



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**  
PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN INGENIERÍA  
AMBIENTAL - AIRE

EFFECTO DEL DEPÓSITO ATMOSFÉRICO EN EL DETERIORO DEL PATRIMONIO  
CULTURAL EN MÉXICO

TESIS  
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:  
DOCTOR EN INGENIERÍA

PRESENTA:  
LUIS MIGUEL URBINA LEONOR

TUTOR (ES) PRINCIPAL(ES)  
RODOLFO SOSA ECHEVERRÍA, INSTITUTO DE CIENCIAS DE LA ATMÓSFERA Y  
CAMBIO CLIMÁTICO

COMITÉ TUTOR  
GEORGINA FERNÁNDEZ VILLAGÓMEZ, FACULTAD DE INGENIERÍA  
ARMANDO ORTÍZ PRADO, FACULTAD DE INGENIERÍA

CD. MX. ENERO, 2024



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.

**JURADO ASIGNADO:**

Presidente: Dra. Nora Ariadna Pérez Castellanos

Secretario: Dra. Georgina Fernández Villagómez

1<sup>er</sup> Vocal: Dra. Brenda Cecilia Alcántar Vázquez

2<sup>do</sup> Vocal: Dr. Armando Ortíz Prado

3<sup>er</sup> Vocal: Dr. Rodolfo Sosa Echeverría

Lugar donde se realizó la tesis: Instituto de Ciencias de la Atmósfera y Cambio Climático

**TUTOR DE TESIS:**

Rodolfo Sosa Echeverría

**FIRMA**

-----

# Tabla de contenidos

Jurado.....	i
Tabla de contenidos.....	ii
Agradecimientos.....	vi
Lista de tablas.....	vii
Lista de figuras.....	x
Resumen.....	1
Abstract.....	2
1. Introducción.....	3
2. Objetivos de investigación.....	7
2.1 Justificación.....	7
2.2 Pregunta de investigación.....	8
2.3 Hipótesis.....	8
2.4 Objetivo general.....	8
2.4.1    Objetivos específicos.....	8
2.5 Alcances y limitaciones.....	9
3. Antecedentes.....	11
3.1 Patrimonio edificado.....	11
3.2 Deterioro de materiales de construcción.....	12
3.3.1 Caracterización de materiales.....	13

3.3.2 Mecanismos de deterioro .....	14
3.4 Estado del arte.....	27
3.4.1 Deterioro de calizas y mármoles.....	28
3.4.2 Deterioro de rocas volcánicas .....	38
3.4.3 Deterioro del cemento .....	44
3.4.4 Pruebas de intemperismo.....	52
3.4.5 Investigaciones llevadas a cabo en México.....	53
3.4.6 Funciones de daño y políticas públicas.....	55
4. Metodología .....	61
4.1 Criterios de selección de casos de estudio. ....	63
4.2 Metodologías usadas para la medición de parámetros ambientales .....	65
4.2.1 Metodologías utilizadas para la medición de meteorología.....	66
4.2.2 Metodologías utilizadas para la medición de calidad del aire.....	67
4.2.3 Metodologías utilizadas para la caracterización del depósito atmosférico húmedo. .....	68
4.3 Metodologías analíticas .....	69
4.3.1 Cromatografía Iónica.....	69
4.3.2 Cambio de masa y capacidad de absorción de agua.....	73
4.4 Metodologías de intemperismo .....	75
4.4.1 Intemperismo Acelerado.....	77
4.4.2 Exposición <i>in situ</i> : comprobación de resultados.....	80
4.5 Análisis estadístico .....	82

5. Resultados y discusión: tezontle del Templo Mayor.....	83
5.1 Condiciones meteorológicas, de calidad del aire y depósito atmosférico. ....	85
5.2 Resultados de intemperismo acelerado .....	97
5.2.1 Propiedades de absorción de agua .....	97
5.2.2 Cambio de masa .....	99
5.2.3 Cromatografía Iónica.....	106
5.3 Resultados intemperismo <i>in situ</i> .....	116
5.4 Mecanismos principales de deterioro .....	118
5.5 Medidas de prevención, minimización y control.....	121
6. Resultados y discusión: piedra <i>múcar</i> de San Juan de Ulúa.....	123
6.1 Condiciones meteorológicas, de calidad del aire y depósito atmosférico. ....	125
6.2 Resultados de intemperismo acelerado .....	133
6.2.1 Propiedades de absorción de agua .....	133
6.2.2 Cambio de masa .....	135
6.2.3 Cromatografía Iónica.....	140
6.3 Resultados intemperismo <i>in situ</i> .....	146
6.4 Mecanismos principales de deterioro .....	149
6.5 Medidas de prevención, minimización y control.....	151
7. Resultados y discusión: mortero de cemento de Ciudad Universitaria de la UNAM..	153
7.1 Condiciones meteorológicas, de calidad del aire y depósito atmosférico .....	154
7.2 Resultados de intemperismo acelerado .....	162
7.2.1 Propiedades de absorción de agua .....	162

7.2.2 Cambio de masa .....	165
7.2.3 Cromatografía Iónica.....	169
7.3 Resultados intemperismo <i>in situ</i> .....	176
7.4 Causas principales de deterioro.....	178
7.5 Medidas de prevención, minimización y control.....	181
8. Discusión general.....	182
9. Conclusiones .....	186
9.1 Conclusiones para tezontle .....	188
9.2 Conclusiones para <i>múcara</i> .....	189
9.3 Conclusiones para mortero de cemento.....	189
10. Recomendaciones generales.....	191
11. Bibliografía.....	193
Anexo I. Regresiones polinómicas .....	a

# Agradecimientos

Se extiende un agradecimiento al comité tutor y al jurado ampliado.

Esta tesis no hubiera sido posible sin el apoyo del equipo de la Sección de Contaminación Ambiental del Instituto de Ciencias de la Atmósfera y Cambio Climático, especialmente la M. en I. Ana Luisa Alarcón Jiménez, las doctoras Elizabeth Vega y Mónica Solano Murillo, el Ingeniero Roberto Morales Yáñez, el biólogo Pablo Sánchez Álvarez, Alejandro de David Palacios Ibarra y al M. en I. José Hernández Téllez.

Este proyecto doctoral fue posible también gracias al apoyo de la doctora Nora Ariadna Pérez Castellanos, al doctor Rogelio Soto Ayala, a la doctora Graciela Velasco Herrera y a la doctora Brenda Cecilia Alcántar Vázquez. Además, a la doctora Elizabeth Solleiro y al ingeniero Jaime Díaz del Instituto de Geología de la UNAM. También al personal del Instituto Nacional de Antropología e Historia: a la directora del Museo del Templo Mayor, Patricia Ledesma Bouchan, la jefa del departamento de conservación/restauración Mariana Díaz de León, y a todo el equipo del departamento de conservación y restauración del Museo.

