las bandas en 584 y 539 cm^{-1} de los espectros de 3PAKSE y 3PATS3, permite atribuir estas bandas a un modo vibracional que incluye al Si solamente y al hecho de que aumenta la cantidad de estos grupos, como se esperaba por el tipo de consolidante. En los espectros de 3PAKSE y 3PATSAB, se presenta una banda ancha en 3447 cm^{-1} y un hombro en 960 cm^{-1} ambos de poca intensidad, que se atribuye a los grupos silanoles.

Por otro lado, los espectros de ^{29}Si MAS-NMR para todas las muestras presentan una señal ancha en -99 ppm debido a la superposición de señales causado por las interacciones dipolares y la anisotropía de los desplazamientos químicos de ^{29}Si [5] y otra señal en aproximadamente -111 ppm. La deconvolución del espectro permitió la identificación de las unidades $\text{Q}^4(\text{nAl})$ en las piedras consolidadas (ver anexo F).

Las señales de los espectros de ^{29}Si MAS-NMR de las piedras consolidadas se asignaron de acuerdo con el apantallamiento de los grupos, consistentemente con las señales de las piedras sin consolidar (ver tabla 6.2).

Tabla 6.2: Desplazamientos químicos $\delta(\text{ppm})$ obtenidos para los espectros de ^{29}Si MAS-NMR de las piedras consolidadas con un mes de envejecimiento a partir del proceso de deconvolución. t=señal de la tridimita

Muestra	Desplazamientos químicos $\delta(\text{ppm})$ para $\text{Q}^4(\text{nAl})$				
	Si (4Al) ^[5,6]	Si (3Al) ^[6]	Si (2Al) ^[5-8]	Si (1Al) ^[5-8]	Si (0Al) ^[8,9]
1PBKSE	-86.9	-91.9	-96.6	-101.9 -111.6t -115.7t	-106.7
1PBTS3	-87.7	-93.8	-99.8	-105.108	-111.8t
1PBTSAB	-86.7	-94.9	-99.3	-103.3	-107.1 -112.7t
1PAKSE	-	-90.0	-95.6	-101.4 -111.3t	-106.1
1PATS3	-	-91.2	-97.7	-102.8	-107.6 -111.2t
1PATSAB	-	-87.1	-95.4	-100.4	-105.1 -111.9t

Anteriormente, en los espectros de la piedra nueva blanca, no se detectaron señales de Si(4Al) pero en este caso si hay, aunque en poca proporción con respecto a las otras señales, estas diferencias se deben a la heterogeneidad de la piedra. Mientras que, en las piedras

Tabla 6.3: Relación de intensidades de las señales ^{29}Si MAS-NMR para las piedras consolidadas con un mes de envejecimiento a partir de la deconvolución de los espectros.

Muestra	Si(3Al)/Si(0Al)	Si(2Al)/Si(0Al)
1PBKSE	0.4	0.7
1PBTS3	0.4	1.7
1PBTSAB	1.4	0.5
1PAKSE	0.3	0.8
1PATS3	0.3	1.2
1PATSAB	0.1	1.0

amarillas ya no hubo señales de grupos silanol, lo que comprueba que fue un sitio de reacción con el consolidante.

A partir de la relación de las intensidades de las señales (ver tabla 6.3) se infirió que el consolidante TSAB reaccionó selectivamente con la piedra blanca y formó principalmente unidades Si(3Al), mientras que en la piedra amarilla, formó preferencialmente unidades Si(2Al).

Las piedras consolidadas con KSE y TS3, tienen una misma proporción de unidades Q^4 de 0.3 por lo que se considera que consolidaron de una manera similar. Las relaciones de estos consolidantes en las unidades de Si(2Al) de la piedra blanca, difieren en la distribución del Al en la piedra, esto no sucede en las piedras amarillas donde el Al se encuentra en mayor cantidad (ver tabla 6.5), mientras que, el consolidante TSAB se distribuyó de manera homogénea en la PDB, porque no se detectaron unidades Q^4 enriquecidas en Al.

En las muestras con tres meses de envejecimiento se observó nuevamente la diferencia en las señales por la heterogeneidad del material (ver tabla 6.4). Se detectaron señales Q^4 de los consolidantes, sin embargo estos están en una proporción de 0.03 con respecto a las señales de los otros sitios, por lo que no se consideró significativo. Es posible que en algunas regiones el consolidante se aglomeró formando su propia red, y por eso se registra este tipo de señal.

Tabla 6.4: Desplazamientos químicos δ (ppm) obtenidos para los espectros de ^{29}Si MAS-NMR de las piedras consolidadas con tres meses de envejecimiento a partir del proceso de deconvolución. t=señal de la tridimita, k=señal del kse, ts=señal del ts3, ta=señal del tsab.

Muestra	Desplazamientos químicos δ (ppm) para Q^4 (nAl)					
	Q^0 ^[6]	Si (4Al) ^[5,6]	Si (3Al) ^[6]	Si (2Al) ^[5-8]	Si (1Al) ^[5-8]	Si (0Al) ^[8,9]
3PBKSE	-	-	-	-95.9	-99.9	-105.3 -112.1t -115.2t
3PBTS3	-	-	-96.4	-99.8	-104.2 -112.6t -117.9t	-109.3
3PBTSAB	-76.1	-	-	-99.9	-103.3	-110.3 -112.6t -119.6ta
3PAKSE	-	-	-	-96.3	-101.6	-106.1 -111.3t
3PATS3	-	-91.6	-97.1	-100.9	-	-104.2 -111.7t -119.3ts
3PATSAB	-	-88.9	-93.2	-98.7	-103.3	-108.2 -112.2t

Tabla 6.5: Relación de intensidades de las señales ^{29}Si MAS-NMR para las piedras consolidadas con un mes de envejecimiento a partir de la deconvolución de los espectros.

Muestra	Si(2Al)/Si(0Al)
1PBKSE	0.3
1PBTS3	1.8
1PBTSAB	2.6
1PAKSE	1.2
1PATS3	1.1
1PATSAB	2.0

En el espectro de ^{27}Al MAS-NMR de las piedras, después de un mes en la cámara de envejecimiento (ver figura 6.9), hay una señal en 4.3 ppm que corresponde a aluminio en sitios octaédricos y una segunda señal en 58.6 ppm, que se asignó a aluminios en un ambiente tetraédrico rodeado de unidades Q^4 de silicio [6].

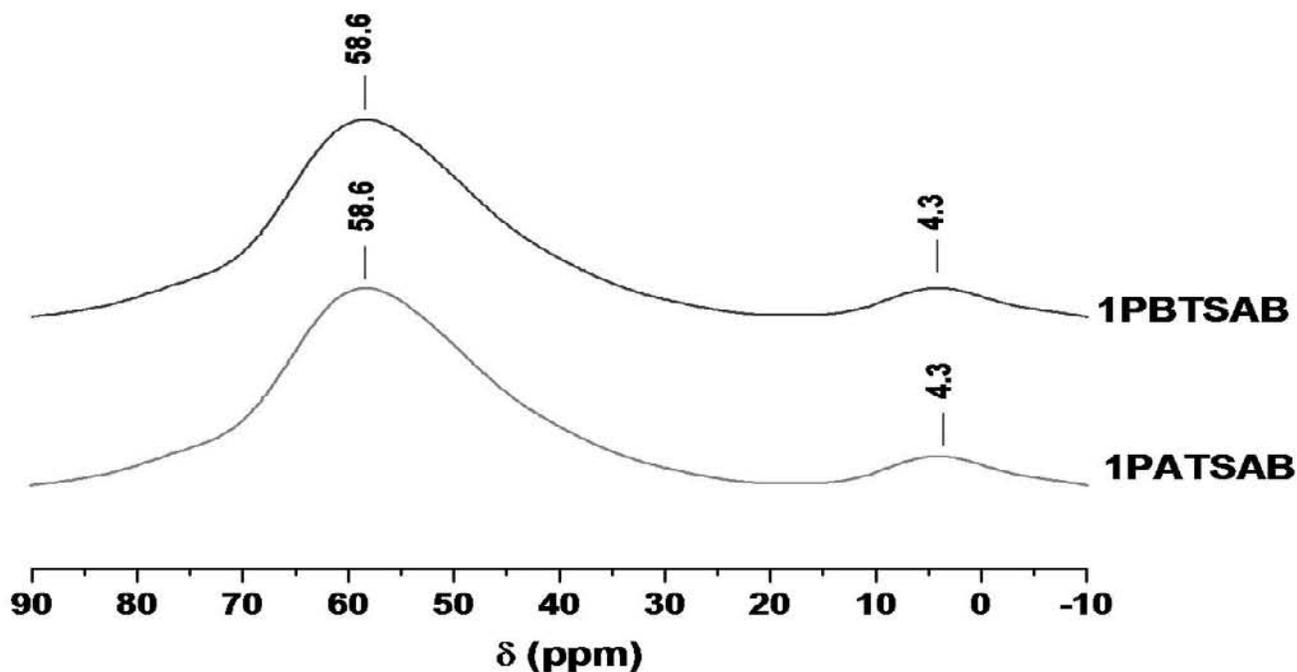


Figura 6.9: Espectros de ^{27}Al MAS-NMR de las piedras consolidadas con TSAB después de un mes de envejecimiento acelerado.

En el espectro ^{27}Al MAS-NMR de PDA, después de tres meses en envejecimiento (ver figura 6.10), todavía hay una señal en 4.4 ppm, mientras que en la piedra blanca esta señal no está presente, lo cual se explica por la aguas de coordinación de los Al.

En los análisis termogravimétricos del primer y tercer mes de envejecimiento, fueron evidentes los procesos de evaporación de moléculas de agua, similares a los de la piedra sin consolidar (ver tablas 6.6 y 6.7). En comparación con la piedra blanca deteriorada, en la piedra blanca que se consolidó con KSE disminuyó el porcentaje de pérdida de peso por adsorción de agua y también el porcentaje de pérdida de peso por agua de coordinación y deshidroxilación por ser sitios de reacción para el consolidante. Hubo dos procesos diferentes de evaporación de agua de cristalización. El primer proceso se atribuye a aguas de cristalización del consolidante, y el segundo a aguas de cristalización en la piedra.

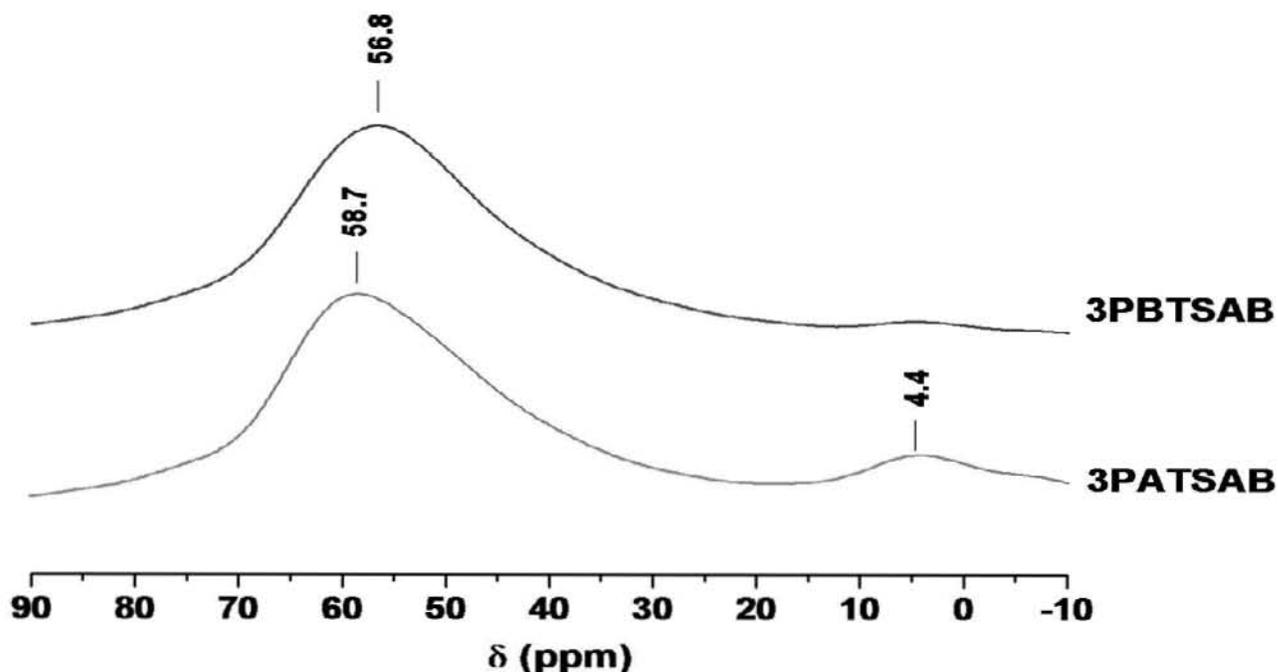


Figura 6.10: Espectros de ^{27}Al NMR de las piedras consolidadas con TSAB después de tres meses de envejecimiento acelerado.

En la 3PBTS3 disminuyó poco el porcentaje de agua de adsorción y nuevamente se observaron dos procesos diferentes de evaporación de agua de cristalización. El porcentaje de agua de coordinación disminuyó hasta ser el mismo que en la piedra nueva blanca. Mientras que, en 3PBTSAB se presentó un aumento en la cantidad de agua de adsorción y también se observaron dos procesos de evaporación de agua de cristalización como en las muestras anteriores, en esta muestra no hay evaporación de aguas de coordinación, esto se explica por el hecho de que el consolidante reaccionó con las moléculas de agua de la piedra.

En comparación con la piedra amarilla deteriorada, en 3PAKSE y 3PATS3 el porcentaje de pérdida de peso por adsorción de agua se encuentra por debajo del valor de la PNA (0.9%) y disminuye el porcentaje de pérdida por agua de coordinación.

En las piedras que se consolidaron con TSAB, aumentó la cantidad de agua de adsorción y disminuyó el porcentaje de evaporación de aguas de coordinación. En el caso de las piedras que tienen este consolidante, aumentó la cantidad de agua adsorbida se atribuye a los Al presentes en el material.

El proceso de evaporación observado en la piedra blanca tratada con los tres consolidantes muestra que, en este tipo de piedra los consolidantes no penetraron completamente, y quedó cierto porcentaje en la superficie.

Tabla 6.6: Resultados de los análisis termogravimétricos en distintos procesos de evaporación de agua para las piedras blancas consolidadas.

	Agua adsorbida		Agua de cristalización		Agua de coordinación	
	T (°C)	Pérdida de peso (%)	T(°C)	Pérdida de peso (%)	T(°C)	Pérdida de peso (%)
3PBKSE	72.5	0.5	259.9	0.4	603.9	0.7
			356.7	0.6		
3PBTS3	93.6	1.3	262.5	0.8	497.5	0.8
			344.6	0.9		
3PBTSAB	93.8	2.0	297.6	1.4	-	-
			340.8	1.0		

Tabla 6.7: Resultados de los análisis termogravimétricos en distintos procesos de evaporación de agua para las piedras amarillas consolidadas.

	Agua absorbida		Agua de cristalización		Agua de coordinación	
	T (°C)	Pérdida de peso (%)	T(°C)	Pérdida de peso (%)	T(°C)	Pérdida de peso (%)
3PAKSE	72.5	0.4	358.0	1.3	566.3	0.8
3PATS3	85.2	0.7	348.5	0.5	588.1	0.4
3PATSAB	91.3	1.7	441.4	3.9	535.1	0.6

La evaporación de agua proveniente de los consolidantes, no está presente en las piedras amarillas debido esta piedra está más deteriorada y reaccionó más con el consolidante. Los porcentajes de pérdida de peso por estos procesos son similares a los de las piedras nuevas, lo que muestra que, el consolidante disminuye la capacidad de absorción de agua sin inhibirla totalmente. Sin embargo, es necesario mencionar que estos porcentajes son relativos puesto que no es posible comparar directamente los valores de absorción de una piedra a otra, por la heterogeneidad del material.

6.2.3 Caracterización morfológica y textural

En las micrografías de la piedra blanca consolidada con KSE se observa como el consolidante queda en superficie como recubrimiento formando mallas de SiO₂ (ver figura 6.11), mientras que esto no se observa en la piedra deteriorada amarilla, en la cual, la superficie es homogénea y se encuentran menos espacios vacíos.

En las micrografías de las piedras consolidadas con TS3 no es posible distinguir el material consolidante del sustrato (ver figura 6.12), pero se aprecia cómo rellenó homogéneamente los poros de la piedra disminuyendo su microporosidad. En la figura 6.13, se observa desde una perspectiva perpendicular a la superficie principal de la piedra, el consolidante TS3 en la parte superior derecha y como cubre los cristales de sanidina formando una nueva matriz de SiO₂.

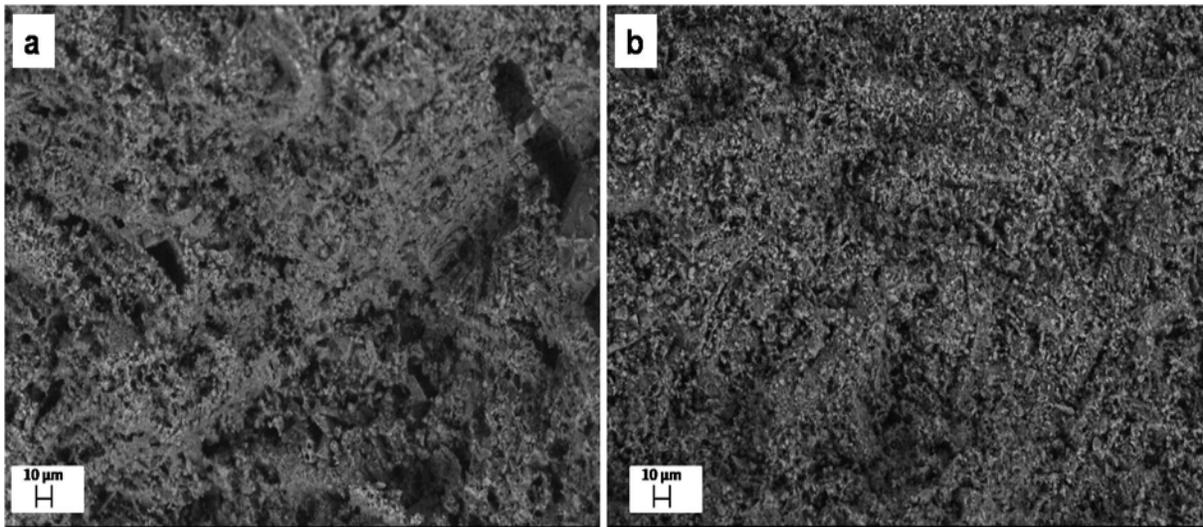


Figura 6.11: Micrografías de piedra consolidada con KSE. a) Toba blanca y b) Toba amarilla.