Se agradece al CONAHCYT el financiamiento para la manutención del responsable del trabajo, así como a los proyectos “Evaluación de la calidad del aire, depósito atmosférico y meteorología para desarrollar el programa para la prevención y minimización del posible deterioro ambiental significativo en el Recinto Portuario de Veracruz y en las zonas de interés. Cuarta etapa. 2020”, en colaboración con la Administración Portuaria Integral de Veracruz (APIVER). II. 058. 2020.G.I., y “Establecimiento de la Red Nacional de Depósito Atmosférico. No. IN112318. Programa de Apoyo a Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica (PAPIIT)”. Además, a la SEDEMA de la CDMX por el convenio con el entonces Centro de Ciencias de la Atmósfera “Determinación y generación de conocimiento sobre la composición química del depósito atmosférico en CDMX y municipios conurbados”.



# Lista de tablas

Tabla	Página
3.1 Mecanismos de depósito seco	17
3.2. Modelos y funciones de recesión de superficie para rocas carbonatadas	57
4.1 Equipos utilizados para monitoreo de contaminantes	68
4.2 Criterios de aceptabilidad de muestras por relación aniones/cationes	71
4.3 Criterio de aceptabilidad de muestras por conductividad eléctrica	71
5.1 Condiciones promedio anuales de la estación Merced (MER)	86
5.2. Muestras colectadas por año y tipo de depósito	89
5.3 Concentración promedio de iones para la estación MCM	94
5.4 Composición química ponderada (datos de la estación MCM)	94
5.5 Compuestos necesarios para lluvia artificial	96
5.6 Pruebas estadísticas en propiedades de absorción de agua	98
5.7 Pruebas estadísticas para el cambio de masa seca por tipo de depósito	104
5.8 Funciones representativas de deterioro para tezontle relacionando masa húmeda y masa seca por tipo de depósito	105
5.9 Diferencias significativas de blanco con el objetivo y lixiviado con el blanco.	107
5.10 Tendencias de lixiviados al compararlos con los blancos.	109
5.11 Factor de corrección para cada probeta	115

5.12 Tendencias de lixiviados al compararlos con los blancos.	117
5.13 Comparación entre resultados teóricos y experimentales	120
6.1 Condiciones atmosféricas del recinto portuario de Veracruz 2017-2018, estación APIVER.	127
6.2 Concentración promedio de iones para la estación APIVER	130
6.3 Composición química ponderada para la estación APIVER	131
6.4 Compuestos necesarios para lluvia artificial	132
6.5 Pruebas estadísticas en propiedades de absorción de agua	134
6.6 Pruebas estadísticas para el cambio de masa seca por tipo de depósito	139
6.7 Funciones representativas de deterioro para muestra relacionando masa húmeda y masa seca por tipo de depósito	139
6.8 Diferencias significativas de blanco con el objetivo y lixiviado con el blanco.	142
6.9 Tendencias de lixiviados al compararlos con los blancos.	143
6.10 Comparación de función de daño obtenida con mediciones <i>in situ</i> .	148
7.1 Condiciones meteorológicas y de calidad del aire en la estación ICAYCC	155
7.2 Concentración promedio de iones para la estación ICAYCC	157
7.3 Composición química ponderada para la estación ICAYCC	160
7.4 Compuestos necesarios para lluvia artificial	161
7.5 Pruebas estadísticas en propiedades de absorción de agua	163
7.6 Pruebas estadísticas para el cambio de masa seca por tipo de depósito	167

7.7 Funciones representativas de deterioro para mortero de cemento relacionando masa húmeda y masa seca por tipo de depósito	169
7.8 Diferencias significativas de blanco con el objetivo y lixiviado con el blanco.	170
7.9 Tendencias de lixiviados al compararlos con los blancos	173
7.10 Comparación función de daño y exposición <i>in situ</i>	177

# Lista de figuras

Figura	Página
3.1 Evolución de soluciones concentradas de acuerdo con las especies que contienen.	24
4.1 Resumen general de la metodología	62
4.2 Criterio selección sitios estudio	63
4.3 Probetas de tezontle, múcara y de mortero de cemento con sus filtros	79
4.4 Cámara de intemperismo acelerado	80
4.5 Soportes de exposición <i>in situ</i> con probetas	80
5.1 Vista y ubicación del Templo Mayor	84
5.2. Localización del sitio de estudio y estaciones Merced (MER), Museo de la Ciudad de México (MCM)	85
5.3. Evolución de la concentración de SO <sub>2</sub> y NO <sub>2</sub> para el periodo 2012-2019 la estación MER	88
5.4. Volumen de depósito ácido y no ácido muestreado en la estación MCM para el periodo 2014-2019.	88
5.5. Evolución de la concentración ponderada en el depósito atmosférico muestreado en la estación MCM para el periodo 2014-2019	90
5.6. Depósito anual acumulado en la estación MCM para el periodo 2014-2019.	92
5.7. Cambio en propiedades de absorción de agua antes y después del intemperismo por tipo de depósito	98

5.8. Evolución de masa húmeda inicial durante el intemperismo acelerado	101
5.9. Evolución de masa seca antes y después del intemperismo acelerado	103
5.10. Evolución de masa húmeda para probetas expuestas <i>in situ</i> .	116
6.1 Vista y ubicación de la fortaleza de San Juan de Ulúa	124
6.2 Mapa de la ubicación del recinto portuario, las áreas de ampliación y la ciudad de Veracruz	125
6.3 Medición de concentración de SO <sub>2</sub> en la estación APIVER. Se observa que no existen días en los que se rebase la NOM.	129
6.4 Evolución por tipo de depósito en la estación APIVER para el periodo 2016-2018	129
6.5 Composición química promedio para el depósito húmedo de la estación APIVER	130
6.6. Cambio en propiedades de absorción de agua antes y después del intemperismo por tipo de depósito	134
6.7. Evolución de masa húmeda durante el intemperismo acelerado.	136
6.8 Evolución de masa seca antes y después del intemperismo acelerado	138
6.9. Cambio de masa húmeda para probetas expuestas <i>in situ</i>	146
7.1 Vista y ubicación de Ciudad Universitaria	154
7.2 Evolución de la concentración de NO <sub>2</sub> y SO <sub>2</sub> para el periodo 2014-2018 en la estación ICAYCC	156
7.3 Concentración de iones el periodo 2014-2018 en la estación ICAYCC.	158
7.4 Volumen de depósito ácido y no ácido muestreado en la estación ICAYCC	160

7.5. Cambio en propiedades de absorción de agua antes y después del intemperismo por tipo de depósito	163
7.6 Evolución de masa húmeda durante el intemperismo acelerado	166
7.7 Evolución de masa seca antes y después del intemperismo acelerado	168
7.8. Cambio de masa para probetas expuestas <i>in situ</i>	176

# Resumen

En México, pocos estudios han cuantificado el efecto del depósito atmosférico en el patrimonio edificado. En este trabajo se investigaron tres casos de estudio: tres distintos materiales de construcción ampliamente utilizados, el daño que sufrieron y sus principales mecanismos de deterioro: basalto del Templo Mayor, caliza de San Juan de Ulúa y mortero de cemento del campus central de la UNAM.

Para analizar el daño y los mecanismos de deterioro responsables del mismo, datos de estaciones de monitoreo de meteorología, calidad del aire y depósito atmosférico fueron analizados para llevar a cabo pruebas de intemperismo acelerado; además se expusieron probetas del material en el sitio de estudio. El deterioro se monitoreó mediante tres variables: el cambio de masa, el cambio de porosidad abierta y la capacidad de absorción de agua. Las últimas dos, dependiendo del material, pueden ser útiles para monitorear el deterioro, con la ventaja de ser más sencillas de medir *in situ*. La cromatografía iónica permitió mostrar el cambio de composición de la solución antes y después de incidir sobre el material, ayudando a comprender los mecanismos de deterioro que sufre el mismo.

En todos los casos hay una relación directa entre daño cuantificado y volumen de depósito húmedo. Además, la composición química del depósito húmedo es importante, especialmente su pH, cuyo efecto depende del material: para la caliza y el basalto, un pH más ácido significa mayor deterioro, mientras que para el mortero un pH más alcalino implica que el deterioro será mayor. Finalmente, se proponen medidas de prevención, minimización y control de emisiones potencialmente dañinas para el material. En todos los casos, los contaminantes del aire ambiente juegan un papel crucial para el deterioro, pero especialmente es importante el estudio de la composición química de las partículas suspendidas.

# Abstract

In Mexico there are few studies quantifying the atmospheric deposition effect on built heritage. In this research, damage and the main decay mechanisms were tested for three study cases: basalt from Templo Mayor, limestone from San Juan de Ulua and mortar cement from UNAM's central campus.

To analyze damage and decay mechanisms, data from meteorological, air quality and atmospheric deposition monitoring stations were used. The results were employed to perform accelerated weathering test. Parallely, Stone samples were exposed at the study site. The monitoring decay was done using three variables: mass, open porosity, and water absorption capacity. The latter two, depending on the material, can be useful to *in situ* decay monitoring, for they are easier to be measured. Ion chromatography helped indirectly to identify and understand the decay mechanism by showing chemical composition change before and after artificial rain hit the material.

In all cases, the most important relationship is between quantified damage and deposition volume. In second place, chemical composition, especially pH, is influential, albeit its effect depends on the material: for basalt and limestone, higher acidity means more damage, whereas for mortar cement, a more alkaline solution implies more decay.

Finally, there are proposed measures to prevent, minimize and control the emission of pollutants potentially harmful towards the materials. In all cases, ambient air pollution is crucial in material decay, but in the future, it is important to study chemical composition of particulate matter.



# 1. Introducción

La rama de la Ingeniería cuyo fin es prevenir, evaluar y restaurar el deterioro de un ecosistema o parte de este es la Ingeniería Ambiental. Aunque formalmente existe desde hace poco más de medio siglo, su importancia se remonta al inicio de la civilización porque desde sus albores, la humanidad ha utilizado los recursos que tiene a su disposición y ha creado capital (que pueden ser artefactos o acciones y aspectos relacionados con los modos de vida) para facilitar su estancia en el medio ambiente con el que se relaciona. Sin embargo, el medio ambiente está permanentemente en cambio y dicho capital sufrirá transformaciones, las que pueden hacer que evolucione o desaparezca. A ese capital se le llama patrimonio cultural. Conservarlo presenta muchos desafíos y, a fin de cuentas, su desaparición es inevitable. Por lo tanto, un enfoque con las disciplinas que la Ciencia ha creado es insuficiente, porque un objeto patrimonial no puede ser estudiado únicamente por su significado intangible, ni por su materialidad sino que debe incluir ambas; es decir, cuando se estudia un objeto como una pintura, un edificio o restos fósiles se deben tomar en cuenta los materiales de los que está constituido porque pueden proporcionar información valiosa de su procedencia o manufactura, pero también los significados que el objeto tiene más allá de su parte física, como proporcionar información acerca de una sociedad particular, de costumbres de tal sociedad o incluso de emociones y sentimientos del autor. La mayoría de los trabajos acerca de los bienes culturales se han hecho desde disciplinas cuyo interés primordial es el intangible, como la historia, la conservación o la estética, aunque desde hace ya varias décadas, los estudios del patrimonio cultural han incluido su estudio material. En esta rama que mezcla distintas disciplinas, la Ciencia para la Conservación, se han hecho muchos estudios: para caracterizar los materiales que constituyen los objetos, para determinar técnicas de manufactura, identificar las causas de deterioro, proponer soluciones a los problemas de

conservación que presentan e incluso desarrollar o usar nuevas técnicas existentes para el análisis de los objetos culturales.

En este contexto, estudiar el patrimonio desde la Ingeniería Ambiental puede aportar a la conservación un enfoque diferente. Normalmente, cuando se proponen intervenciones (cualquier tipo de actuación que es posible hacer en un edificio o en una arquitectura, que incluye la protección, preservación, restauración, renovación, etc., con el fin de conservar un edificio o monumento según Ignasi de Solá-Morales, 2015), el eje principal es la aplicación de algún tipo de recubrimiento que dificulte el contacto del material de construcción con el medio ambiente; de hecho, uno de los campos que más se han estudiado es el desarrollo de materiales que presenten un mejor recubrimiento (Sierra-Fernández, 2017). Este tipo de enfoque se explica porque comprender a profundidad la gran cantidad de factores que influyen en el deterioro del material o materiales es muy complicado: la meteorología, la calidad del aire, las propiedades intrínsecas del material y el medio ambiente en general, con todas sus variables, son actores importantes. Sin embargo, este tipo de intervenciones no resuelven el problema de raíz, sino que son tratamientos paliativos que deben aplicarse periódicamente. El comprender cuáles son los factores que más afectan el deterioro del patrimonio edificado es importante, especialmente porque cada vez más, la tendencia a nivel mundial es reducir el presupuesto dedicado a la conservación del patrimonio lo que dificulta la aplicación en todos los monumentos y porque los recubrimientos que se están desarrollando deben ser reaplicados después de un tiempo. Con ese panorama, es un mejor plan de acción intentar comprender cuáles son los factores que controlan el deterioro del patrimonio edificado para maximizar los recursos, interviniendo los que estén en mayor riesgo y en caso de que lo que más afecte sean la calidad del aire y el depósito atmosférico, aplicando políticas públicas para mejorar un medio ambiente que facilite la conservación del patrimonio, pero aún más importante, para que los ecosistemas y sociedad que comparten