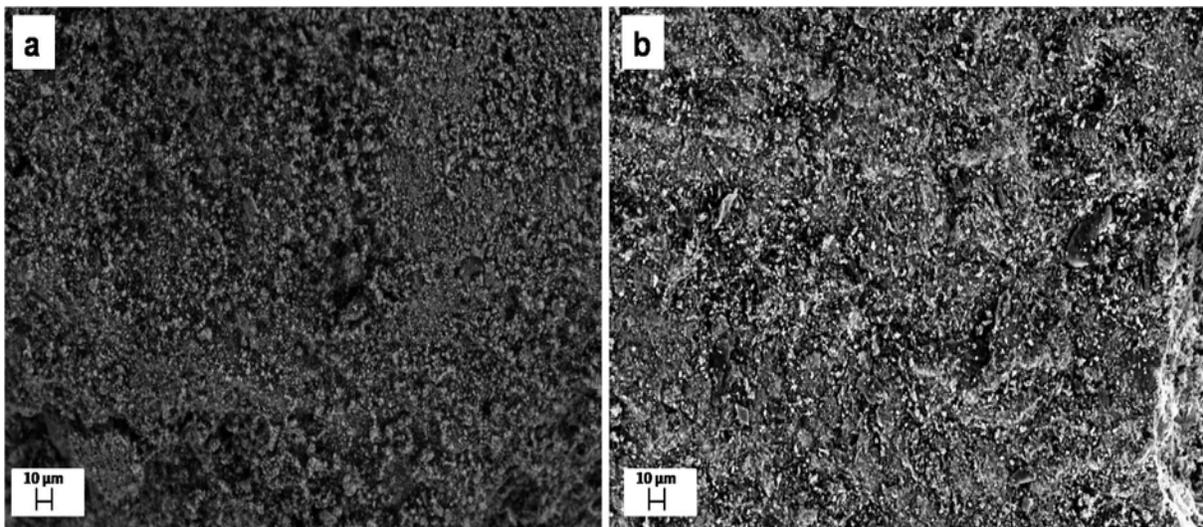


Figura 6.12: Micrografías de piedra consolidada con TS3. a) Toba blanca y b) Toba amarilla.

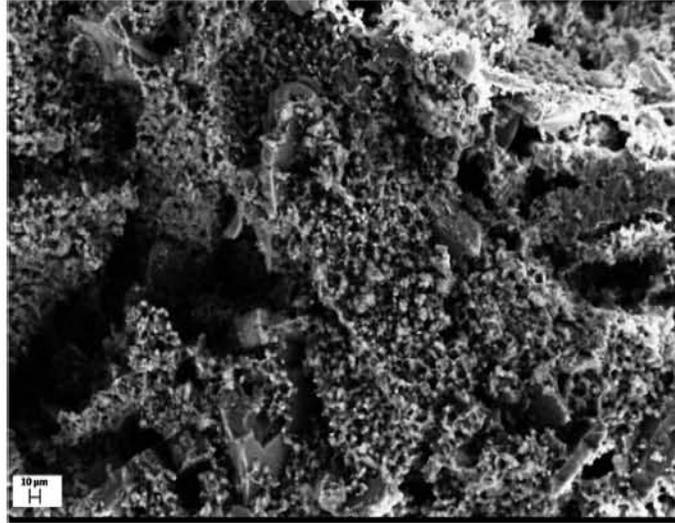


Figura 6.13: Micrografías de la piedra deteriorada amarilla consolidada con TS3 donde se observa en la parte superior derecha las partículas del consolidante.

En las piedras que se consolidaron con TSAB y comparando con las micrografías del capítulo 4, se observan superficies homogéneas en los dos tipos de piedra pero un tamaño de partícula pequeño en el caso de la toba amarilla (ver figura 6.14). En ambos casos es difícil distinguir el consolidante de la piedra, lo que demuestra la compatibilidad de los materiales.

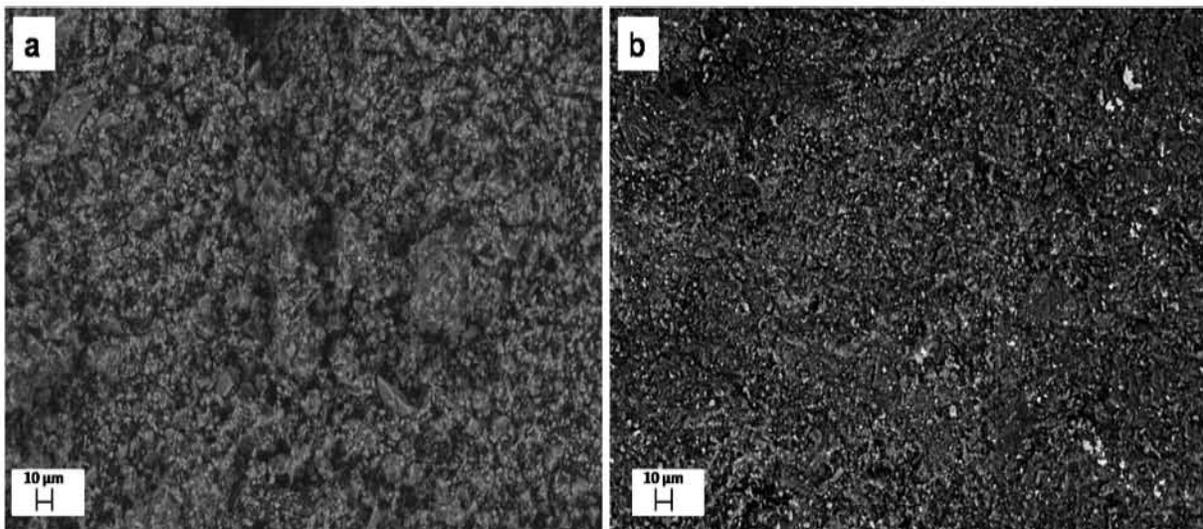


Figura 6.14: Micrografías de piedra consolidada con TSAB a) Toba blanca y b) Toba amarilla.

Los consolidantes TS3 y TSAB disminuyen la porosidad del sustrato sin sellar el material, esto es evidente en la figura 6.15 en comparación con la figura 4.15.

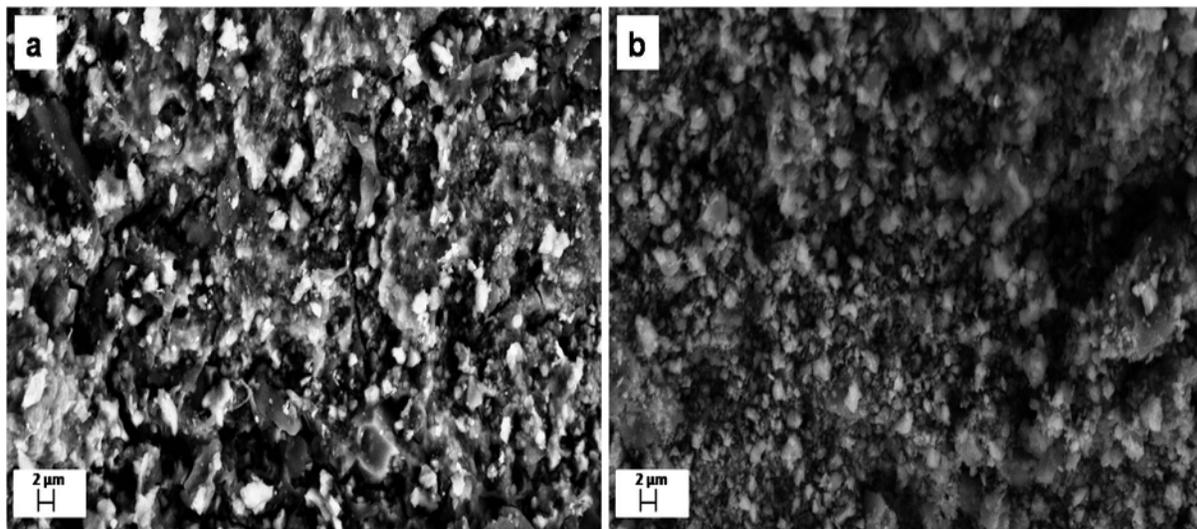


Figura 6.15: Micrografías de la piedra consolidada donde se observa una disminución en la porosidad del material. a) PDA consolidada con TS3, b) PDB consolidada con TSAB.

En todas las piedras consolidadas se observó un comportamiento de fisisorción igual al de las piedras nuevas, demostrando que este proceso se efectúa a pesar de la aplicación del consolidante (ver anexo G). Las isotermas son de tipo IV con una histéresis de tipo H3 [7].

Tabla 6.8: Resultados análisis BET para las piedras consolidadas

	Área superficial _{BET} (m ² /g)
3PBKSE	7.2
3PBTS3	7.7
3PBTSAB	7.2
3PAKSE	10.7
3PATS3	10.6
3PATSAB	13.2

El área específica BET aumentó para todas las piedras (ver tabla 6.8), esto se explica por la formación de una red de poros secundaria, dentro de los poros originales de la piedra. La piedra amarilla tiene un área específica mayor en comparación con la piedra blanca, esto se debe al área específica original de la piedra.

Los resultados que se presentan son después del tercer mes de envejecimiento, estos resultados son similares a los del primer mes de envejecimiento, por lo que se infiere que esta red se forma desde que empieza a gelificar el consolidante. Esta nueva porosidad, tiene la misma forma de tipo rendija pero el radio de poro promedio determinado por el método BJH es de 1.88 nm, que es el mismo radio de los poros de los consolidantes.

6.2.4 Propiedades macroscópicas

Las probetas consolidadas no variaron el valor de su densidad, para la piedra blanca fue de 1.6 g/cm^3 y para la piedra amarilla fue de 1.8 g/cm^3 .

Durante la prueba de porosidad, todas las piedras en los primeros cinco minutos tuvieron una velocidad de absorción de agua de 0.4 cm/min , pero posteriormente los valores de la velocidad cambiaron dependiendo del consolidante aplicado (ver tabla 6.9).

Tabla 6.9: Resultados de pruebas de porosidad y velocidad de absorción de agua para las piedras consolidadas.

	Porosidad (%)	Vel. abs. (cm/min)
PDA	55.4	0.10
PAKSE	13.6	0.02
PATS3	19.04	0.40
PATSAB	20.5	0.02
PDB	33.7	0.80
PBKSE	8.7	0.01
PBTS3	28.5	0.04
PBTSAB	21.9	0.30

La consolidación dependió del tipo de piedra y se observó por este método que en la PDA los consolidantes disminuyeron su porosidad, pero no impidieron su absorción. Mientras que, en la piedra blanca consolidada con KSE disminuyó su porosidad y prácticamente no absorbió agua, mientras que los consolidantes sintetizados (TS3 y TSAB) disminuyeron menos drásticamente la porosidad y velocidad de absorción de agua.

Mediante los resultados de esta prueba y al relacionarlos con lo que se observó en SEM, se puede determinar que el consolidante comercial al crear una malla de dióxido de silicio sobre la piedra disminuye su absorción de agua y sella los poros, mientras que los consolidantes sintetizados, disminuyen la porosidad sin alterar su capacidad de absorción.

En las pruebas mecánicas, las piedras consolidadas con TS3 tuvieron una capacidad de carga mayor que con los otros consolidantes y alcanzaron valores cercanos a las piedras nuevas. El TSAB aumentó ligeramente la capacidad de carga de todas las piedras (ver figura 6.16).

Los resultados del esfuerzo ejercido que se representan por el módulo de Weibull es de 10.2 para las piedras consolidadas con KSE y TS3, mientras que para las piedras consolidadas con TSAB es de 5.5. El material consolidado con silicato es mucho más resistente que las piedras deterioradas y que las piedras nuevas. En un proceso de consolidación, es deseable que las piedras tengan una resistencia mecánica un poco mayor a la de las piedras originales del edificio, para no causar perfiles de distribución de carga diferentes y provocar una falla

estructural. Las piedras consolidadas con aluminosilicatos tuvieron un módulo de Weibull cercano a la piedras originales deterioradas.

Una característica especial que se observó en las pruebas de compresión, fue la homogeneidad en el patrón de ruptura y capacidad de carga para cada serie de probetas. A pesar de que la piedra seguía siendo heterogénea por sus cargas, las probetas tuvieron comportamientos similares en cada serie, esto indica que el consolidante homogeneiza la superficie de la piedra distribuyendo los esfuerzos, haciéndola más resistente.

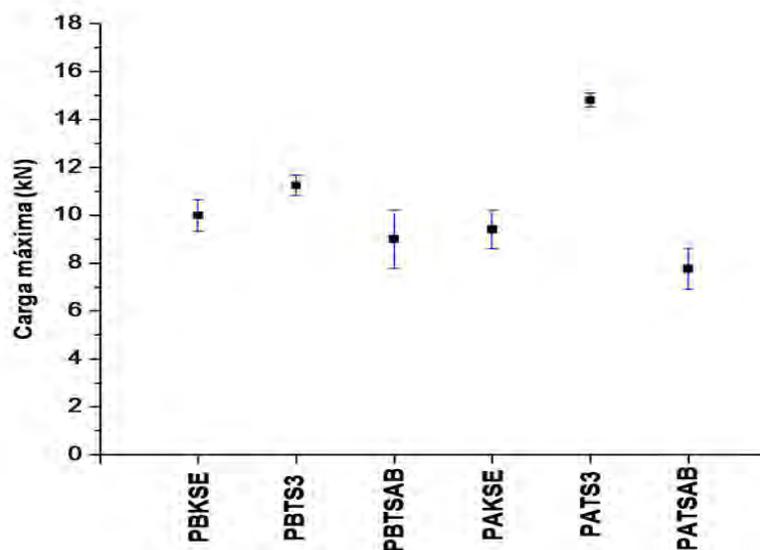


Figura 6.16: Carga máxima soportada en compresión por las muestras de piedra consolidadas.

En el caso de la evaluación de color de las piedras consolidadas, todas se encuentran en una misma región de color (ver figura 6.17). Las piedras consolidadas con TSAB tienen un mayor componente rojo y es más luminoso que los otros consolidantes, pero la diferencia es de tres unidades, por lo que no es perceptible para el ojo humano [8].

Al comparar los valores de las piedras consolidadas con los de las piedras deterioradas (ver tabla 6.10), se observa que el KSE opaca la piedra blanca y la hace un poco más verde y amarilla. El TS3, hace la piedra un poco más luminosa, roja y amarilla, finalmente en las consolidadas con TSAB es donde se observan los cambios más significativos: la piedra es más luminosa, roja y amarilla.

Las diferencias de color con la piedra blanca deteriorada son menores o iguales a tres unidades, así que no es un cambio perceptible para el ojo humano; es importante notar que la saturación, no cambió en ningún consolidante lo que significa que no tiene apariencia de estar "mojada".

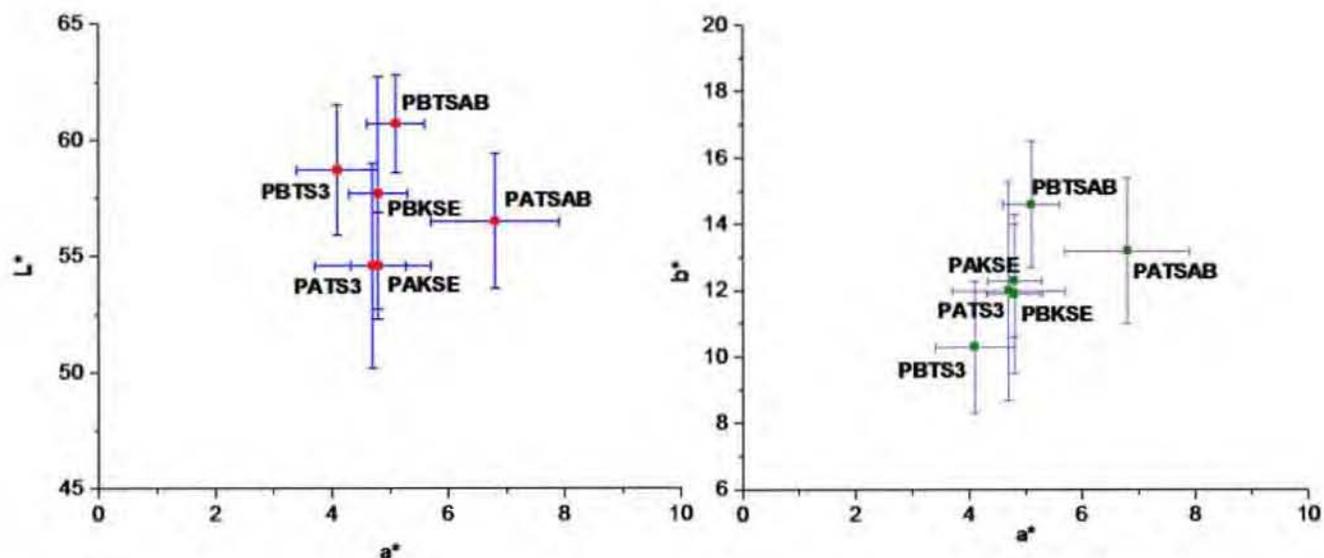


Figura 6.17: Gráficas de las componentes de color (Sistema CIE Lab) para los diferentes tipos de piedra consolidados. Los valores grandes en la desviación estándar de las medidas de luminosidad es debido a la heterogeneidad de la matriz.

En la piedra amarilla se observaron mayores cambios en todas las componentes (ver tabla 6.11) porque como la piedra tiene una mayor cantidad de óxidos de hierro, al añadir el consolidante estos compuestos interaccionaron de manera diferente con la luz alterando su color. El KSE y TS3, tuvieron un mayor efecto en la piedra amarilla haciéndola más azul y verde, mientras que el TSAB no alteró drásticamente los componentes de color, pero sí la luminosidad.

Tabla 6.10: Diferencias de color entre las piedras blancas deterioradas y las piedras consolidadas.

	ΔL^*	Δa^*	Δb^*	ΔC^*	Δh
PBKSE	-0.5	0.8	0.3	0.5	0.0
PBTS3	0.5	0.1	-1.3	-1.2	0.0
PBTSAB	2.5	1.1	3.0	3.2	0.0

Nuevamente las piedras mostraron un cambio menor o igual a tres unidades, por lo que no es perceptible este cambio, excepto en las piedras consolidadas con TSAB que son más brillosas. No se observaron colores saturados en las piedras amarillas.

Tabla 6.11: Diferencias de color entre las piedras amarillas deterioradas y las piedras consolidadas

	ΔL^*	Δa^*	Δb^*	ΔC^*	Δh
PAKSE	3.0	-2.2	-2.2	-2.9	0.1
PATS3	3.06	-2.3	-2.5	-3.2	0.1
PATSAB	4.9	-0.2	-1.3	-1.2	0.0

6.3 Evaluación de la penetración del consolidante

Con el fin de evaluar la penetración de los consolidantes, se trató de observar alguna diferencia en el microscopio electrónico de barrido, pero, como se comentó previamente, en los consolidantes sintetizados no hubo una diferencia en las fases observadas. Sin embargo, en el caso del KSE sí se observó una pequeña malla en la superficie de la piedra.