ese medio ambiente, mejoren. Esto se puede realizar mediante el uso de modelos matemáticos que indiquen la procedencia de las fuentes que más impactan en los parámetros en la zona de estudio.

Algunas líneas de investigación de conservación de patrimonio edificado en los lugares donde más se ha estudiado el tema, especialmente en Europa, se han enfocado en el desarrollo de ecuaciones de daño (también llamadas funciones de daño, o “funciones dosis-respuesta”) que modelan el deterioro. Estas relaciones matemáticas sirven para predecir cuál será el daño que sufrirá un material de construcción en un área geográfica. Los bienes donde se usó tal material deben ser mapeados con el uso de sistemas de información geográfica (SIG), para obtener resultados como los presentados en Sabbioni *et al* (2012). Se pueden incluso utilizar considerando distintas proyecciones climáticas futuras, donde las probables afectaciones futuras y de esa manera, se puede conocer en qué áreas geográficas se encuentran los monumentos expuestos a un mayor riesgo. En una investigación de Castillo-Miranda *et al* (2017), se estima el deterioro de monumentos en la Ciudad de México; sin embargo, aunque presentan muchos ejemplos, solo cuatro de ellos (de mármol) son presentados como válidos, porque el resto corresponden a otros materiales, principalmente roca volcánica extrusiva. Por lo tanto, antes que intentar hacer proyecciones acerca del comportamiento futuro del patrimonio edificado, es necesario comprender el comportamiento de los materiales de construcción ante las muy distintas variables que controlan de deterioro para trabajar en el desarrollo de funciones de daño que puedan ser utilizadas para conocer qué monumentos y áreas geográficas son más vulnerables al deterioro ambiental.

El patrimonio cultural es “invaluable” desde el punto de vista económico (Rypkema, 2008). Como consecuencia generalmente se suele ignorar su dimensión económica, que es de primordial importancia para quienes tienen mayor influencia en la toma de decisiones, como políticos, legisladores o dueños particulares, lo que es un error craso: si se considera que la

inversión en patrimonio cultural tendrá como resultados solamente ventajas incuantificables y poco tangibles, se obtendrá poca financiación. Se ha estudiado mucho el efecto que tiene la conservación del patrimonio en la economía a nivel local, como los resúmenes en Dümcke y Gnedovsky (2013) y remarcarlo es importante, especialmente cuando se hable con quienes toman decisiones porque, aunque es verdad que hay cosas más importantes que la conservación del patrimonio como la salud y la creación de empleos dignos, el patrimonio cultural puede potenciar la economía de un lugar de forma tal que no solo se conserven los bienes culturales, sino que también se creen empleos, se atraiga inversión e incluso se creen instalaciones para educación, salud y turismo (Mirza, 2016). Sin embargo, este tema debe ser tratado con cuidado, porque hay ejemplos de ciudades que han sido víctimas de su propio “éxito” a nivel comercial, como Venecia (Seraphin *et al*, 2018) produciendo un abandono de la ciudad por la población local debido a la gentrificación y transformándola en una especie de escenografía.

En resumen, el patrimonio edificado es una de las muchas manifestaciones culturales que la humanidad ha creado y para garantizar su conservación es necesario realizar un esfuerzo integral: caracterizar sus materiales de construcción y las condiciones del medio ambiente para saber cuáles son los mecanismos de deterioro más importantes, poder crear modelos de daño, conocer los posibles escenarios futuros y finalmente convertirse en un motor de desarrollo socioeconómico.

## 2. Objetivos de investigación

### 2.1 Justificación

El patrimonio cultural puede potenciar el desarrollo social y económico de una región, especialmente cuando se trata de un país con una gran cantidad de monumentos históricos, como México. Sin embargo, para lograrlo se necesitan llevar a cabo procedimientos para garantizar su conservación, por lo que es indispensable caracterizar los materiales de construcción más utilizados en distintas áreas geográficas del país, para conocer los mecanismos y variables que controlan el deterioro en cada uno de ellos.

En México, la investigación en rocas volcánicas y mortero de cemento es limitada (Alonso y Martínez, 2003; Wedekind, 2011, 2013) como materiales de construcción en el patrimonio edificado, a pesar de haber sido usados en sitios considerados patrimonio cultural UNESCO, por no hablar de la gran cantidad de inmuebles declarados patrimonio nacional y local.

Respecto al deterioro de roca carbonatada en la región sureste del país se han realizado investigaciones, pero solamente considerando el pH del depósito atmosférico húmedo como una variable importante de deterioro. Estudiar el depósito atmosférico es un paso indispensable si se quiere conocer cuáles son los sitios de patrimonio cultural más vulnerables al deterioro por la atmósfera a la que están expuestos.

Conocer los mecanismos de deterioro a los que es proclive cada material ayudará al desarrollo de materiales diseñados para esa tipología de deterioro específicamente. Finalmente, el conocer las fuentes de deterioro debido a la contaminación es un paso que se ha dado en el caso de otros receptores, pero rara vez en el patrimonio cultural, por lo que es indispensable conocer su efecto. Por lo tanto, con el fin de capitalizar el potencial cultural de México en bienestar para la población es necesario antes asegurar la conservación del patrimonio

edificado mediante la aplicación de distintas medidas, pero para hacerlo es necesario conocer sus materiales de construcción y las condiciones medioambientales a las que está expuesto.

## 2.2 Pregunta de investigación

¿Qué factores del depósito atmosférico húmedo controlan el deterioro del patrimonio edificado en los sitios de estudio?

## 2.3 Hipótesis

El deterioro del patrimonio edificado provocado por el depósito atmosférico húmedo se debe principalmente, en orden de importancia, a la acidez y al volumen del depósito atmosférico húmedo.