Posteriormente, se pigmentaron los consolidantes y se aplicaron por el método de compresas, se rompieron las probetas y se observó la zona pigmentada. Nuevamente, no fue posible medir con precisión su penetración, sólo se observó una capa pigmentada de aproximadamente 0.4 mm. Después de estas pruebas, se decidió utilizar la técnica de PIXE para evaluar esta propiedad, y se calculó un factor de enriquecimiento en Si y Al con respecto a la piedra deteriorada (ver tabla 6.12).

Tabla 6.12: Factores de enriquecimiento elemental y relación Al/Si en las piedras consolidadas.

	$F_e Si$	$F_e Al$	Al/Si
PDB	-	-	0.21
PBKSE	1.03	-	0.17
PBTS3	1.05	-	0.16
PBTSAB	0.99	1.15	0.25
PDA	-	-	0.27
PAKSE	0.99	-	0.31
PATS3	1.11	-	0.15
PATSAB	0.96	1.18	0.34

En la piedra blanca hay un factor de enriquecimiento de silicio igual a uno, en los tres consolidantes, y aumentó la proporción de Al/Si en la piedra consolidada con TSAB, como se esperaba. La piedra amarilla se enriqueció más con el TS3, mientras que la relación de Al/Si aumentó con el consolidante TSAB.

El TS3 consolidó en mayor proporción la piedra amarilla y el TSAB se distribuyó homogéneamente en las piedras porque favoreció al silicio y al aluminio en proporciones iguales. Los otros elementos detectados (Cl, K, S, Ca, Ti, Fe) cambiaron sus proporciones en las piedras consolidadas lo que indica que el consolidante se absorbió superficialmente en la piedra.

El hecho de que la proporción de Si de la piedra consolidada con respecto a la piedra deteriorada fue cercano a la unidad, indica que los consolidantes penetraron muy poco, y por la sensibilidad de la técnica de análisis se infirió que probablemente fue del orden de micrómetros. Comparando, con lo que se observó con el consolidante pigmentado, se podría estimar una penetración de $400 \mu m$, en el caso de la piedra deteriorada amarilla que era la más porosa.

Se han reportado distintos niveles de penetración para los consolidantes de tipo alcoxisilano, dependiendo de las características de las rocas. Por ejemplo, C. Miliani *et. al.* reportan 40 mm de penetración en rocas areniscas, medidos por la acción capilar en las paredes de las probetas y en SEM sólo se observó en la superficie de la roca consolidada [9]. J. Mosquera *et. al.* reportan que sólo hubo penetración superficial en rocas tipo granito, pero sí observaron un aumento de la resistencia [10].

Otras técnicas más sofisticadas se han utilizado, como radiografías por neutrones, pero sólo reportan imágenes, no medidas de penetración [11], [12]. En piedras calizas se reportó una penetración de 3 mm, lo cuales se midieron mediante una técnica de microperforación, en la cual se determinaban los perfiles de dureza de la roca; con este método también se midió un efecto residual del consolidante en 1.5 cm a partir de los 3 mm [13].

Una de las publicaciones más recientes, utiliza radiografía y tomografía de rayos X para medir la penetración de consolidantes alcoxisilanos en rocas areniscas, las cuales en su composición tienen materiales de tipo esponjoso, provenientes del océano. Reportan una porosidad del material de 43.9% y una penetración de 14 mm, después de haber sumergido las probetas en 1.5 cm de consolidante durante 60 min. La menor penetración fue de 1 mm para las rocas con porosidad de 14.3% [14].

Comparando los resultados anteriores con los que se obtuvieron en esta investigación, se concluye que, la penetración del consolidante está determinada no sólo por las características intrínsecas del consolidante como son la viscosidad y tensión superficial y ángulo de contacto con la superficie, sino también por la porosidad y grado de deterioro de la piedra.

Al contrario de lo que se suele aceptar en restauración, los consolidantes no son materiales que logran penetrar a una profundidad de centímetros en la piedra por sí mismos. En esta investigación, a pesar de que los consolidantes sintetizados tenían una viscosidad muy baja y eran completamente afines a la superficie de la roca, se infirió el área modificada tiene un espesor variable y que el nivel de penetración no sobrepasa los micrómetros (ver figura 6.18).

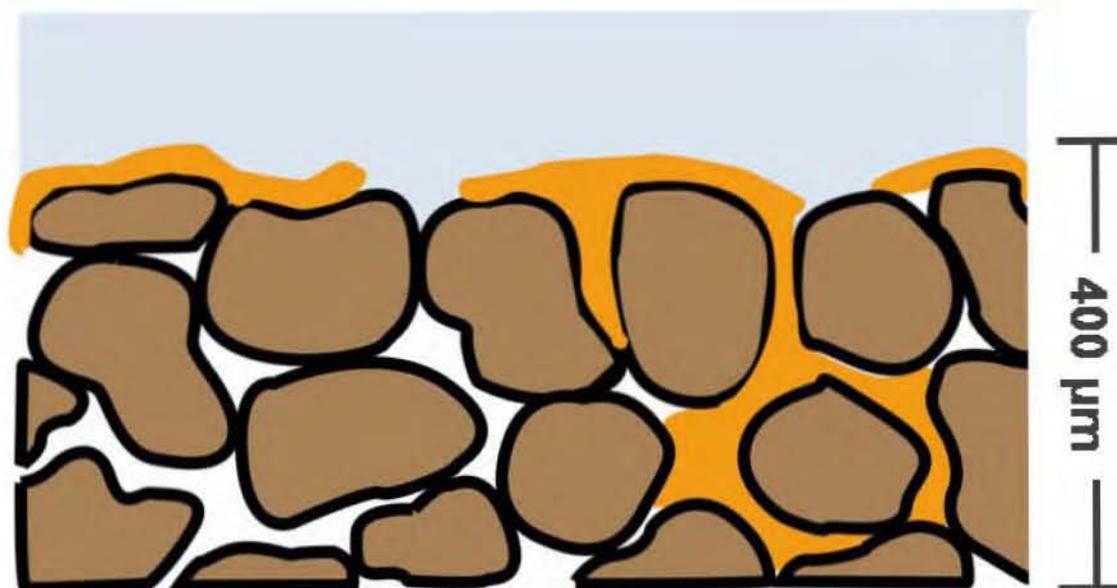


Figura 6.18: Modelo del proceso de consolidación en la piedra. El consolidante se marca en color naranja.

Es importante considerar las formas y tiempos de aplicación de los consolidantes, así como las características del inmueble en sus distintos puntos y los agentes específicos que actúan sobre cada zona. Además, por la manera en que se realizan los métodos de restauración no hay una aplicación homogénea en toda la piedra, por lo que no es posible establecer una penetración promedio considerando este hecho. El método de aplicación por inyección es el único en el que se asegura que se penetra hasta el núcleo de la piedra, por el hecho de que se aprovechan las cavidades internas para difundir el consolidante. Por lo tanto, que dependiendo de los niveles de penetración que se requiera en el proceso de restauración, se deben considerar distintas formas de aplicación del consolidante.

6.4 Conclusiones

Los consolidantes que se sintetizaron para restaurar este tipo de roca son compatibles y no alteran las propiedades de la piedra, sin embargo, los consolidantes KSE y TS3 reaccionan preferencialmente con la piedra amarilla y al contrario, el TSAB fue un mejor consolidante para la piedra blanca.

Las propiedades de adsorción y desorción no fueron modificadas por añadir los consolidantes pero la absorción de agua sí cambió en el caso del KSE, donde la piedra se volvió hidrofóbica. Esta característica, aunque en primera instancia parezca favorable, no lo es, porque evita la difusión al exterior del agua que se encuentra dentro de la piedra.

Los resultados que se obtuvieron en este capítulo, se explican por el hecho de que el consolidante se absorbe en la superficie de la piedra y entra en los poros reponiendo el material disgregado por el deterioro. La medición del espesor y homogeneidad de la capa del consolidante es una propiedad que no fue posible medir cuantitativamente, por la compatibilidad de los materiales sintetizados que tienen los mismos elementos que la piedra. Pero se concluye que es superficial por los resultados en PIXE, NMR-MAS y TGA.

Si los consolidantes tuvieran algún elemento completamente ajeno a la naturaleza de la piedra, entonces sería más sencillo identificarlo por un análisis elemental; pero se volvería al problema de la compatibilidad con el sustrato, por la utilización de materiales con naturaleza diferente.

Bibliografía

- [1] L. J. Alvarez, A. R. Solís, P. Bosch, *Zeolites*, **18**, 54 (1997)
- [2] J. Méndez, *J. Sol-Gel Sci. Techn.*, **38**, 159 (2006)
- [3] R. Lizárraga, E. Holmstrom, S. C. Parker, C. Arrouvel, *Phys. Rev. B*, **83**, 094201 (2011)
- [4] O. Martínez-Zapata, J. Méndez-Vivar, P. Bosch, V.H. Lara, *J. Non-Cryst. Solids*, **355**, 2496 (2009)
- [5] E. Lippmaa, M. Mägi, A. Samoson, G. Engelhardt, A.R. Grimmer, *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 4889 (1980)
- [6] K.J.D. Mackenzie, M.E. Smith, *Multinuclear Solid State NMR of Inorganic Materials* (Pergamon, Netherlands, 2002) p. 273
- [7] J. B. Condon, *Surface Area and Porosity Determinations by Physisorption* (Elsevier, England, 2006) p. 13
- [8] S. K. Shevell, *The Science of Color, 2nd ed* (Optical Society of America and Elsevier, Italy, 2003) p. 203-206
- [9] C. Miliani, M. Velo-simpson, G. Scherer, *J. Cult. Herit.*, **8**, 1 (2007)
- [10] J. Mosquera, J. Pozo, L. Esquivias, T. Rivas, B. Silva, *J. Non-Cryst. Solids*, **311**, 185 (2002)
- [11] F. Hameed, B. Schillinger, A. Rohatsch, M. Zawisky, H. Rauch, *Nucl. Instrum. Meth. A*, **605**, 150 (2009)
- [12] V. Chudde, M. Dierick, J. Vlassenbroeck, B. Masschaele, E. Lehmann, P. Jacobs, L. Van Hoorebeke, *J. Cult. Herit.*, **8**, 331 (2007)
- [13] J. Delgado Rodrigues, A. Ferreira Pinto, D. Rodrigues da Costa, *J. Cult. Herit.*, **3**, 117 (2002)
- [14] M. Stavikova, F. Krejci, J. Zemlicka, M. Pech, P. Kotlik, J. Jakubek, *J. Cult. Herit.*, (2012), artículo en prensa doi:10.1016/j.culher.2012.01.010

Capítulo 7

Conclusiones

Numerosos inmuebles históricos en el Occidente de México están contruidos en el Occidente de México con toba volcánica. En este trabajo, se sintetizaron dos consolidantes poliméricos inorgánicos innovadores, uno de los cuales, es un nuevo material de tipo aluminosilicato, que no se encuentra comercialmente disponible en la actualidad. Los consolidantes, reaccionan con la piedra y forman un equivalente amorfo de los minerales geológicos, renovando la estabilidad de los materiales pétreos deteriorados.

A partir de la caracterización de las probetas del templo de Santa Mónica en Guadalajara, Jalisco, se encontró la presencia de arcillas, zeolitas e hidróxidos de hierro. Estos compuestos, se formaron durante el proceso de deterioro del templo del siglo XVI. También, se determinó que la toba amarilla es más susceptible al deterioro que la toba blanca, porque al tener una mayor cantidad de aluminio, este adsorbe más agua, causando su hidrólisis y posterior extracción de la piedra. Por esta razón, se propuso la síntesis de un consolidante de tipo silicato (TS3) para conservar la piedra amarilla y uno de tipo aluminosilicato (TSAB) para la piedra blanca.

Los resultados experimentales muestran que los consolidantes sintetizados, cumplen con los requisitos establecidos internacionalmente en conservación: son compatibles fisicoquímicamente con la piedra, no alteran la apariencia física del sustrato y permiten que se repita el tratamiento de conservación en el futuro, en caso de ser necesario.

A largo plazo, el proceso de consolidación es irreversible. Los estudios hechos a las piedras consolidadas después de seis años por envejecimiento acelerado, no mostraron deterioros posteriores causados por la aplicación de los consolidantes, asegurando la estabilidad a mediano plazo de los materiales propuestos. Durante el envejecimiento acelerado, las probetas se sometieron a ciclos de humectación-condensación y luz UV. Estas condiciones, se impusieron para verificar que la piedra tratada no fuera hidrofóbica y que, en caso de que quedaran cadenas orgánicas de los consolidantes estos no reaccionaran con la luz. Se recomienda para estudios posteriores, realizar el envejecimiento de los materiales con agua acidificada, para simular las condiciones ciudadinas en las cuales normalmente se encuentran estos materiales, y proponer un modelo del avance de deterioro con respecto al tiempo. Con estos resultados, se podría estimar en cuánto tiempo se requiere hacer una segunda intervención en el bien cultural.

Las características del TS3, permiten que el consolidante, se aplique por aspersión, compresas e inyección, y se puede utilizar para fijar y consolidar, porque no cambia el aspecto de la piedra. El TSAB, reacciona rápido, por lo que se debe aplicar por inyección o con compresas para evitar el contacto con la humedad del aire.

El hecho de que el proceso de síntesis pueda llevarse a cabo en un laboratorio de química básico, y a un costo asequible para los presupuestos de las instituciones que se dedican a la conservación, representa una ventaja para su implementación y aplicación *in situ* por los restauradores mexicanos. Además, de que permite el diseño de consolidantes específicos, con la perspectiva de que se realicen modificaciones en las proporciones y tipos de reactivos, para lograr los mejores resultados en las intervenciones en el patrimonio cultural de nuestro país, de acuerdo con la problemática específica que se aborde.

En los proyectos de intervención, no es posible utilizar todas las técnicas analíticas así que, de acuerdo con los resultados que se obtuvieron propongo una metodología mínima para la caracterización fisicoquímica completa con el mínimo de material de muestra y así entender la interacción entre los consolidantes y la roca. Para esta metodología, es necesario tomar 1 mg de muestra de la piedra para realizar todos los análisis y un trozo de 1 mm² para el SEM. Se utilizaría DRX, ²⁹Si y ²⁷Al MAS-NMR, SEM, adsorción de nitrógeno, medición de color con tabla Munsell porque con este método se registran los cambios perceptibles al ojo humano y medición de la dureza con la escala de Mohs. Los análisis anteriores, proveen la información necesaria para tener fundamentos científicos de las características de las piedras consolidadas y poder evaluar algún tratamiento nuevo.

Anexo A

Ficha técnica y de seguridad de los consolidantes de piedra TS3 y TSAB

Ficha técnica

Consolidantes de piedra TS3 y TSAB

Datos característicos del producto

Contenido de sustancia activa: aprox. 99%

Sistema de catalizador: ácido

Viscosidad a 18°C y 24%HR: 1.2 cP

Color: transparente

Olor: TEOS, alcohol

Datos característicos del producto después de la aplicación

Producto secundario de la reacción: etanol o butanol (se evapora)

Vida útil en almacenamiento:

1 año completamente cerrado y protegido de la luz.

Propiedades del producto

Sistema de una sola fase.

Sin productos secundarios nocivos para la obra.

El consumo del producto depende del método de aplicación y la capacidad de absorción de la piedra.

Limitaciones

Para una consolidación efectiva se requieren estudios y pruebas de

Aplicación del producto

- Antes de la aplicación hay que desalinizar la superficie y protegerla de la lluvia.
- Los utensilios de trabajo deben estar limpios y secos
- En el momento de la aplicación la temperatura del entorno se debe situar entre 8° C y 25° C.
- Durante el momento de la aplicación se debe evitar el contacto con trabajadores, transeúntes y superficies que no vayan a ser tratadas.
- Usar todo el equipo de seguridad: lentes, mascarilla, guantes y ropa cerrada.
- Usar mínima presión si se aplica por aspersión.
- Se puede aplicar el producto en distintos ciclos con intervalos de 5-15 minutos entre ellos. Los estudios en laboratorio determinan el tiempo de espera y el número de aplicaciones.
- Si se desea retirar el consolidante inmediatamente se debe lavar la superficie con etanol.
- Si se requiere un segundo tratamiento, se debe dejar pasar por lo menos un mes entre tratamientos.
- Vaciar en un envase limpio y seco la cantidad de consolidante que se va a aplicar y mantener el contenedor del consolidante completamente cerrado cuando no se está distribuyendo el producto.
- Después de la utilización, y antes de interrupciones largas del trabajo los materiales deben ser limpiados a fondo con alcohol.

Ficha de seguridad

Consolidantes de piedra TS3 y TSAB

Medidas de Seguridad

- Evitar contacto con los ojos, piel e inhalación del producto.
- Utilizar el producto en un lugar ventilado.
- Vestir ropa cerrada para prevenir el contacto con la piel.
- Utilizar guantes que resistan solventes y mascarilla para solventes en todo momento.
- Utilizar lentes de seguridad en todo momento.
- En caso de un derrame en la piel lavar con alcohol NO usar agua.

Sustancias extintoras apropiadas

Espuma resistente al alcohol
Dióxido de carbono CO₂
Polvo extintor
Sustancias extintoras inapropiadas por razones de seguridad
Agua a pleno chorro

Recomendación

Si se desperdicia o cae el consolidante: mezclar los restos de producto gelificados con agua y dejar esperar a que termine la reacción. El gel de sílice solidificado se puede eliminar junto con residuos mixtos de obra y demolición.

Anexo B

Tabla cromática del sistema CIE $L^*a^*b^*$

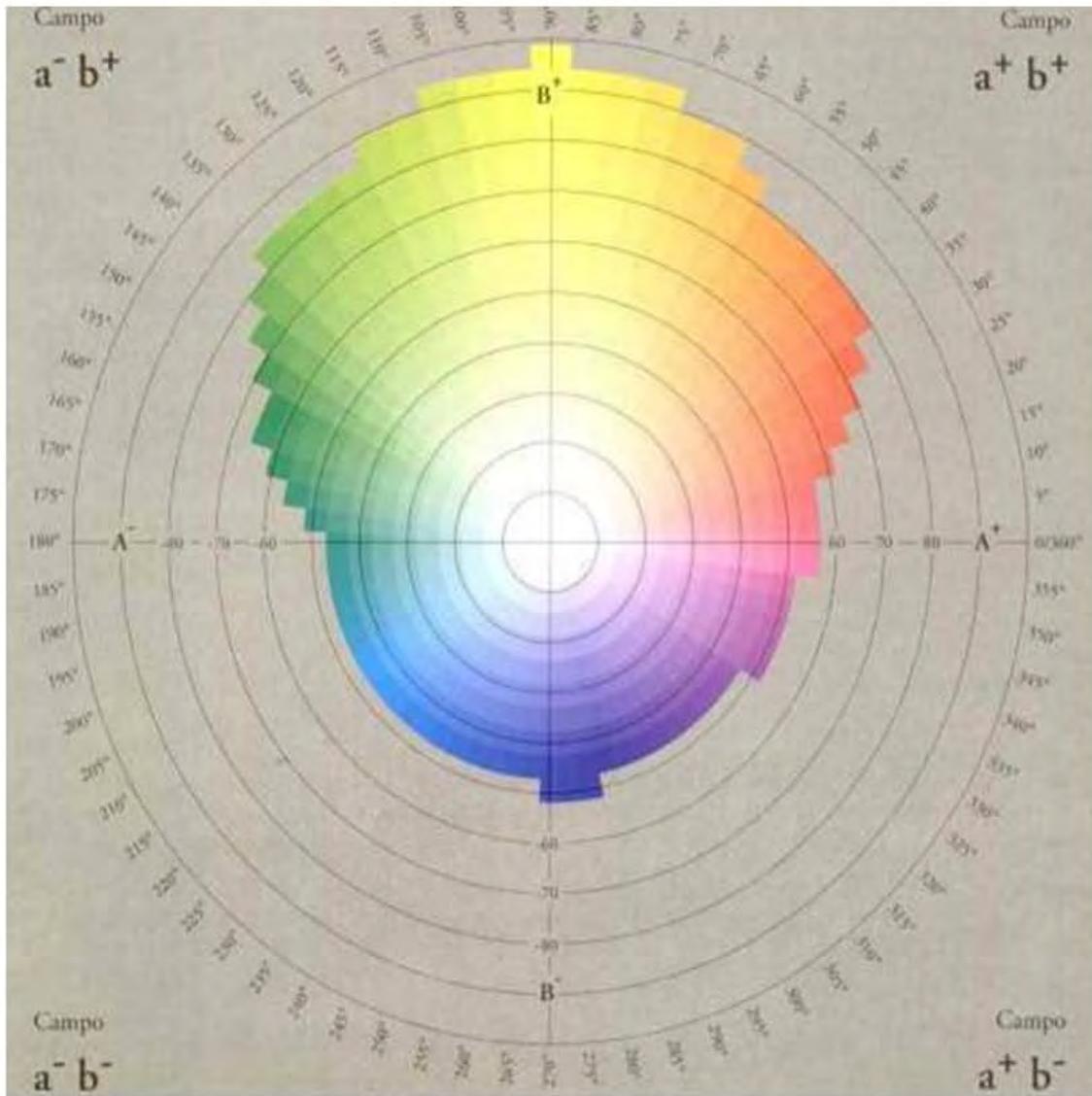


Figura B.1: Tabla cromática en coordenadas CIE Lab (J. C. Sanz, R. Gallego, *Diccionario del Color*, (Ediciones Akal, Madrid, 2001) p.241)

Anexo C

Resultados de la deconvolución de los espectros de ^{29}Si MAS-NMR de las muestras de las piedras

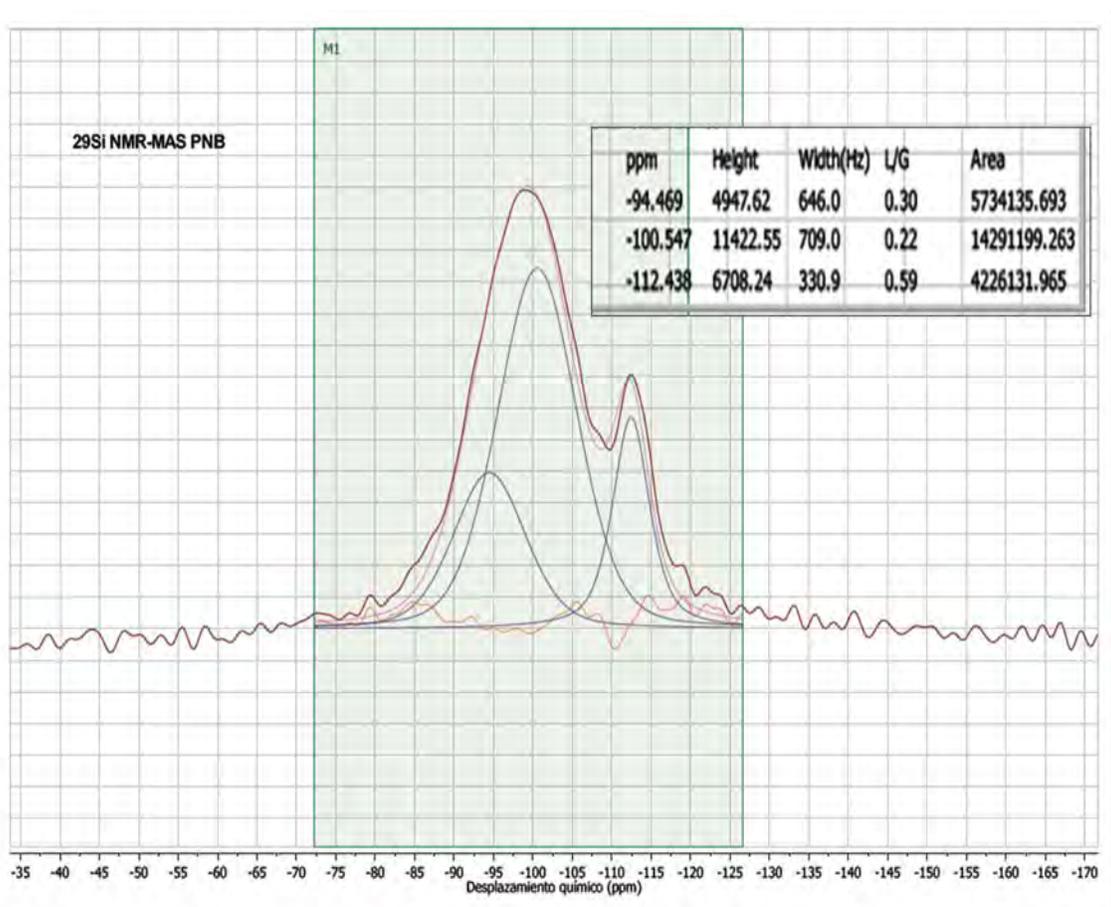


Figura C.1: Espectro de la piedra nueva blanca.

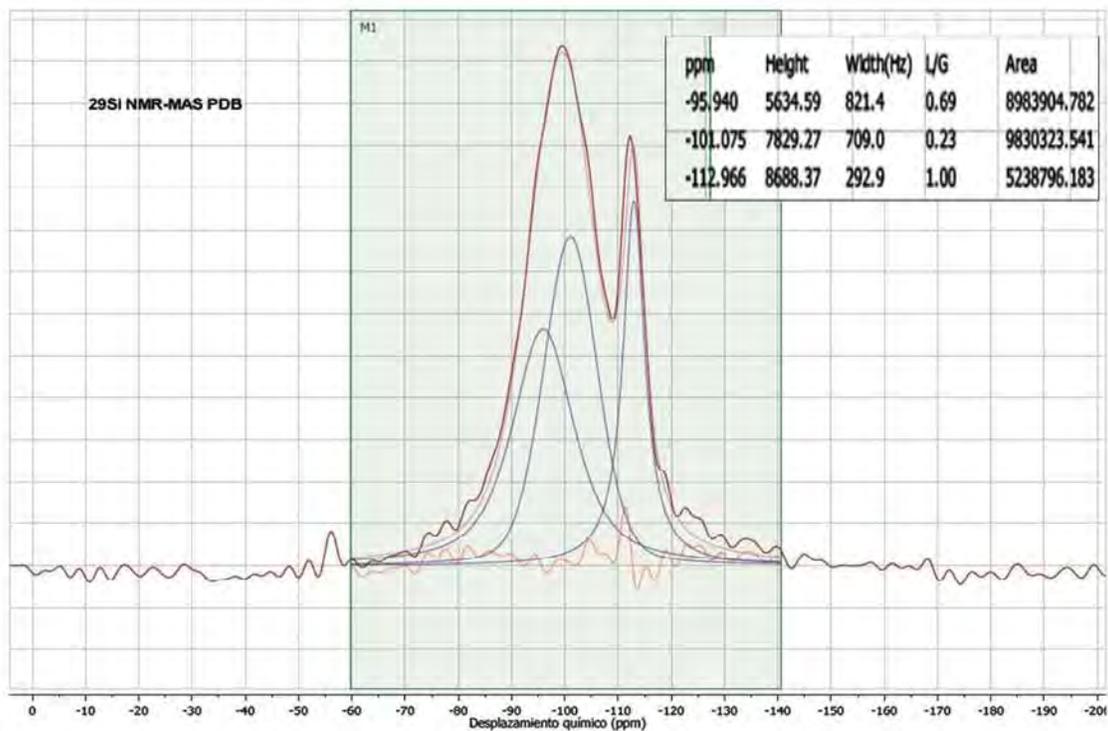


Figura C.2: Espectro de la piedra deteriorada blanca.

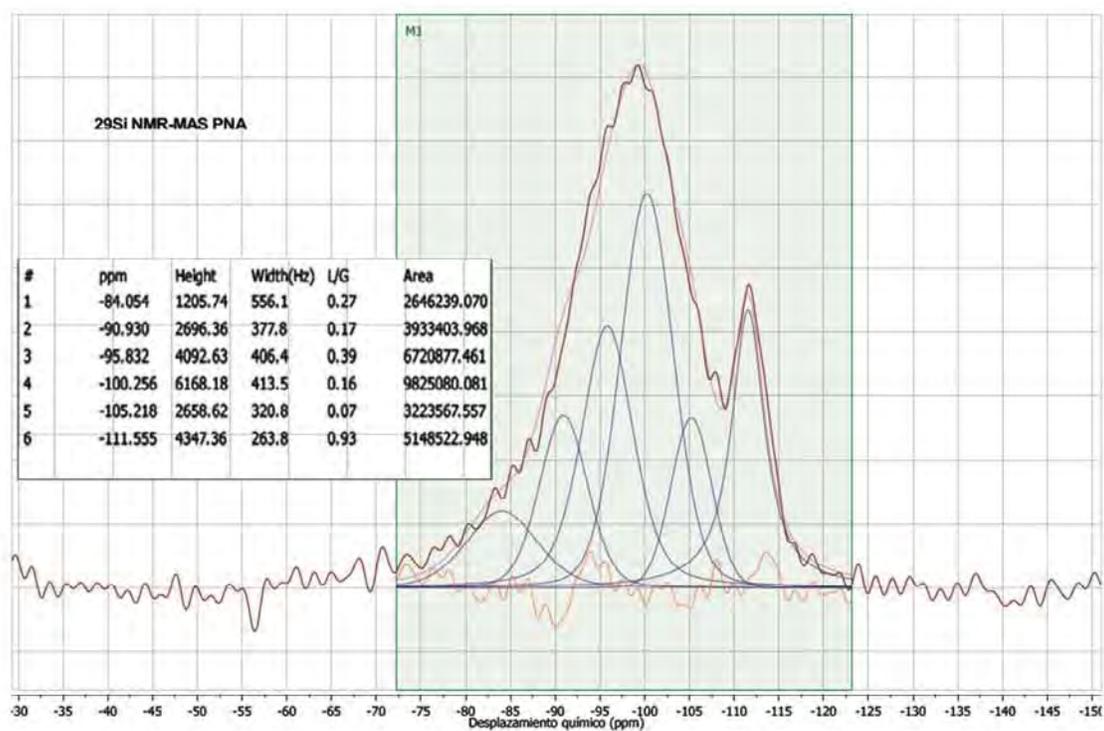


Figura C.3: Espectro de la piedra nueva amarilla.

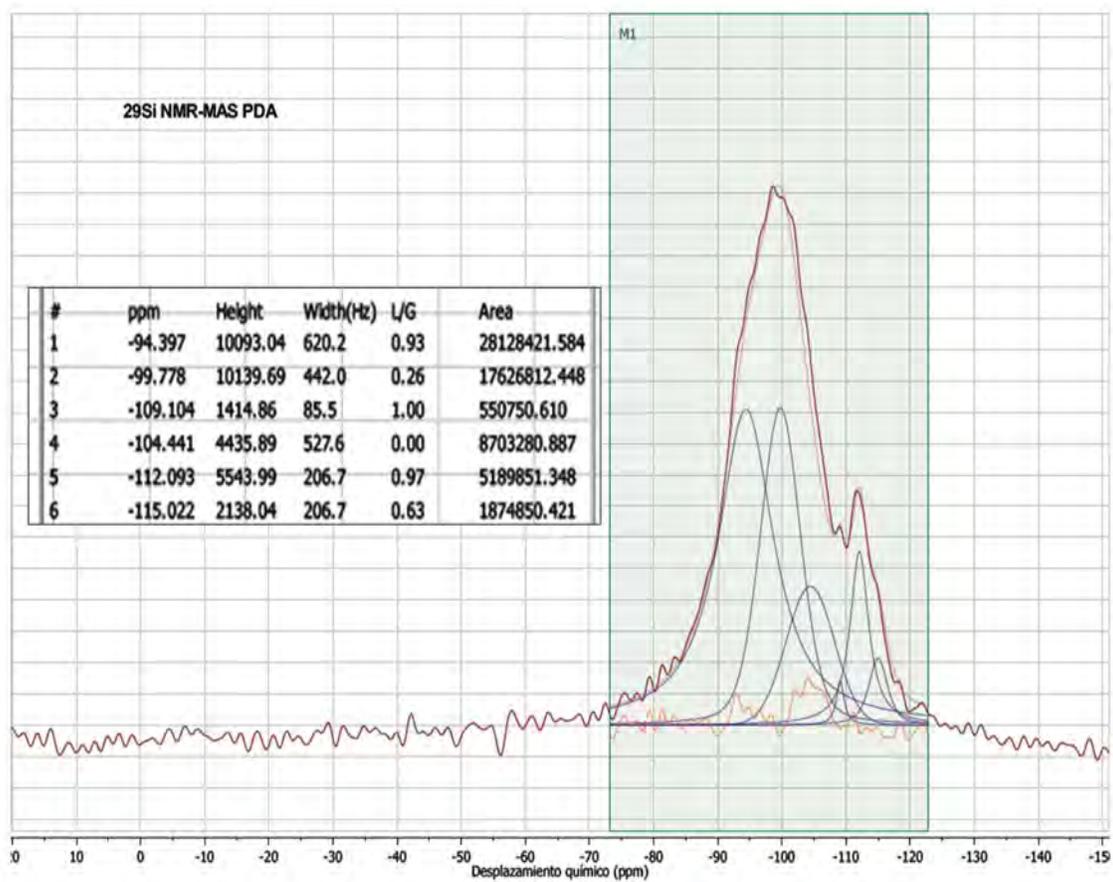


Figura C.4: Espectro de la piedra deteriorada amarilla.

Anexo D

Resultados de los análisis termogravimétricos y de adsorción de nitrógeno

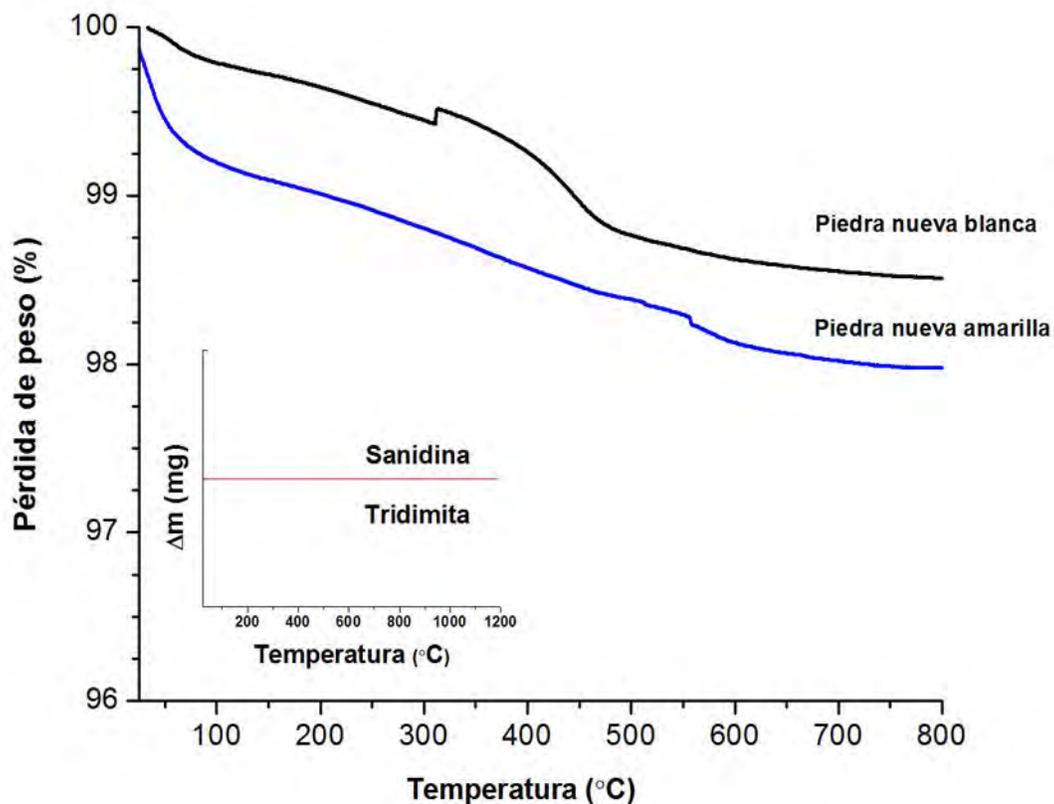


Figura D.1: Termograma de las piedras nuevas y termograma de referencia de la sanidina (T. Hatakeyama, L. Zhenhai, *Handbook of Thermal Analysis* (Wiley, USA, 1998) pp. 273,321).

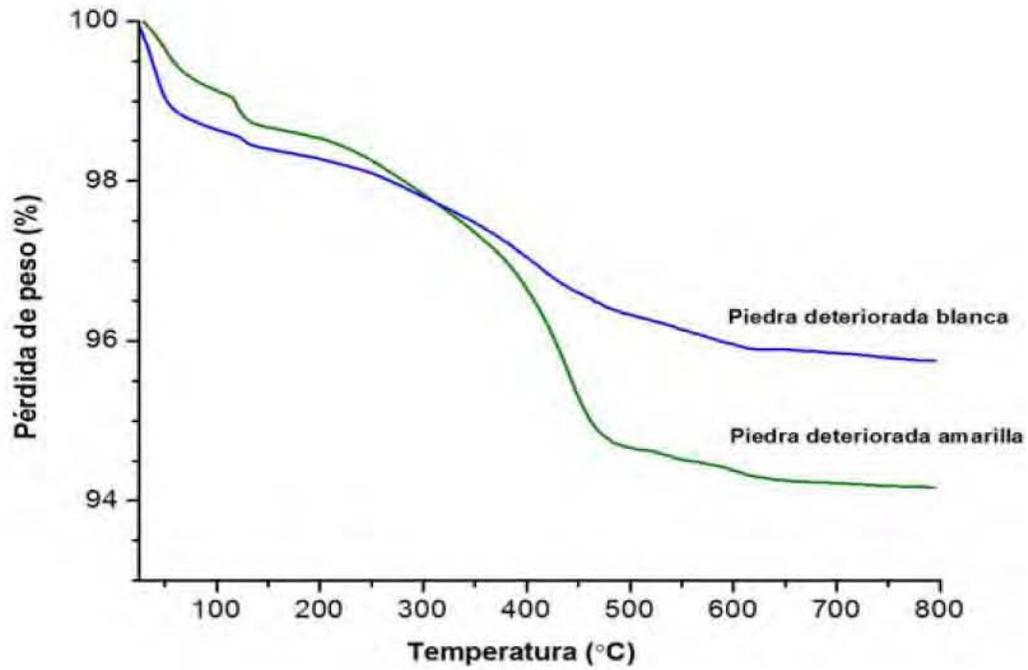


Figura D.2: Termograma de las piedras deterioradas.