## 2.4 Objetivo general

Evaluar el efecto del depósito atmosférico húmedo en el deterioro del patrimonio edificado en México, a través de la identificación de los más probables mecanismos de deterioro, para su conservación.

### 2.4.1 Objetivos específicos

1. Desarrollar el estado del arte del papel de la ingeniería ambiental en el deterioro del patrimonio edificado mediante la revisión bibliográfica exhaustiva para la incorporación de los criterios de la misma en la conservación.
2. Determinar los parámetros atmosféricos que controlan los mecanismos de deterioro, por medio de la observación de patologías originadas por el intemperismo, para su monitoreo.
3. Comparar los resultados de intemperismo acelerado e *in situ* para el desarrollo de ecuaciones de daño válidas utilizando herramientas estadísticas.

4. Reconocer el tipo de depósito húmedo que provoque mayor deterioro, monitoreando el daño sufrido por los materiales mediante el cambio de masa, porosidad abierta y capacidad de absorción de agua.
5. Valorar la utilidad de la cromatografía iónica como técnica analítica para la identificación del estado de conservación de los materiales, comparando las composiciones químicas de las soluciones antes y después del contacto con el material.
6. Jerarquizar los mecanismos de deterioro, para la identificación de las más probables fuentes de emisión, usando los resultados de depósito atmosférico húmedo.
7. Proponer medidas de prevención, minimización y control, tanto *in situ* como en las fuentes de emisión, a partir de los resultados obtenidos en este estudio para la mayor conservación posible para el patrimonio edificado.

## 2.5 Alcances y limitaciones

Esta investigación tuvo como propósito determinar las causas del deterioro de materiales de construcción utilizados en patrimonio edificado. Aunque los resultados no puedan usarse para predecir comportamientos exactamente, pueden utilizarse como indicativo *grosso modo* de su importancia, especialmente porque son materiales de construcción muy utilizados en el país.

El proyecto se llevó a cabo en tres materiales de construcción diferentes. Para cada material se eligió un bien patrimonial de distintas etapas de la historia de México (Estados Unidos Mexicanos, 2018): arqueológico (antes de 1521), histórico (entre 1521 y el final del s. XIX) y artístico (del siglo XX en adelante). Cada sitio contó con disponibilidad de información. En tales mediciones, la Sección de Contaminación Ambiental del Instituto de Ciencias de la Atmósfera y Cambio Climático (SCA-ICAYCC) de la UNAM está directamente involucrada.

Los materiales de construcción utilizados no pertenecen al patrimonio cultural. Aunque lo recomendable sería utilizar materiales originales, se decidió elegir un material similar al

utilizado, por dos razones. La primera es que el material necesario para llevar a cabo los ensayos de intemperismo requerían una gran cantidad de probetas, con el fin de obtener resultados válidos estadísticamente. La segunda es que se decidió el uso de una técnica micro destructiva para poder estudiar el estado de conservación de los materiales, por lo que el uso de material original no es recomendable: los materiales utilizados en la construcción original tienen toda la historia del edificio en su materialidad, y destruirlo implica perder esa historia.

En este trabajo se consideró el deterioro provocado por el depósito atmosférico húmedo, aunque existen otros tipos de deterioro que pueden afectar severamente la conservación del patrimonio edificado, especialmente las antropogénicas (como vandalismo) o los desastres naturales.

Se utilizaron ensayos de intemperismo acelerado, por lo que los resultados deben tomarse como indicativos, porque solo se simuló el efecto de algunos de los parámetros importantes; sin embargo, se expusieron muestras *in situ* con la intención de contar con una comparación de deterioro real.

El deterioro fue evaluado a través del cambio de tres variables: masa, porosidad abierta y capacidad de absorción de agua, por lo que la incertidumbre estará asociada a la medición de estos parámetros. El resultado fue una ecuación empírica que relaciona el depósito atmosférico húmedo con el deterioro.

Las fuentes más probables solamente son supuestas, no identificadas plenamente. Para ello se utilizaron los datos de publicaciones que agrupan las emisiones por tipo de fuente y estudios de caso. La identificación precisa requeriría campañas de muestreo y medición de contaminantes en aire ambiente, trazadores y el uso de SIG , así como modelos de dispersión para ser válidos.



## 3. Antecedentes

El legado de capital (que como se mencionó previamente, pueden ser artefactos, edificios, acciones y aspectos relacionadas con la forma de vida de una sociedad) perteneciente a un grupo o sociedad que son heredados por generaciones pasadas, mantenidas en el presente y que se destinarán para el beneficio de futuras generaciones, es el patrimonio cultural (UNESCO, n.d.). Como parte de su ciclo de vida, el patrimonio cultural sufrirá transformaciones y en algunos casos, desaparecerá o evolucionará de forma tal que no será fácilmente reconocible. A este cambio permanente, que no se detiene y que, sin quitar la importancia del bien patrimonial, puede significar el cambio de significado para una sociedad, se le llama devenir. Un ejemplo de esto es la zona arqueológica y museo del Templo Mayor: mientras que para la sociedad que lo creó su importancia era religiosa, actualmente tiene una importancia histórica al ser vestigio de una sociedad que, según la narrativa oficial, es una de las dos culturas que dieron como producto el Estado mexicano.

En este trabajo se prestó atención a las modificaciones provocadas por el depósito atmosférico húmedo en los materiales de construcción elegidos, con el objetivo de comprender y promover su conservación. Dicha preservación del patrimonio es importante porque permite entender cómo van cambiando y evolucionando los valores, prejuicios y el conocimiento de dicha sociedad a través del tiempo; sin embargo, también es necesario tener en mente que la visión del patrimonio también ha cambiado y está en constante evolución.

### 3.1 Patrimonio edificado

En esta tesis se considera el patrimonio edificado usando la definición de Tweed y Sutherland (2007) “una etiqueta honorífica a sitios, edificios y otros objetos culturales colocada por los expertos” por alguna razón específica que “como suele suceder frecuentemente cuando las opiniones de los expertos son impuestas sin consulta previa, tiene una carga elitista que es

inevitable y es difícil que se vea como algo más que patrimonio convencional”. La definición ha cambiado mucho a lo largo del tiempo, y en la actualidad incluye no solamente edificios y monumentos históricos, sino también grupos completos de edificios y espacios públicos, cuyo valor recae no solamente en su importancia estética o debido a que en ellos aconteció un hecho histórico relevante, sino en su importancia como el legado de un contexto histórico y social específico. Este tipo de patrimonio tiene desafíos que las teorías no siempre han podido afrontar de la mejor manera y se han visto rebasadas, provocando conflictos debido a los diferentes enfoques que se pueden tener (Araoz, 2011). Un buen ejemplo son los criterios de la UNESCO para definir si un sitio tiene un valor universal excepcional (Outstanding Universal Value), porque dichos criterios están sujetos a interpretación.