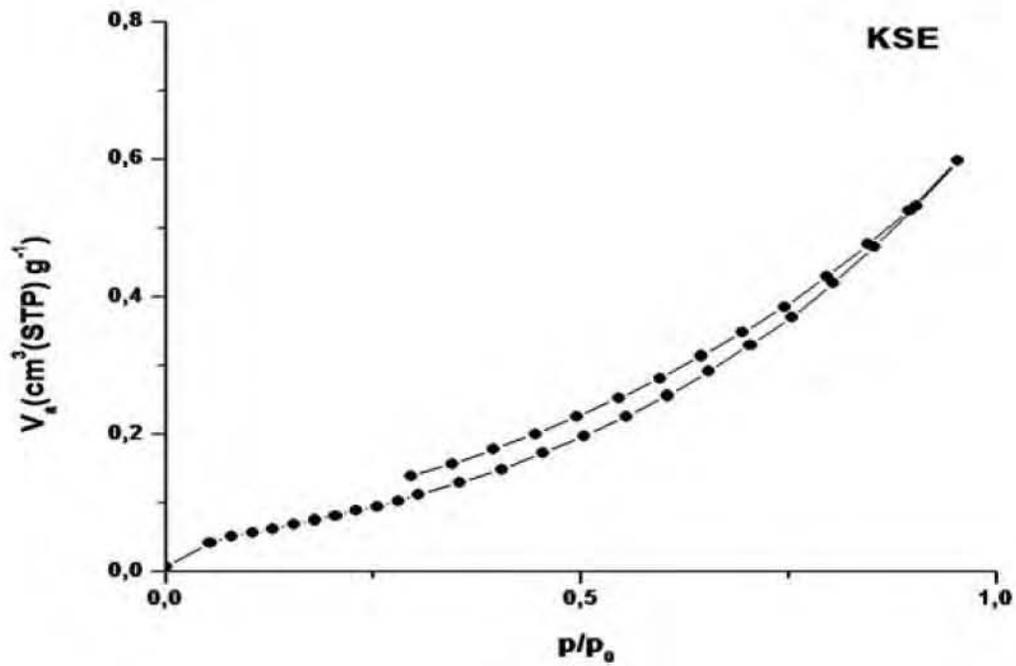


Figura D.3: Isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno a 77K del consolidante KSE.

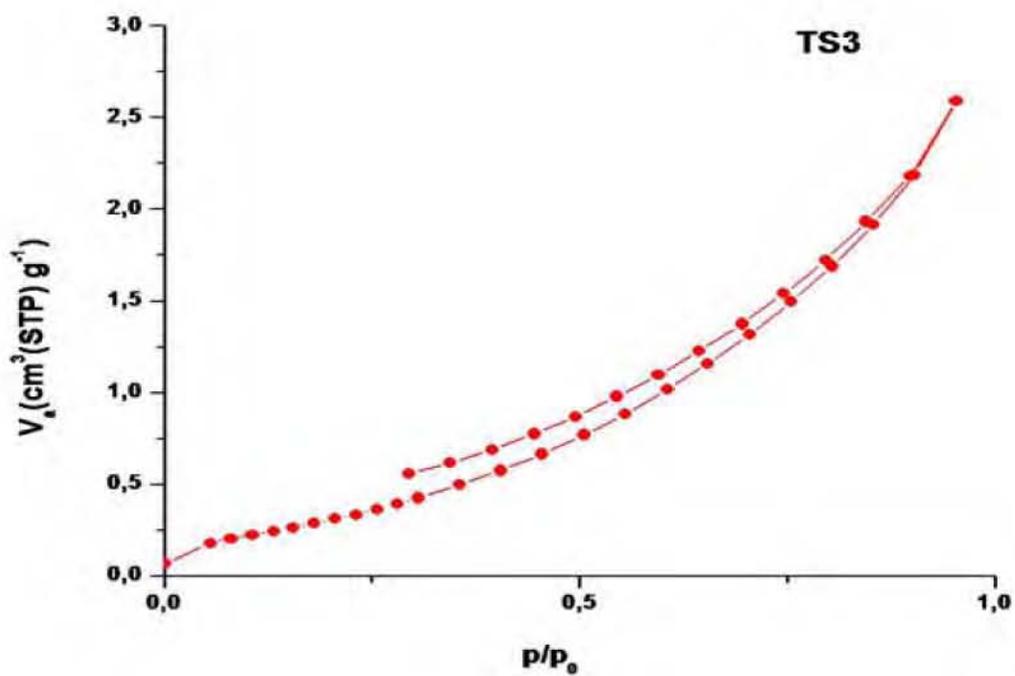


Figura D.4: Isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno a 77K del consolidante TS3.

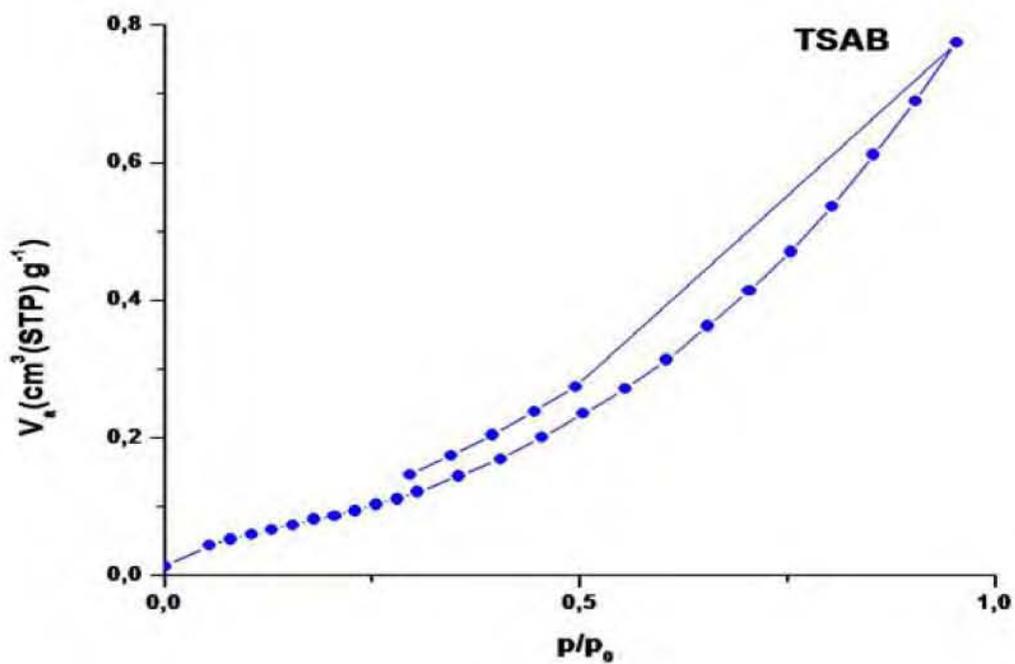


Figura D.5: Isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno a 77K del consolidante TSAB.

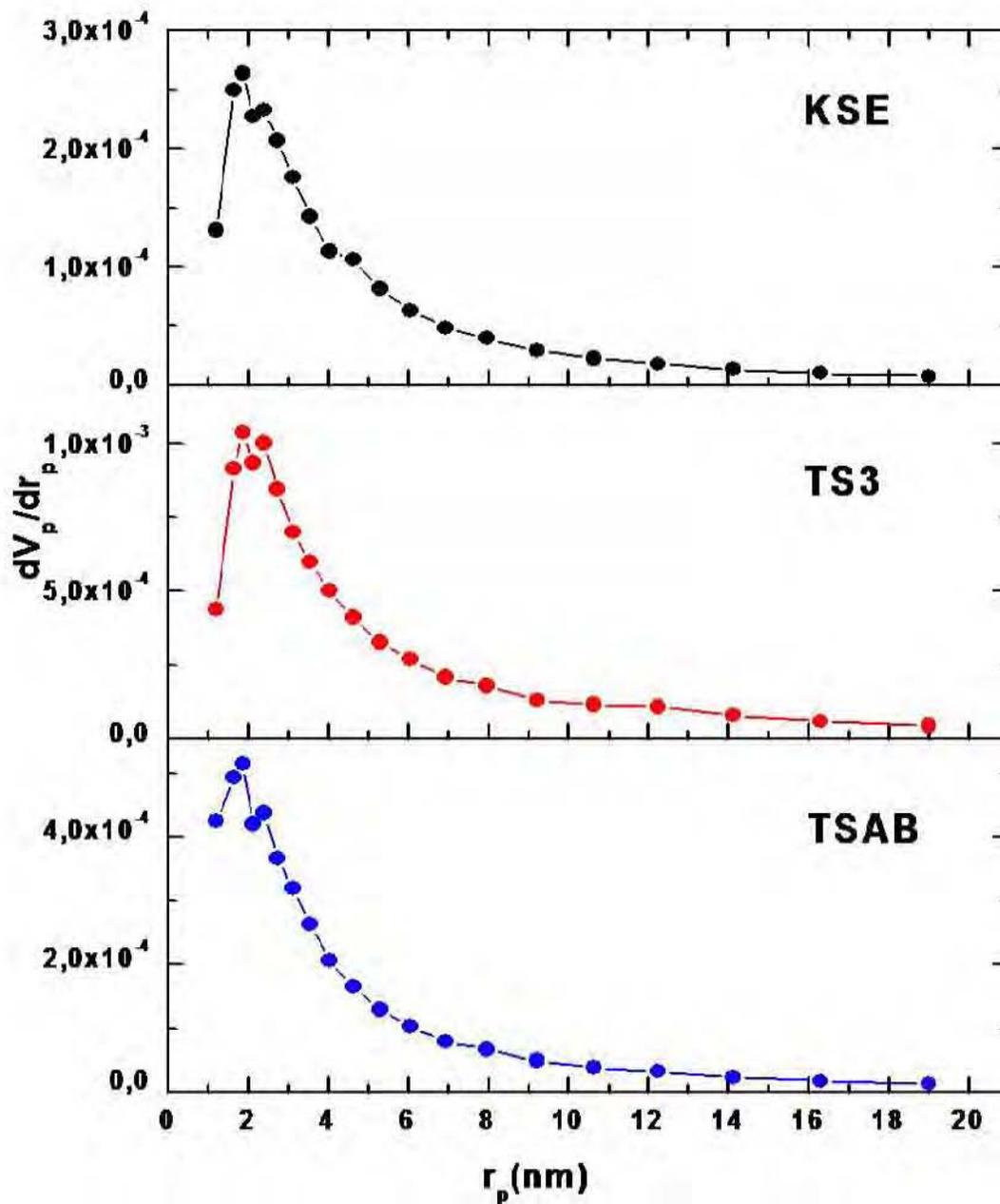


Figura D.6: Distribución del tamaño de poro obtenido mediante el método BJH para los consolidantes

Anexo E

Espectros de NMR de los consolidantes

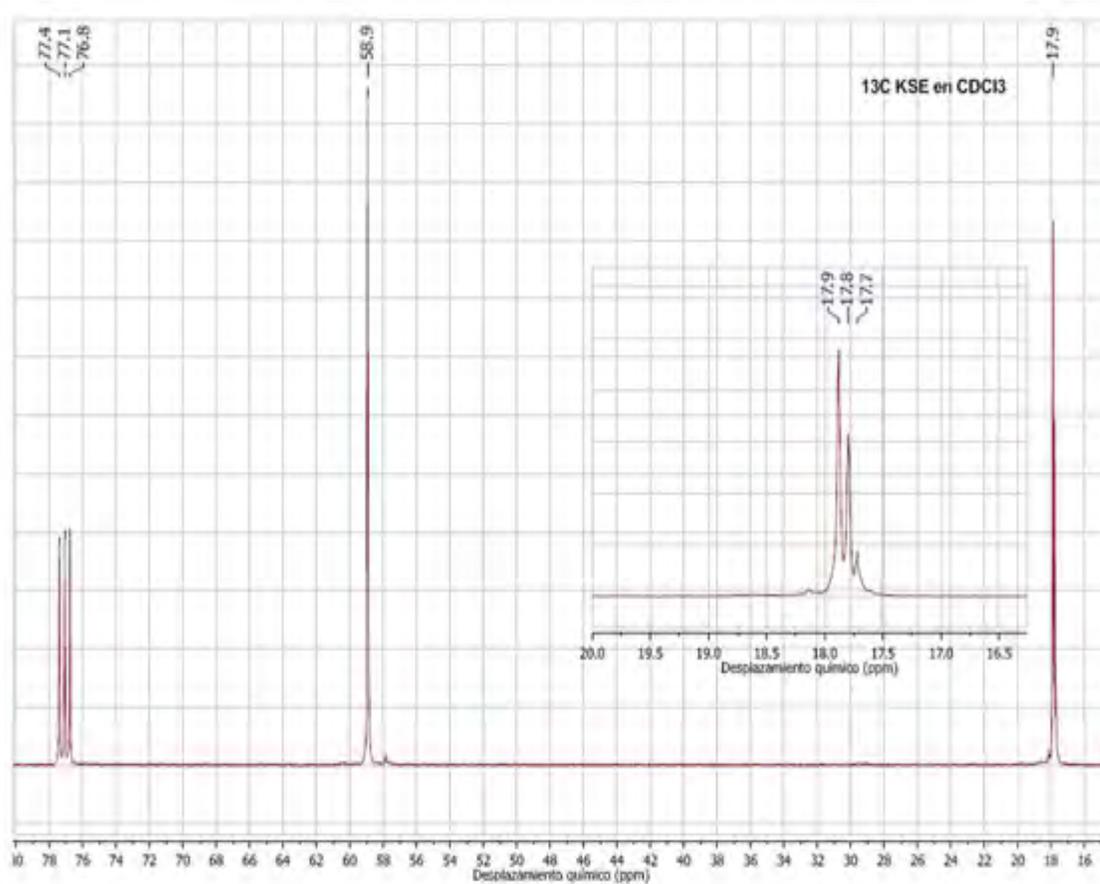


Figura E.1: Espectro de ^{13}C NMR del consolidante KSE.

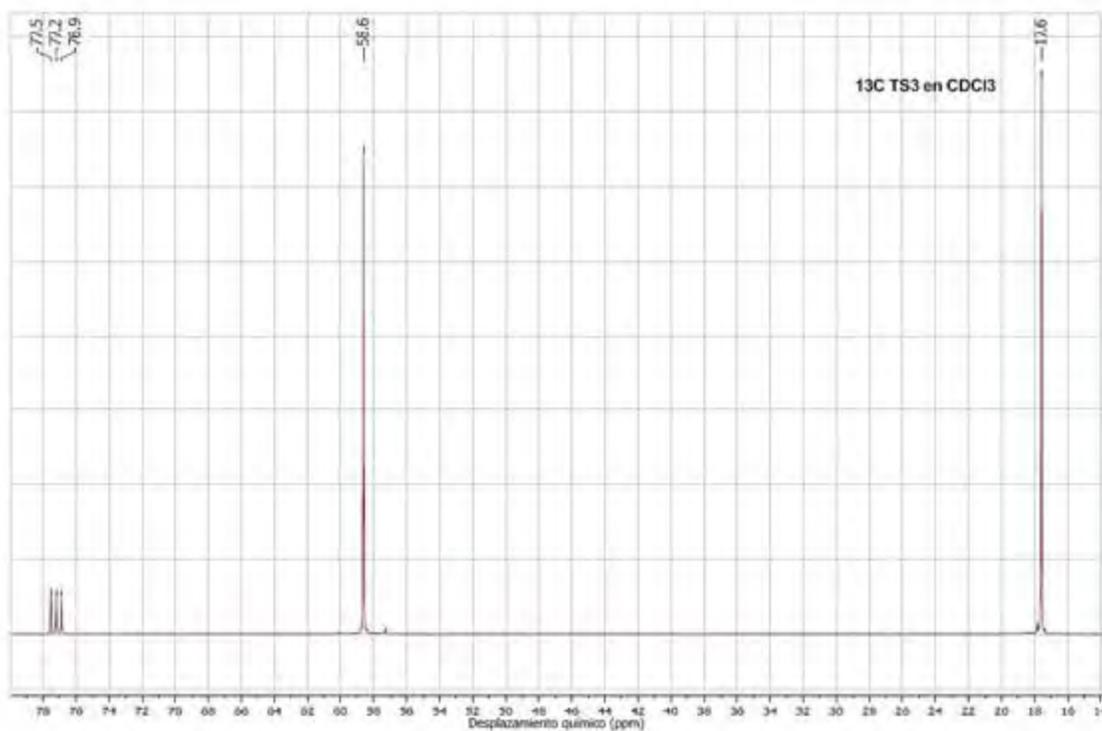


Figura E.2: Espectro de ^{13}C NMR del consolidante TS3.

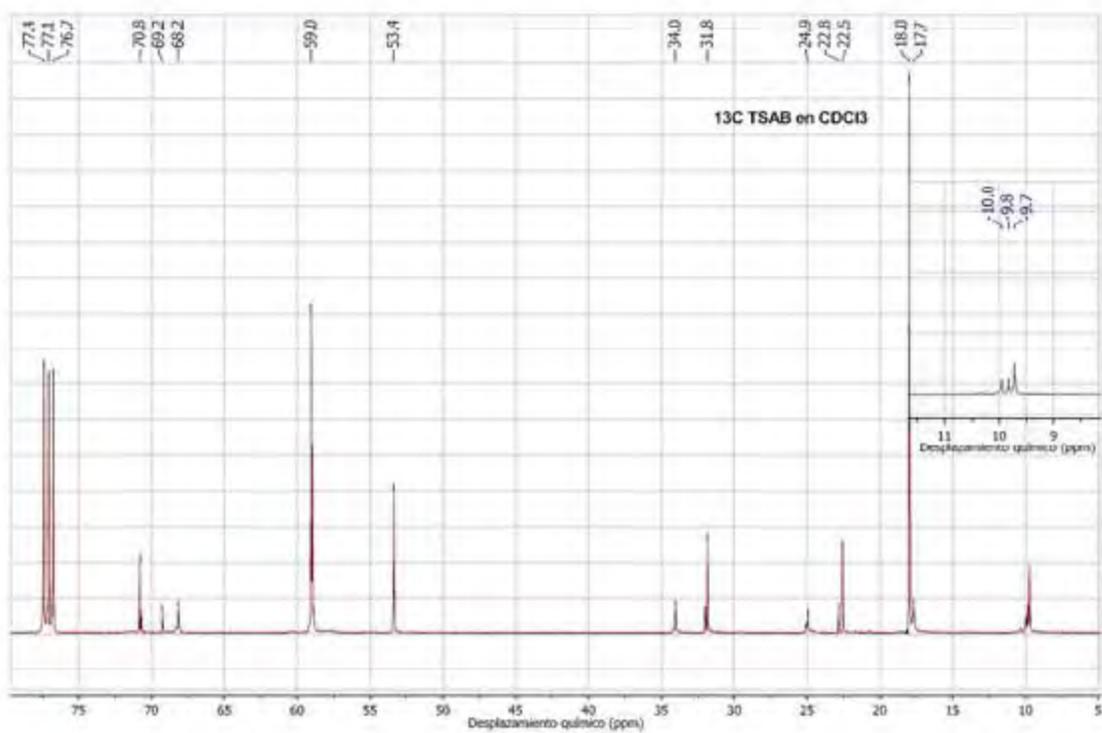


Figura E.3: Espectro de ^{13}C NMR del consolidante TSAB.