## 3.2 Deterioro de materiales de construcción

Existen muchas investigaciones acerca del deterioro del patrimonio cultural, tanto mueble como edificado. Respecto a este último, con el fin de comprender su deterioro, es necesario saber cuáles son los materiales que han sido utilizadas en su construcción. Para el patrimonio edificado, la mayoría de los materiales de construcción fueron rocas naturales utilizadas por distintas razones, principalmente “la dificultad o incluso imposibilidad de transportar roca grandes distancias hasta el punto de uso, así como el costo” (Cassar *et al*, 2014), aunque también otros aspectos influyeron como las propiedades mecánicas, el color y la durabilidad.

El deterioro del patrimonio edificado depende de las condiciones medioambientales de su entorno: si el medio en el que está es inerte, si se están llevando a cabo reacciones químicas o si su matriz necesita consolidarse, por dar algunos ejemplos. A los procesos llevados a cabo con el fin de prevenir el deterioro de un objeto patrimonial se le llama conservación y generalmente es preventiva, mientras que la restauración se refiere a las acciones llevadas a cabo para devolver el patrimonio a un estado donde se pueda comprender su función a través del tiempo y, en algunos casos, la evolución de ésta.

Dentro de las investigaciones identificando el patrimonio edificado, la mayor parte se han realizado en Europa y por lo tanto, en materiales de construcción usados en esa área geográfica, especialmente en rocas metamórficas como mármol y sedimentarias como caliza (como en Sabbioni, 2003; La Russa *et al*, 2013; Bonazza y Sabbioni, 2016; De Marco *et al*, 2017; o Bonazza *et al*, 2017), aunque también se ha investigado la arenisca (Morillas *et al*, 2016), granito (Schiavon, 2007; Pozo-Antonio, 2019) e incluso cemento (Zappia *et al*, 1998). Sin embargo, apenas hay trabajos publicados sobre el deterioro de rocas volcánicas como material de construcción (Graue *et al*, 2011, 2013).

### 3.3.1 Caracterización de materiales

La metodología de caracterización de materiales de construcción para el patrimonio edificado se ha vuelto prácticamente estándar. A partir de una muestra de roca, se llevan a cabo descripciones petrográficas, medidas de características físicas de la roca (dureza, porosidad, capilaridad, expansión hídrica y térmica, resistencia mecánica, resistencia a la cristalización de sales, etc.), fotografías de microscopía electrónica de barrido acoplado con espectroscopía de rayos X (SEM-EDS; Doehne y Price, 2010), además de algunas otros resultados analíticos de técnicas como fluorescencia de rayos X (XRF) para identificar los elementos traza y tener la posibilidad de determinar proveniencia, así como difracción de rayos X (XRD) con el fin de identificar todas las fases minerales presentes, incluso con su composición química. Además, en muchos casos, se incluye un análisis de cromatografía iónica (CI) para identificar las sales solubles que el material pueda contener en sus poros.

Cuando se caracteriza una roca, las propiedades mecánicas son muy importantes, especialmente cuando se trata de su uso como materiales de construcción. Algunas de las más importantes son densidad, porosidad, permeabilidad y las resistencias mecánicas (Peng y Zhang, 2007). Ciertas propiedades físicas son relativamente fáciles de medir mediante ensayos no destructivos (densidad, permeabilidad) mientras que otras requieren equipo

sofisticado (porosidad, módulo de elasticidad) y en unos cuantos casos, se requieren llevar a cabo ensayos destructivos (resistencia a la compresión uniaxial, dureza).

### 3.3.2 Mecanismos de deterioro

El deterioro es, según Moropoulou *et al* (2006) “la degradación en el tiempo de las propiedades de un material (físicas, químicas, mecánicas, etc.) y características (texturas, composición mineralógica) que llevan a la falla de un material como parte de un edificio”. El deterioro puede deberse a muy distintas causas; sin embargo, esta tesis está enfocada en las razones medioambientales para el mismo.

El deterioro de los materiales se desarrolla en sus interfases, pero debido a que estas están presentes en gran número, puede estudiarse desde dos escalas distintas: la macroescala, observando las interfases de los bloques de roca, identificando las patologías en la escala del edificio y de las rocas que lo constituyen y la microescala, estudiando a nivel microestructural la cinética y termodinámica de los fenómenos que lo controlan. Hay muchos tipos de deterioro del patrimonio edificado, y aunque pueden clasificarse como físicas o químicas, en realidad todos ellos son procesos fisicoquímicos (Winkler, 1987). Para efectos de esta tesis, se presentarán por separado los mecanismos debidos a la exposición de los materiales a la intemperie que los debidos al depósito atmosférico, debido a que los primeros son inevitables y dependen de la climatología, mientras que los segundos están fuertemente influenciados por la aportación antropogénica.

Cuando el deterioro de los materiales de construcción es debido a los agentes climáticos también se le llama intemperismo o meteorización (Gómez-Heras y McCabe, 2015). En él se incluyen desde el efecto de la expansión/contracción del material debido a su calentamiento y enfriamiento hasta los efectos mecánicos que pueden producir las sales recristalizadas (Brimblecombe, 2011; Winkler, 1987). El deterioro de los materiales de construcción del patrimonio edificado puede ser estudiado análogamente al intemperismo desde el punto de

vista geológico debido a que “no difiere sustancialmente del intemperismo de rocas en el ambiente natural” (Gómez-Heras y McCabe, 2015).

Los principales mecanismos de deterioro, explicados a continuación, han sido descritos ampliamente, aunque en ocasiones se usan términos diferentes para un mismo fenómeno. Normalmente, se atribuye el deterioro a un mecanismo específico, pero es importante tener en mente que el deterioro de los materiales de construcción se debe a más de un mecanismo actuando en conjunto, y una misma manifestación del deterioro puede significar que dentro del material se están llevando a cabo distintos procesos (Steiger, 2003)

### ***Depósito atmosférico***

El depósito atmosférico es el fenómeno en el cual gases y partículas son retiradas de la atmósfera y son depositados mediante procesos fisicoquímicos en distintos receptores, como individuos de diferentes especies, ecosistemas o edificios (Amodio *et al*, 2014). El depósito atmosférico puede ser seco o húmedo.

#### *Depósito seco: Ensuciamiento y oscurecimiento*

“Depósito seco” se refiere al fenómeno en el que los aerosoles y partículas presentes en la atmósfera se depositan y acumulan en distintos receptores mediante diversos mecanismos fisicoquímicos, y es controlado por factores meteorológicos, el diámetro y composición de las partículas, así como las características de la superficie donde se depositan (Camuffo, 2016).

A la tipología provocada por el depósito seco se le llama ensuciamiento (*soiling*) debido a que provoca una perturbación visual en la apariencia del edificio (Watt y Hamilton, 2003). Cuando este ensuciamiento tiene una apariencia negra se le llama “oscurecimiento” (*blackening*). Esta alteración de la apariencia estética es muy importante,

Aunque se suele pensar que la contaminación atmosférica existe desde la Revolución Industrial, en realidad existe desde mucho tiempo antes: existe documentación de quejas del

ensuciamiento y oscurecimiento de edificios desde la antigua Roma (Grossi y Brimblecombe, 2007). De hecho, Brimblecombe (2011) escribió un libro muy interesante acerca de la historia de la contaminación del aire en Londres, donde menciona, por ejemplo, la evidencia de quejas de la calidad del aire debido a la combustión de carbón desde la época medieval, resultando en la prohibición del uso de carbón marino en 1306 (aunque tal medida se cree que fue muy ignorada).

Los contaminantes presentes en la atmósfera pueden acumularse a través de los mecanismos (Camuffo, 2016) resumidos en la tabla 3.1.

Tabla 3.1 Mecanismos de depósito seco (Camuffo, 2016)

Mecanismo	Causa	Condiciones	Lugares donde se desarrolla
Captura electrostática	Atracción de fuerzas eléctricas en presencia de superficies o partículas cargadas electrostáticamente, sin importar su tamaño.	Favorecido en ambientes secos (baja humedad relativa, alta radiación UV, fricción del viento)	Superficies más expuestas a la radiación solar, especialmente las que se calienten más fácilmente.
Depósito Browniano	Choque de las moléculas del aire con las partículas de aerosol más finas, cuyo diámetro (D) es mucho menor a $0.1 \mu\text{m}$ , lo que causa que estas últimas ganen energía cinética, impacten con la superficie y puedan adherirse.	Depende de la energía cinética de las moléculas de aire, por lo que aumenta con la Temperatura y disminuye con el D de aerosol menores.	Depósito aleatorio, sin importar la orientación de la superficie.

Termoforesis	Transporte de partículas suspendidas hacia una superficie fría, que genera un gradiente de Temperatura cerca: las partículas suspendidas colisionan con mayor energía cinética a mayor temperatura del aire hasta que llegan a una zona de menor temperatura, donde se adhiere.	La mayor eficiencia en el depósito es de partículas con diámetro entre 0.1 y 1 $\mu\text{m}$ , y aumenta a un mayor gradiente de Temperatura aire-superficie, $T_a > T_s$ .	Es independiente de la orientación; sin embargo, es más frecuente donde hay superficies más frías que el aire ambiente; en general, las zonas expuestas al sol no presentan este tipo de depósito (pero sí son susceptibles al Browniano e impacto inercial).
Difusioforesis y flujo de Stefan	Es el transporte de partículas hacia una superficie en la que está ocurriendo condensación o absorción de vapor; en ella, dos transportes difusivos opuestos determinan un flujo hidrodinámico que genera que las partículas suspendidas cerca de la superficie de condensación sean depositadas.	Depende exclusivamente de una concentración no homogénea del vapor de agua en la atmósfera y casi no influyen el tamaño de partícula ni la superficie expuesta.	Es un mecanismo muy eficiente, ocurre en superficies donde la condensación es frecuente, especialmente en áreas expuestas al norte o a un cielo nocturno despejado.



<p>Impacto inercial o depósito aerodinámico</p>	<p>Ocurre cuando una corriente de aire (que puede tener origen dinámico o térmico) que arrastra partículas fluye cerca de una superficie, cuya rugosidad produce turbulencia a microescala que produce dos fuerzas: un arrastre del fluido con un cambio de dirección y una inercial que continua el movimiento previo.</p>	<p>Se suelen arrastrar con cambio de dirección partículas más pequeñas, que se mantienen en el fluido, y las más grandes tienden a mantener el movimiento inercial. Ambas pueden quedarse adheridas a la superficie.</p>	<p>Suele hallarse en zonas donde los elementos arquitectónicos producen microturbulencias. Además, se encuentra con mayor facilidad en superficies rugosas y sobre superficies que, al poseer una capacidad calorífica alta, producen una mayor cantidad de turbulencias.</p>
<p>Depósito gravitacional</p>	<p>El depósito natural, con viento en calma de partículas de tamaño mediano y grande que caen sobre superficies horizontales.</p>	<p>La mayor eficiencia es con calma de viento y partículas de <math>D &gt; 1 \mu\text{m}</math></p>	<p>Superficies que sobresalen u horizontales, puede acumular una gran cantidad de material en relativamente poco tiempo</p>

En el patrimonio edificado, se pueden identificar claramente dos tipos de áreas: una donde las costras negras se forman, y otra limpia. Esta diferencia se debe a que, aunque la costra negra se puede formar en todo el material por la acumulación depósito seco (Camuffo, 2016), debido a la geometría del inmueble o escultura, en algunas áreas se facilita el lavado por la precipitación (*run-off*; Sabbioni, 2003).

La llamada costra negra (*black crust*) en la parte expuesta del material de construcción tiene una composición no homogénea y es resultado de distintas reacciones del ambiente (que está cambiando de composición química y condiciones) con el sustrato rocoso, lo que da como resultado una interfase compleja. Esta capa de deterioro debe su nombre a la apariencia que tiene la capa de deterioro, normalmente muy oscura debido a la relativamente alta concentración de carbono elemental en ella (Ghedini *et al*, 2006).

Es importante mencionar dos cosas: la primera, que el depósito seco está ampliamente aceptado como el mecanismo relacionado con la contaminación del aire ambiente más peligroso para el patrimonio cultural (lo que, como se discutirá más adelante, no significa que sea trivial el estudio del depósito húmedo, Sabbioni, 2003; Livingston, 2016; Corvo *et al*, 2010); la segunda, que con la reducción de la concentración de compuestos de azufre y carbono elemental en la atmósfera, la apariencia de las costras formadas ha cambiado: las costras históricas tenían un color muy oscuro por la cantidad de carbono negro pero en atmósferas con una menor concentración de sulfatos y carbono elemental, como es el caso de Europa Occidental, estas costras tienden a tener una apariencia con tonos más cálidos, especialmente marrón y amarillos (Bonazza *et al*, 2007).