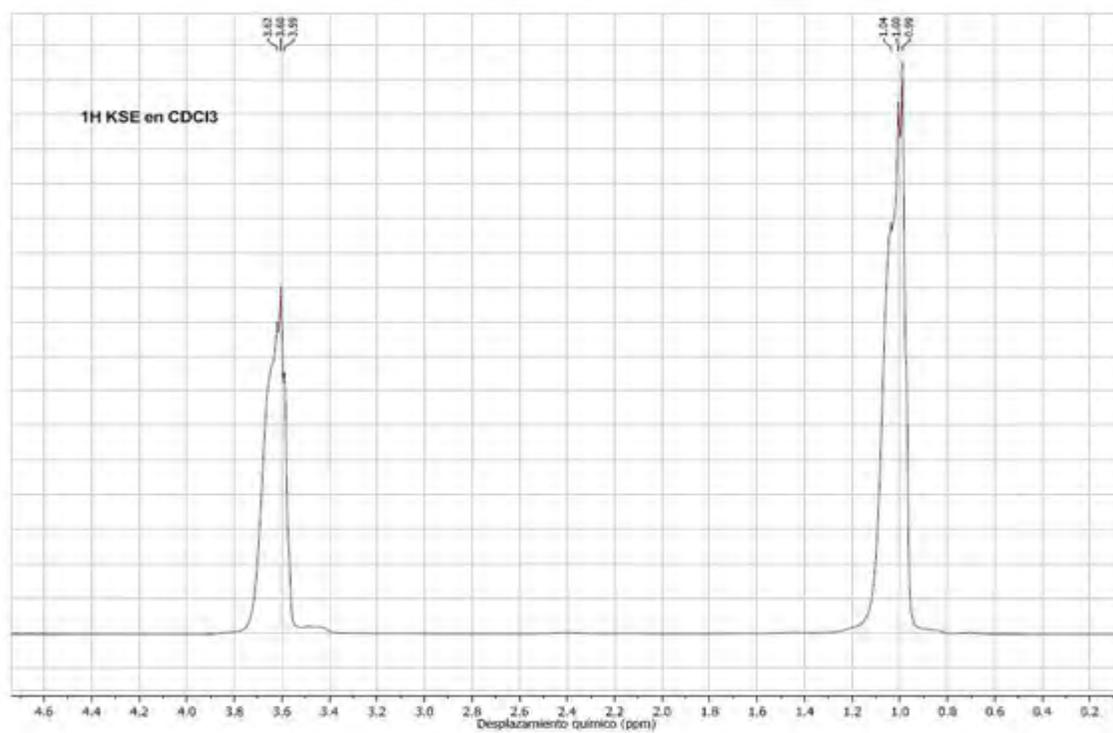


Figura E.4: Espectro de ^1H NMR del consolidante KSE.

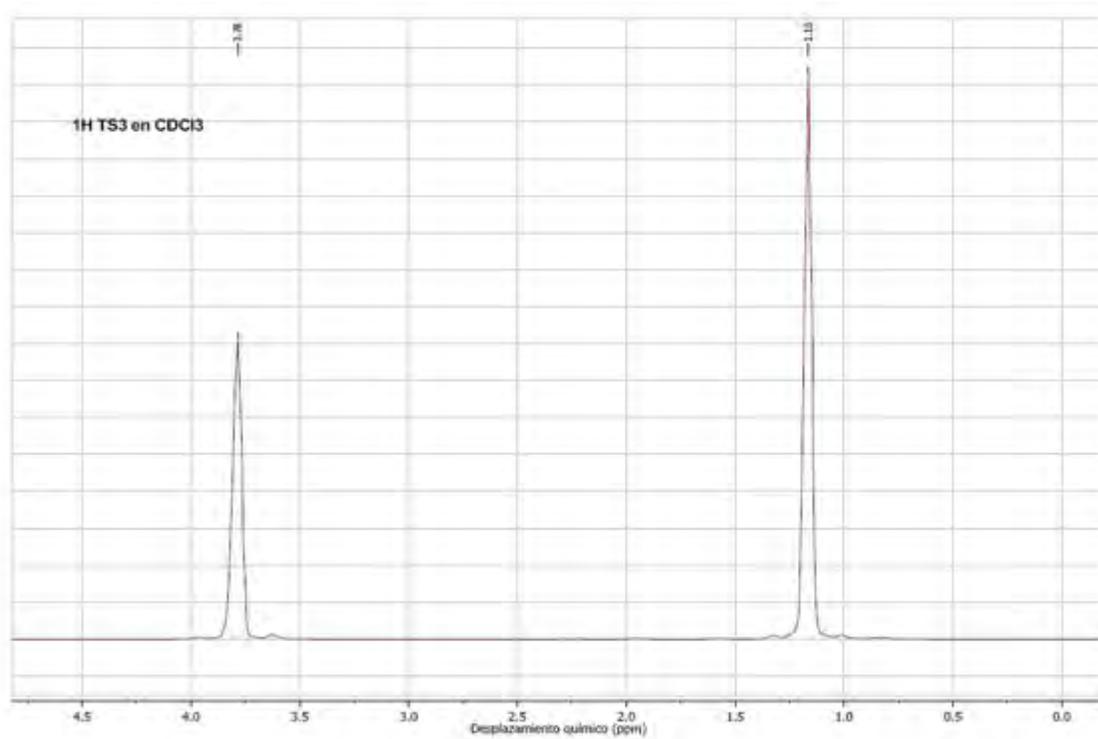


Figura E.5: Espectro de ^1H NMR del consolidante TS3.

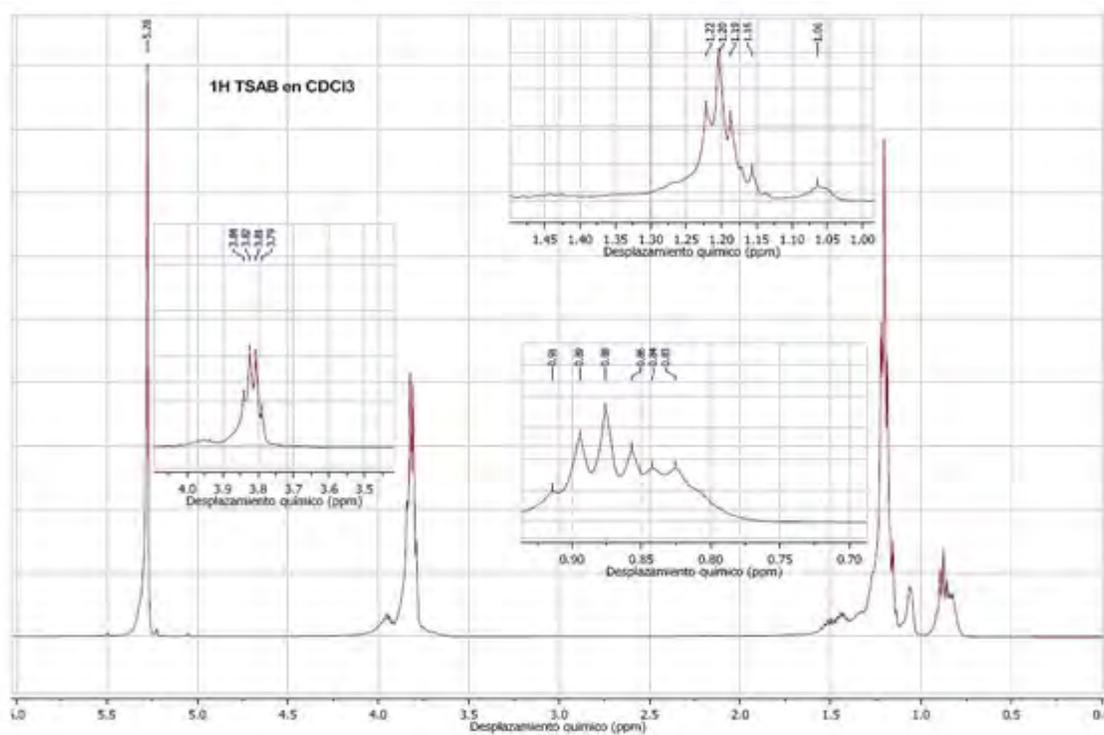


Figura E.6: Espectro de ^1H NMR del consolidante TSAB.

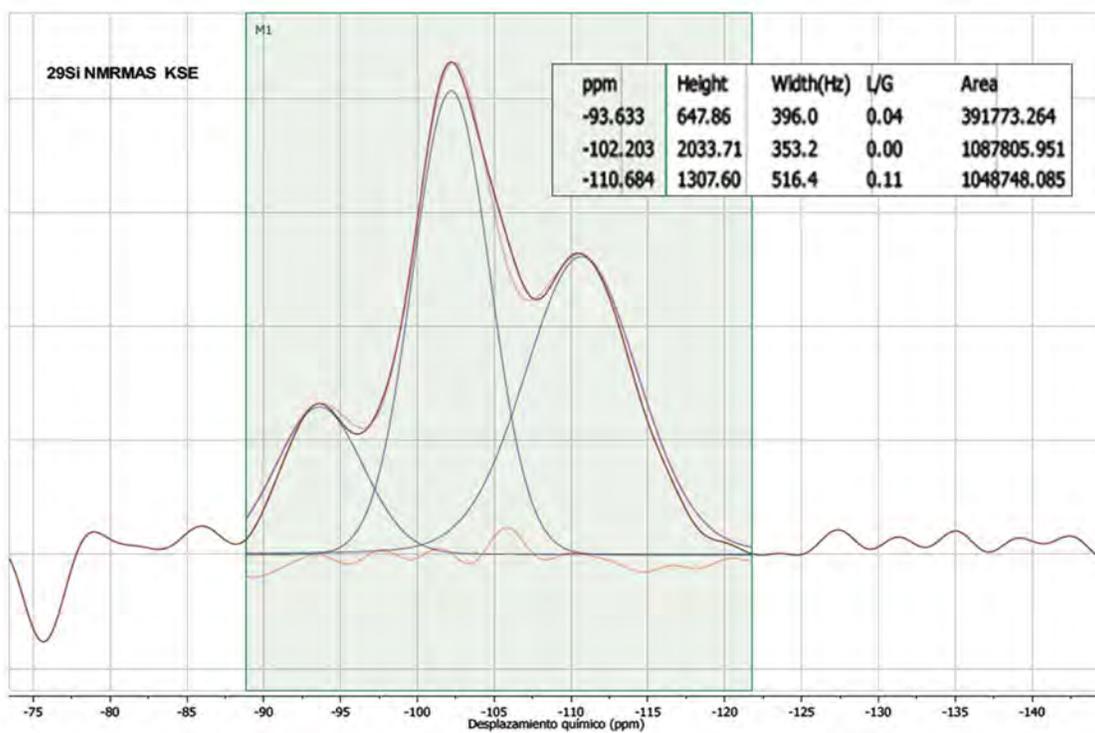


Figura E.7: Resultado de la deconvolución del espectro de ^{29}Si MAS-NMR del consolidante KSE.

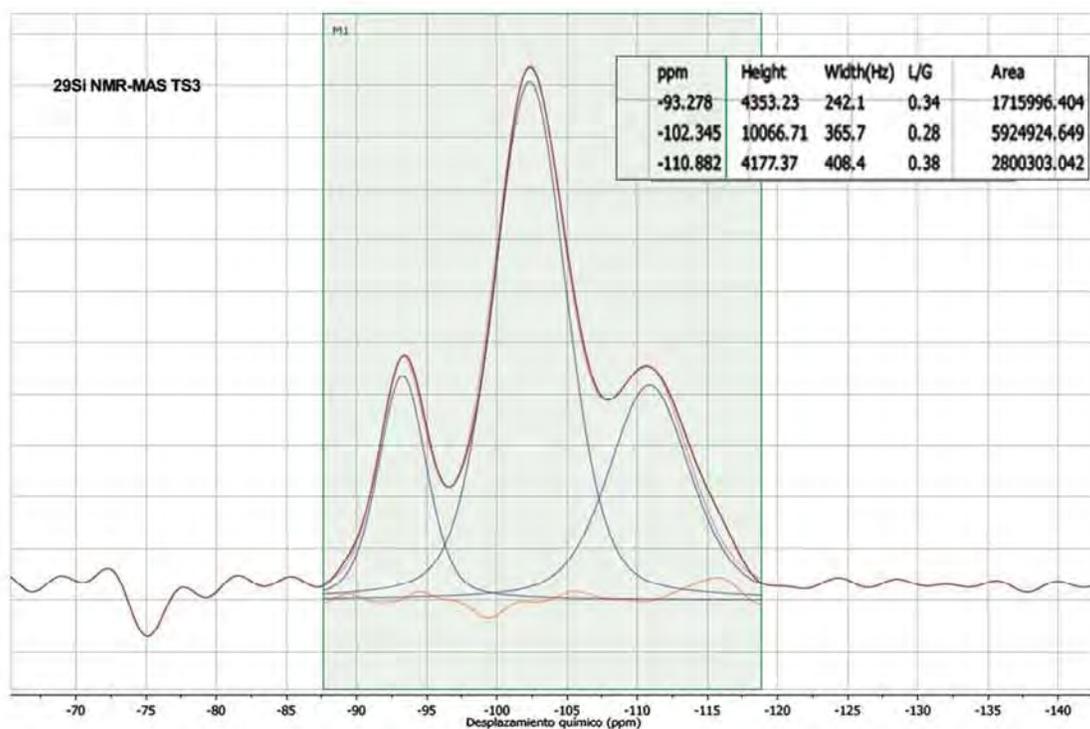


Figura E.8: Resultado de la deconvolución del espectro de ^{29}Si MAS-NMR del consolidante TS3.

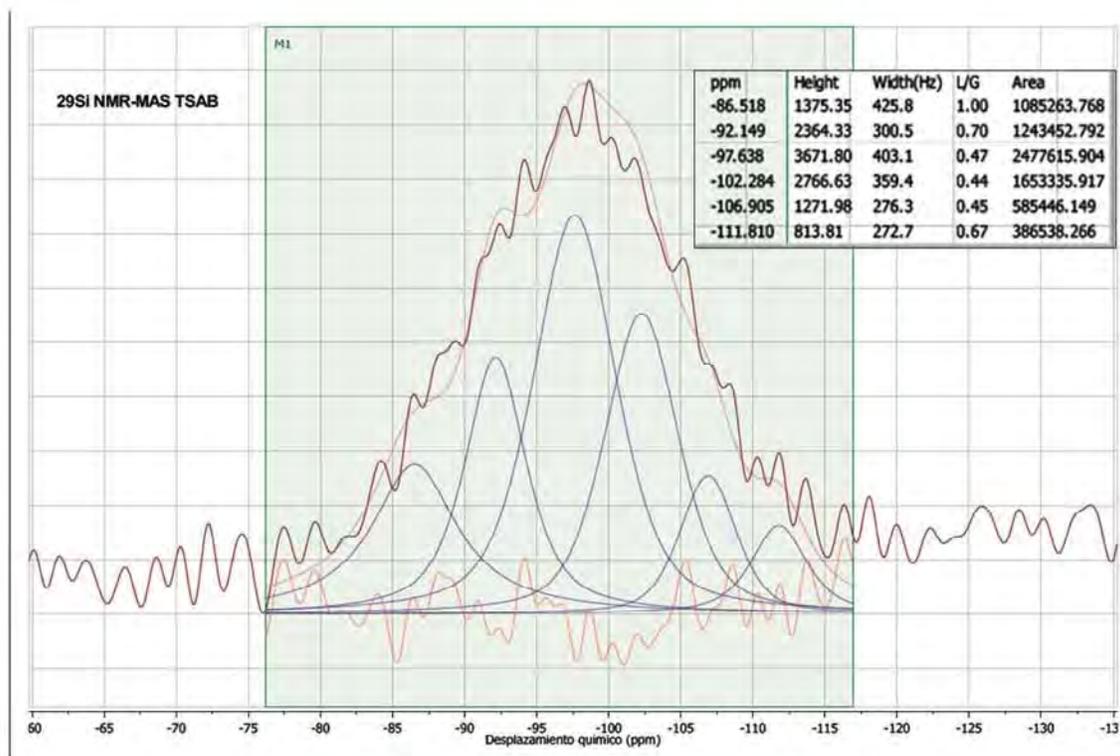


Figura E.9: Resultado de la deconvolución del espectro de ^{29}Si MAS-NMR del consolidante TSAB

Anexo F

Resultados de la deconvolución de los espectros de ^{29}Si MAS-NMR de las piedras consolidadas envejecidas.

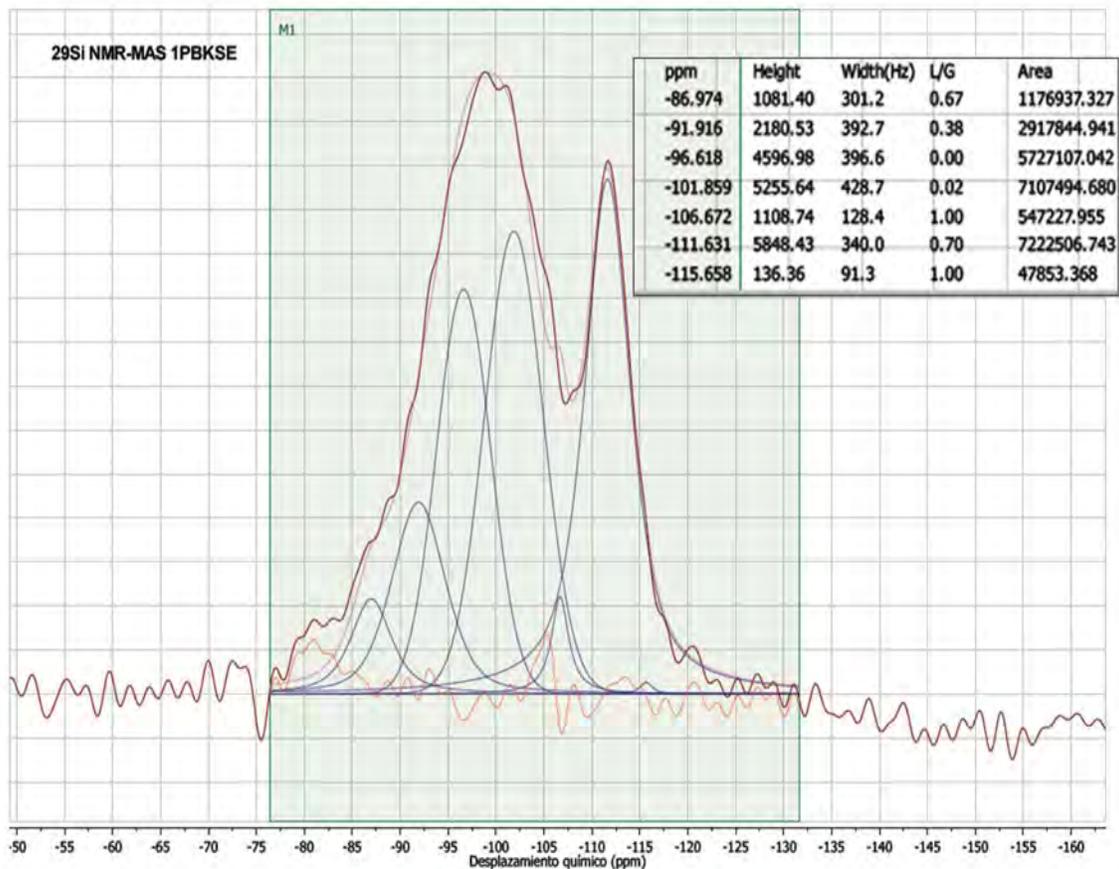


Figura F.1: Espectro de ^{29}Si MAS-NMR de la piedra blanca consolidada con KSE después de un mes de envejecimiento acelerado.

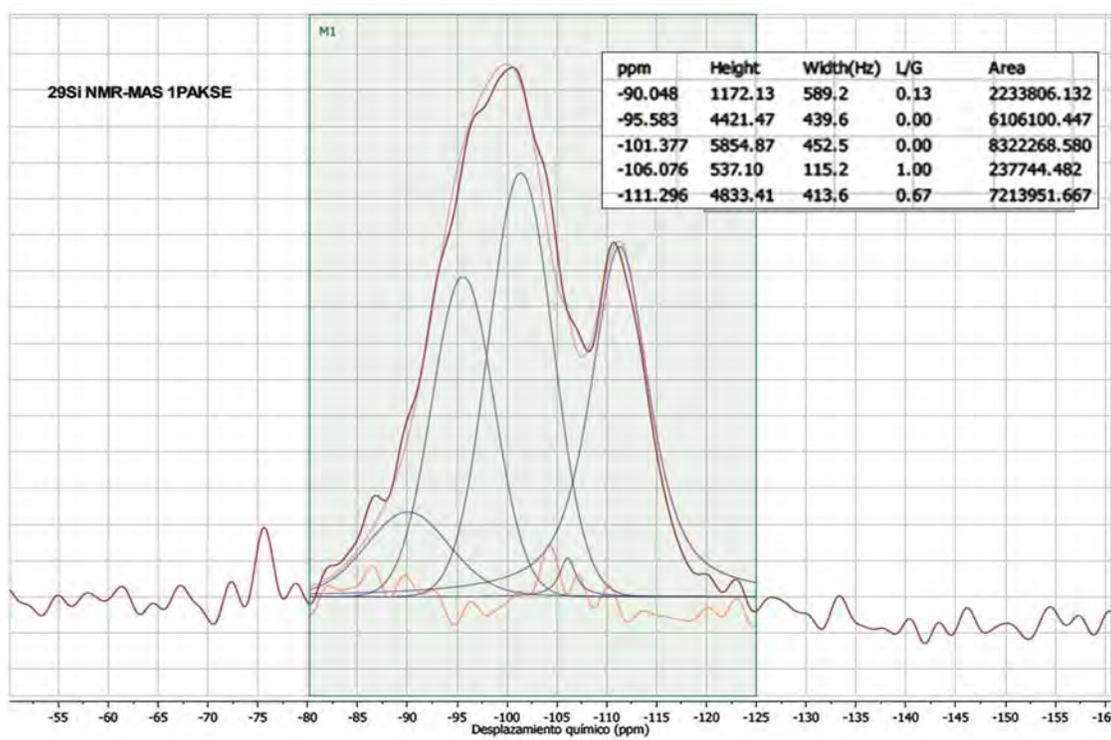


Figura F.2: Espectro de ^{29}Si MAS-NMR de la piedra amarilla consolidada con KSE después de un mes de envejecimiento acelerado.

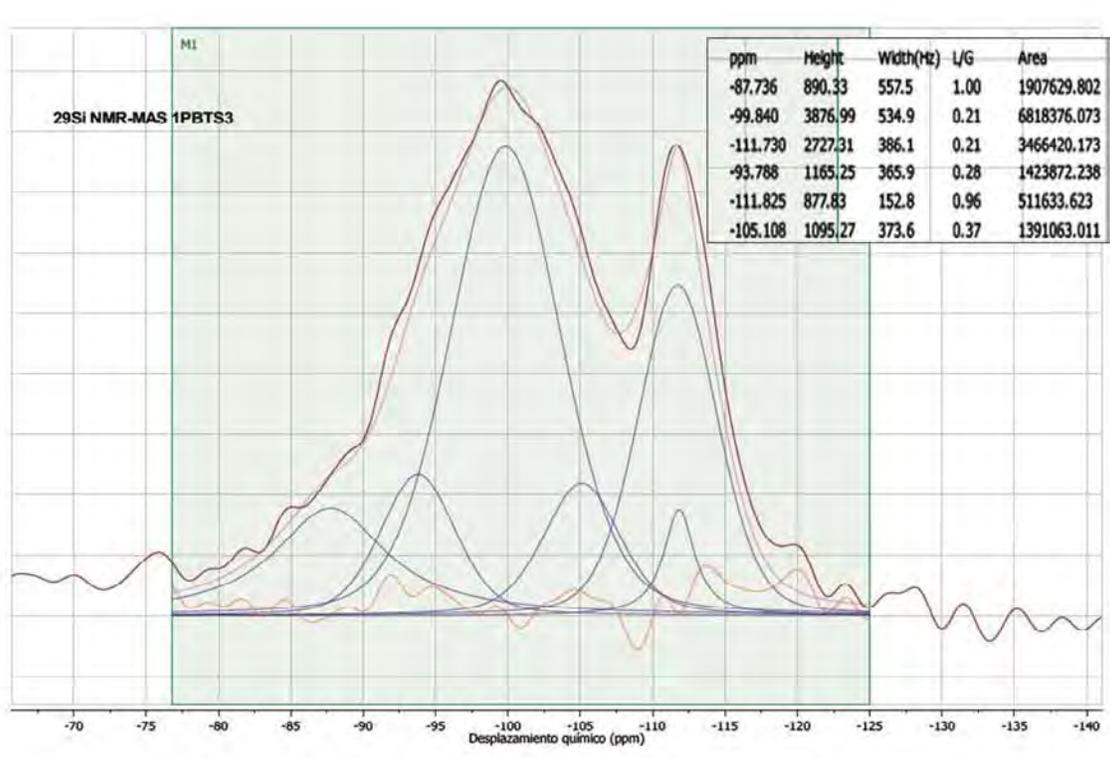


Figura F.3: Espectro de ^{29}Si MAS-NMR de la piedra blanca consolidada con TS3 después de un mes de envejecimiento acelerado.

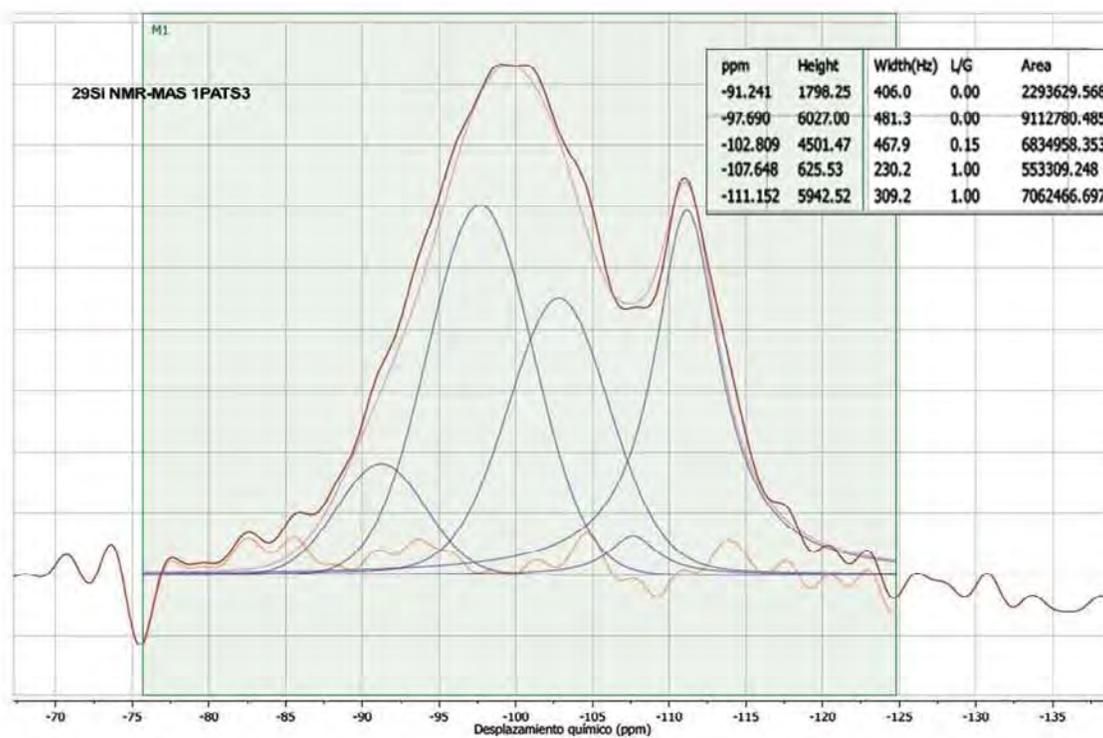


Figura F.4: Espectro de ^{29}Si MAS-NMR de la piedra amarilla consolidada con TS3 después de un mes de envejecimiento acelerado.

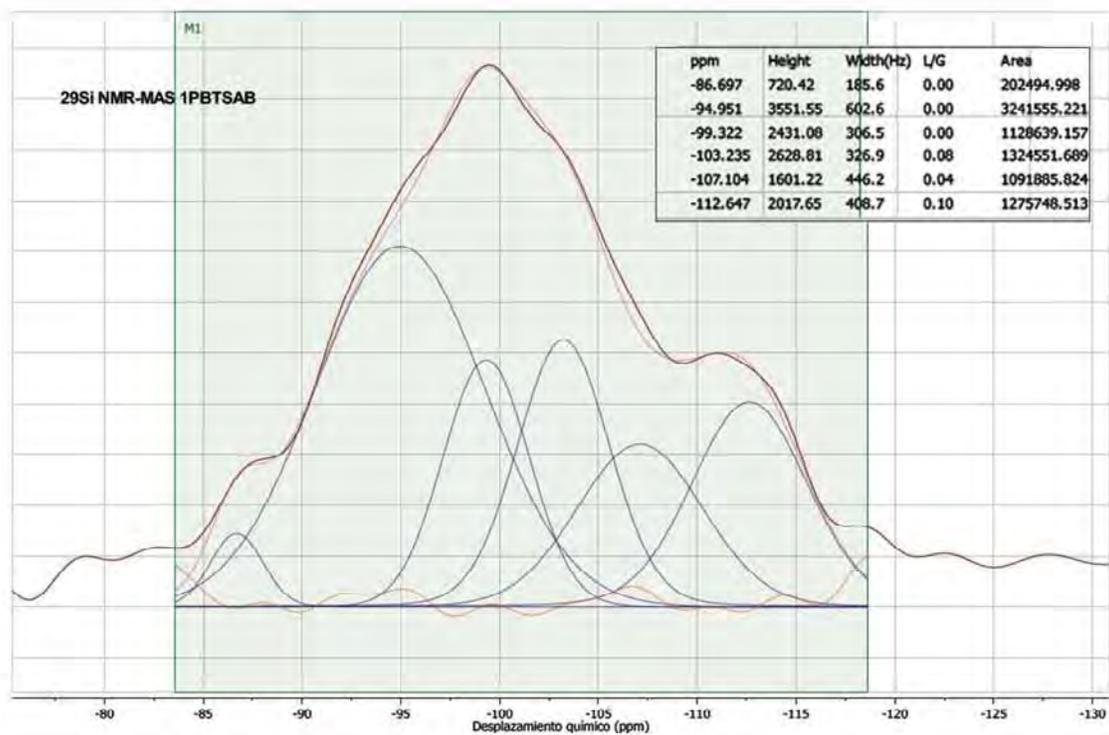


Figura F.5: Espectro de ^{29}Si MAS-NMR de la piedra blanca consolidada con TSAB después de un mes de envejecimiento acelerado.

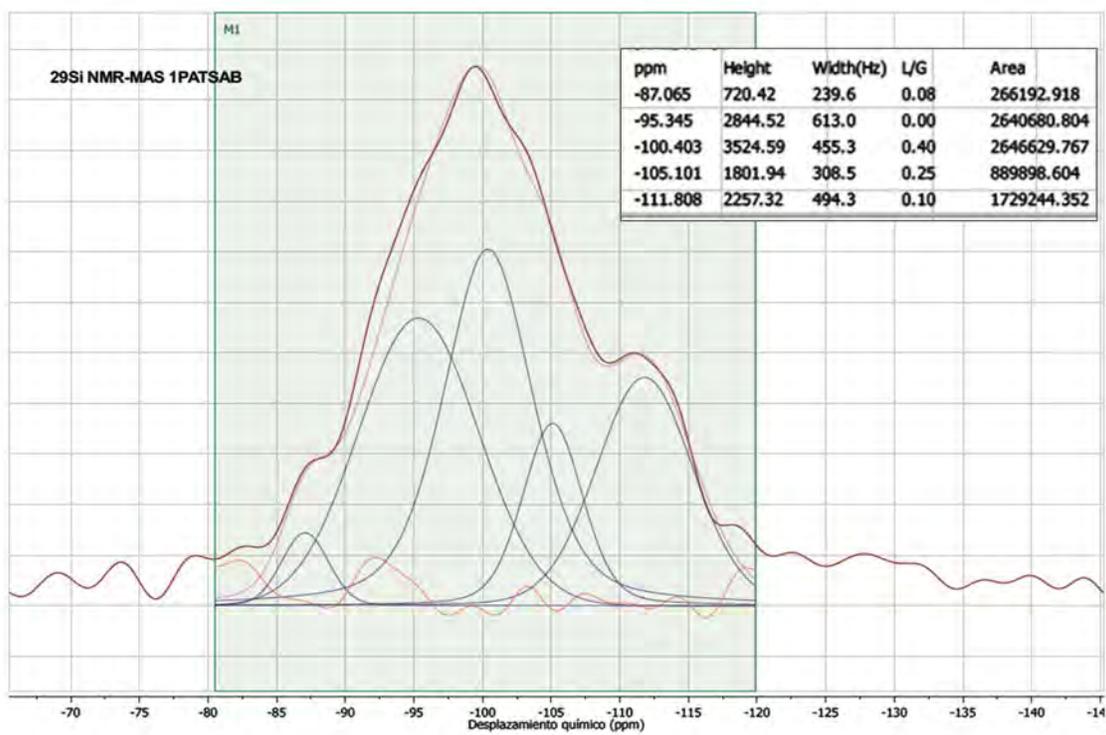


Figura F.6: Espectro de ^{29}Si MAS-NMR de la piedra amarilla consolidada con TSAB después de un mes de envejecimiento acelerado.

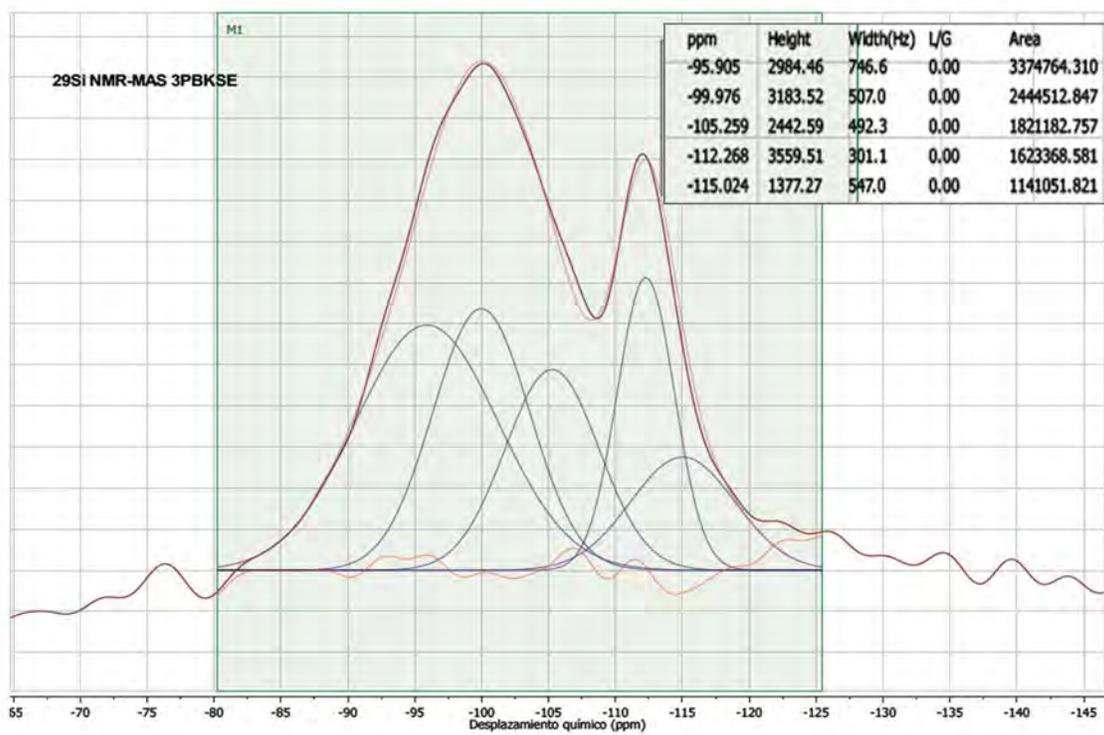


Figura F.7: Espectro de ^{29}Si MAS-NMR de la piedra blanca consolidada con KSE después de tres meses de envejecimiento acelerado.

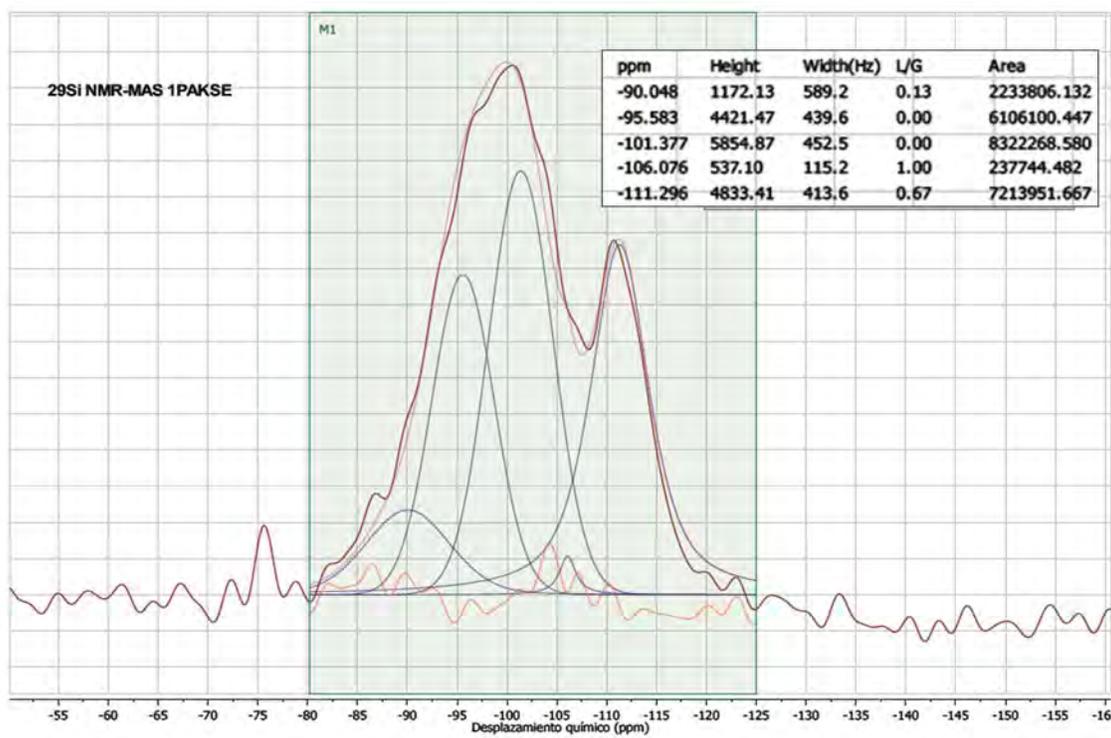


Figura F.8: Espectro de ^{29}Si MAS-NMR de la piedra amarilla consolidada con KSE después de tres meses de envejecimiento acelerado.

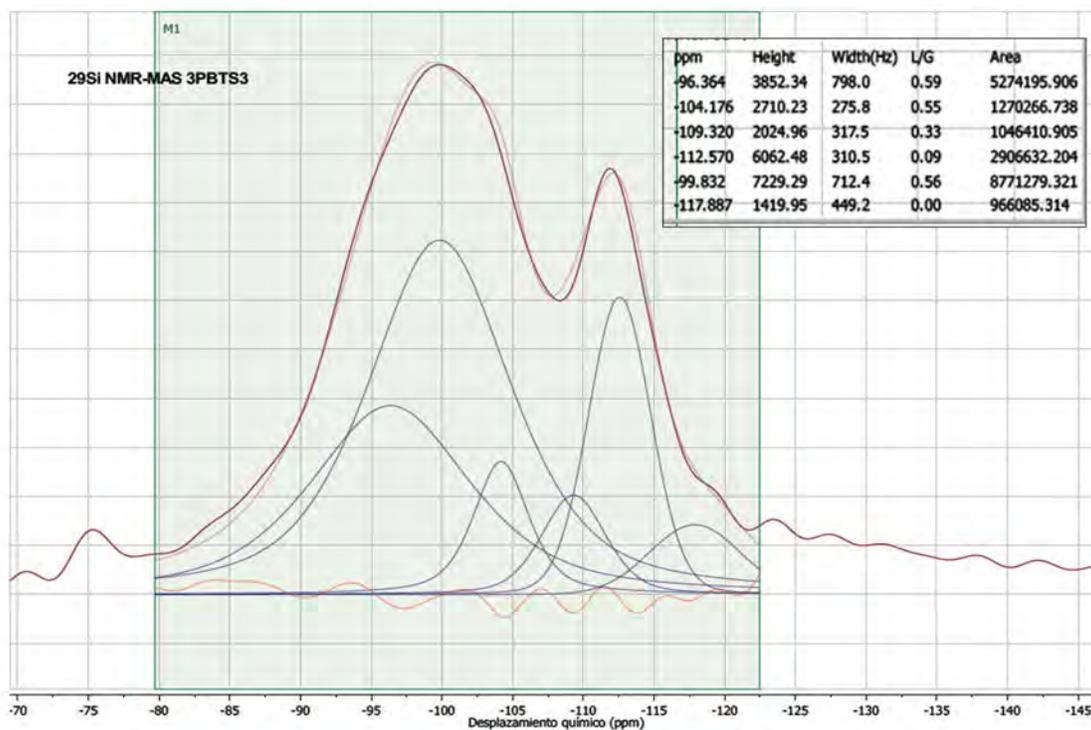


Figura F.9: Espectro de ^{29}Si MAS-NMR de la piedra blanca consolidada con TS3 después de tres meses de envejecimiento acelerado.

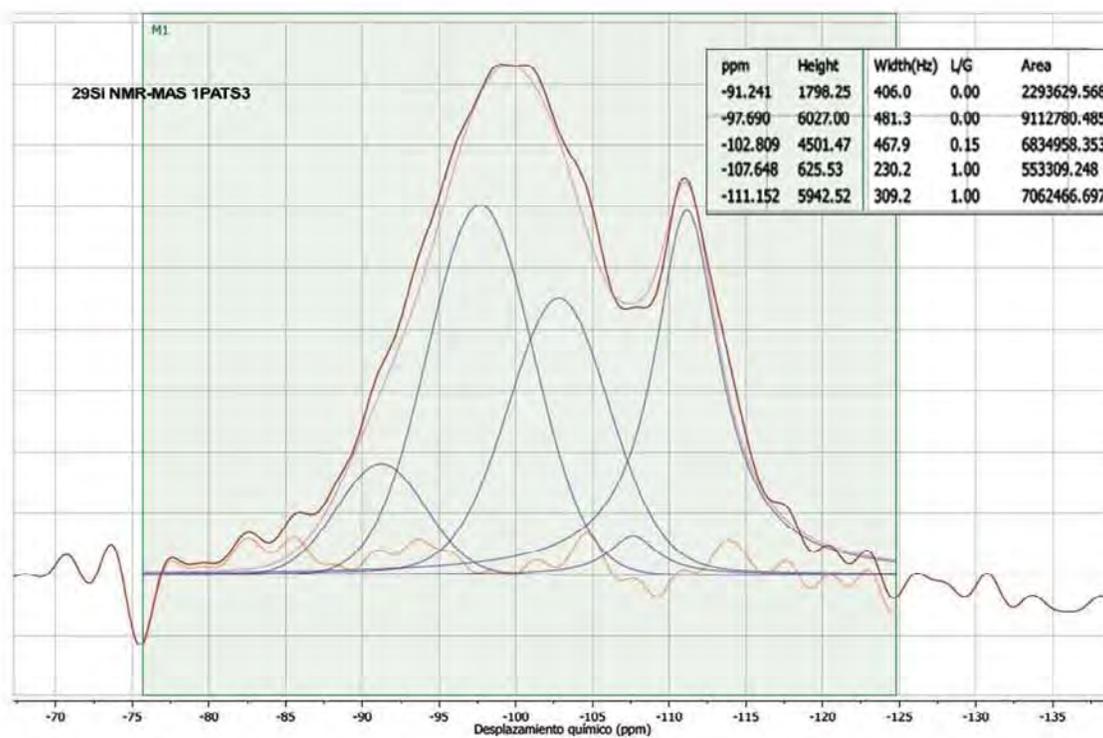


Figura F.10: Espectro de ^{29}Si MAS-NMR de la piedra amarilla consolidada con TS3 después de tres meses de envejecimiento acelerado.

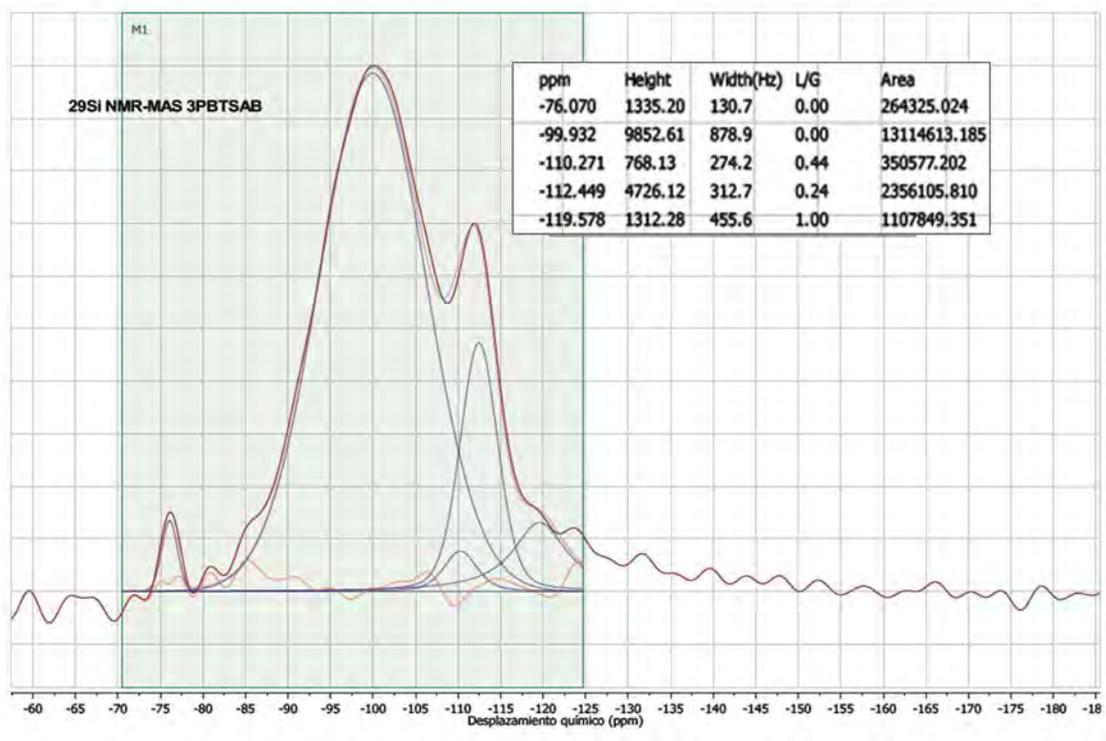


Figura F.11: Espectro de ^{29}Si MAS-NMR de la piedra blanca consolidada con TSAB después de tres meses de envejecimiento acelerado.

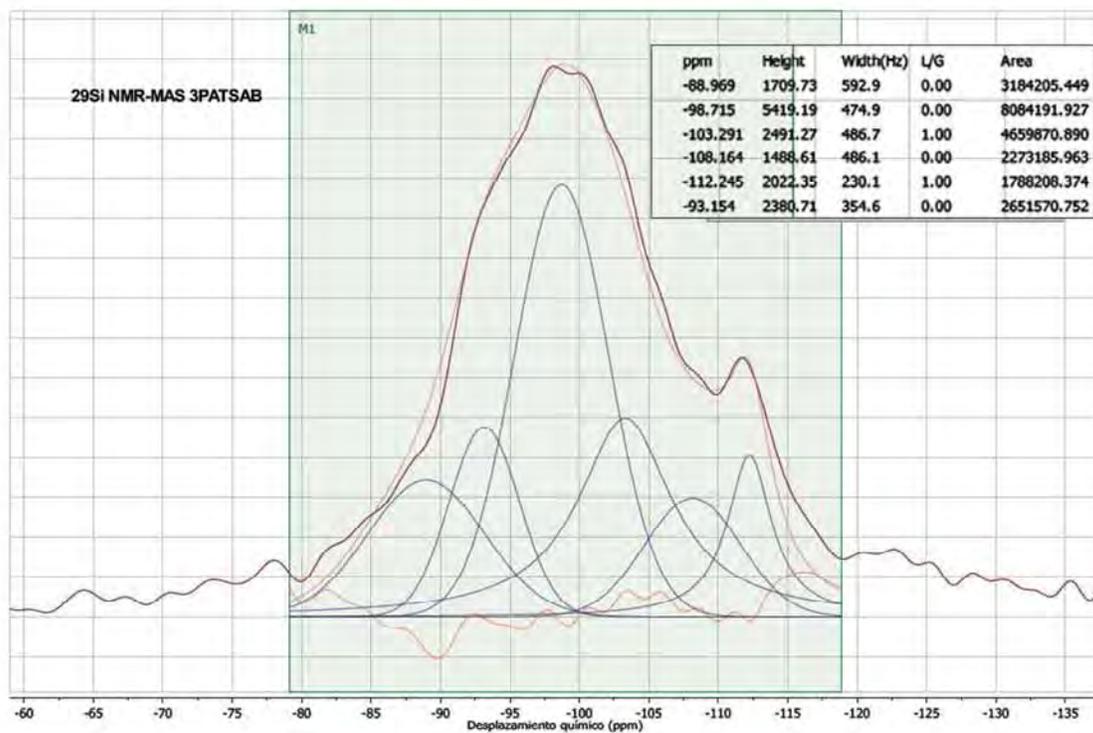


Figura F.12: Espectro de ^{29}Si MAS-NMR de la piedra amarilla consolidada con TSAB después de tres meses de envejecimiento acelerado.

Anexo G

Isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno de las piedras consolidadas envejecidas durante un mes

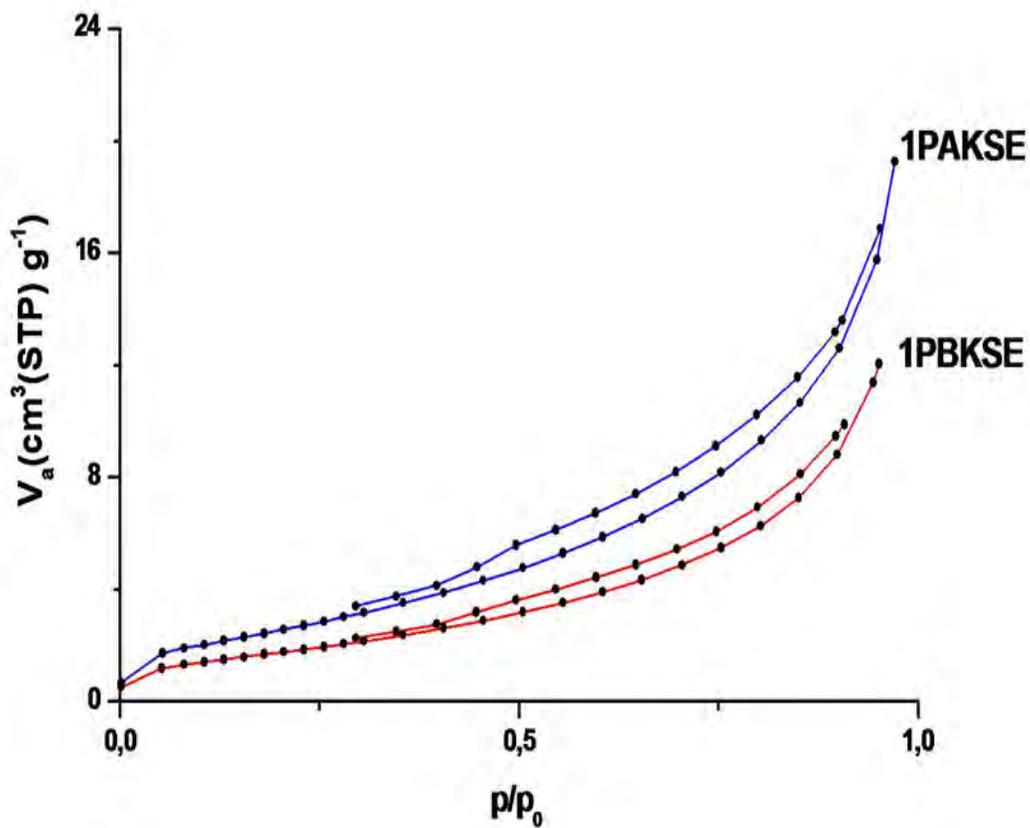


Figura G.1: Isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno a 77K de las piedras consolidadas con KSE.

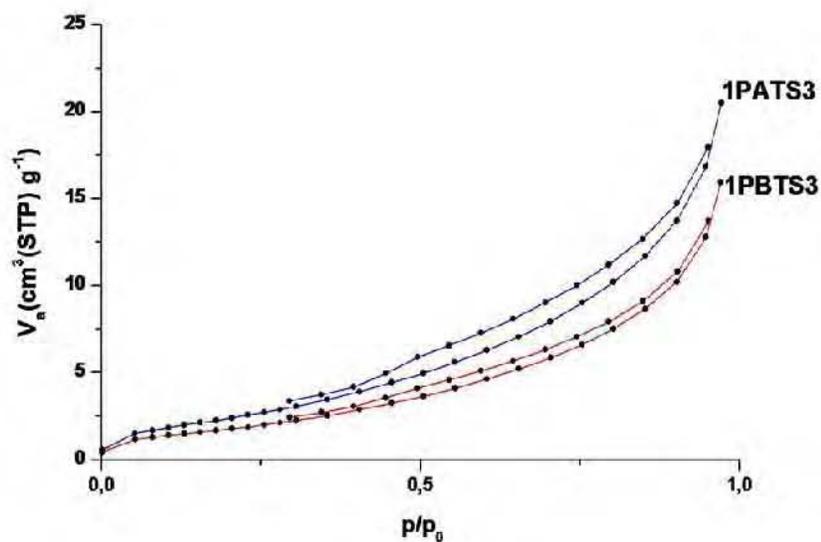


Figura G.2: Isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno a 77K de las piedras consolidadas con TS3.

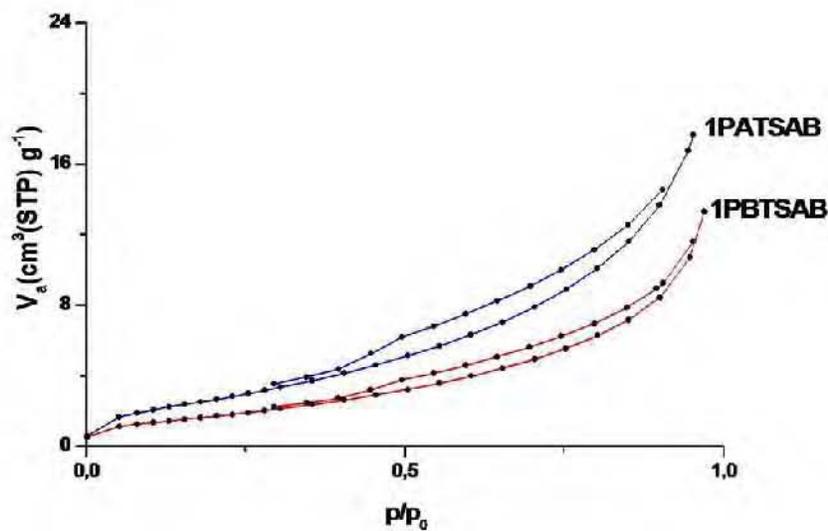


Figura G.3: Isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno a 77K de las piedras consolidadas con TSAB.