#### *Depósito atmosférico húmedo*

El depósito atmosférico húmedo se refiere al fenómeno en el que los componentes de la atmósfera son removidos de ella debido a una precipitación reaccionando con ella (que puede ser lluvia, granizo, nieve o neblina; Hemond y Fechner, 2015), para posteriormente interactuar con un receptor. La lluvia, debido a la concentración de CO<sub>2</sub> en la atmósfera y la

reacción de ambos tiene un pH ácido por el equilibrio con el ácido carbónico de acuerdo con la ecuación 3.1.



Calculando la concentración de  $H^+$  en esta solución, el pH de la lluvia en una atmósfera sin otro compuesto que aporte iones  $H^+$  será de 5.6. Este pH es suficientemente ácido para provocar disolver algunos materiales, proceso normalmente llamado lixiviación. Sin embargo, es más adecuado llamarle disolución: “lixiviación” se refiere, en geología, a la disolución selectiva de algunos iones, mientras que “disolución” se refiere a la transformación de una sustancia que, al entrar en contacto con una solución, forme una mezcla homogénea en forma de iones.

Cuando la disolución se produce exclusivamente debido a la lluvia “limpia”, se le conoce como efecto Karst (Bonazza *et al*, 2009a, Livingston, 2016). Por el contrario, se conoce como “lluvia ácida” cuando el pH de la precipitación será menor a 5.6; esto se debe a que la precipitación sucede en atmósferas que contienen contaminantes que al reaccionar con el agua producen compuestos ácidos (principalmente  $NO_x$  que produce  $HNO_3$  y  $SO_2$  que produce  $H_2SO_4$ ).

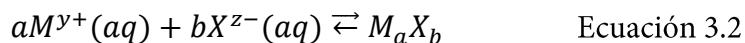
Durante los setentas y ochentas, comenzó una preocupación del público en general respecto al posible efecto perjudicial de la lluvia ácida en el patrimonio edificado (Livingston, 2016), lo que originó una gran cantidad de investigaciones respecto al efecto químico que este depósito tiene en la pérdida de material, especialmente en rocas carbonatadas y metales, como por ejemplo los resumidos por Bonazza *et al* (2009a) y Livingston (2016) provocando que, probablemente, este sea el mecanismo de deterioro del patrimonio más estudiado en el siglo XX. Incluso, a la fecha, se suele hablar de “lluvia ácida” cuando se refiere al efecto del depósito atmosférico húmedo, sin importar su pH. En México, la (SCA-ICAYCC-UNAM a cargo del Dr. Humberto Bravo comenzó a investigar al respecto (Bravo *et al*, 2005; Bravo *et*

al, 2006). En este tipo de investigaciones se consideraba el deterioro desde un punto de vista casi exclusivamente químico que considera la disolución del material en una solución ácida. Este enfoque demostró ser insuficiente cuando posteriormente se demostró que el efecto del depósito atmosférico húmedo ácido es despreciable comparado con el efecto del depósito seco (Sabbioni, 2003; Livingston, 2016).

Esto no significa que el estudio del depósito húmedo, independientemente de su pH, sea trivial: sigue siendo relevante porque está relacionado directamente con el efecto nocivo del depósito seco: si el depósito seco no fuera “lavado” (“*run off*”) por la precipitación atmosférica, su efecto sería mucho menor. Además, la precipitación es un iniciador para algunos de los mecanismos de deterioro que se explicarán a continuación, como la recristalización de sales, porque hace posible el crecimiento de algunas especies que producen biodeterioro, es parte importante de la intemperización, entre otros (Grossi y Brimblecombe, 2007).

#### *Recristalización de sales*

La recristalización de sales es un daño físico que le sucede a los materiales porosos debido al cambio de estado de agregación de una solución que ingresó en la red de poros como líquido, a sólido por la evaporación del agua que la transporta (Doehne y Price, 2010) de acuerdo con la ecuación 3.2:



Sin embargo, los iones que posteriormente formarán las sales recristalizadas tienen muy distintas fuentes. Probablemente la principal es la atmósfera porque las sales pueden llegar al material de construcción mediante el depósito seco o húmedo; otra fuente es la misma roca, a través de la disolución de iones de minerales que los constituyen, como pueden ser  $\text{Na}^+$  o  $\text{Ca}^{2+}$  en plagioclasas, o  $\text{Ca}^{2+}$  en calizas y mármoles; aunque pueden existir otras fuentes, como la humedad del suelo que transporta iones por capilaridad al material, el uso de materiales

alcalinos como cemento (Steiger, 2003), fertilizantes o incluso la acumulación histórica de sales o pólvora (Doehne y Price, 2010). Algunos investigadores, como Moropoulou *et al* (2006), piensan que es la principal causa de deterioro porque la recristalización produce esfuerzos internos locales muy grandes en el material que pueden provocar que falle.

Este mecanismo es particularmente importante porque se trata de un fenómeno cíclico: el material no solo tiene está expuesto a los esfuerzos que origina la cristalización a partir de una solución salina, sino que más solución entra, la sal se re disuelve y en cuanto el agua se evapora, los cristales se vuelven a formar, de mayor tamaño. Debido al aumento en la concentración y al efecto de ion común, es más fácil que compuestos con baja solubilidad recristalicen dentro del material. Algunos compuestos especialmente peligrosos son la halita (NaCl), tenardita (NaSO<sub>4</sub>) y el yeso (CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O). Si deterioro es observable fuera del material se llama efluorescencia; si no se observa, se llama subefluorescencia.

Las sales que pueden recristalizar dentro del material son muy importantes, porque todas tienen un hábito cristalino distinto, una concentración diferente y todas cambian de fase a condiciones diferentes. Por lo tanto, el estudio termodinámico para conocer las condiciones que presentó el material de construcción poroso o bien, la predicción de las sales que serán encontradas más fácilmente es un área de gran interés en la ciencia para la conservación del patrimonio, como se observa en los trabajos de Steiger (2003), Moropoulou *et al* (2006) o Grossi *et al* (2011).

Aunque muchísimas sales pueden recristalizar, usando sus solubilidades y concentraciones, Steiger (2003) propuso de manera general tres tipos distintos de soluciones concentradas, resumidas en la figura 3.1, mientras que en Grossi *et al* (2011) se relacionaron las condiciones climáticas de diversos sitios de estudio para calcular la cantidad de ciclos a los que estará expuesto cada sitio de acuerdo con su clima.

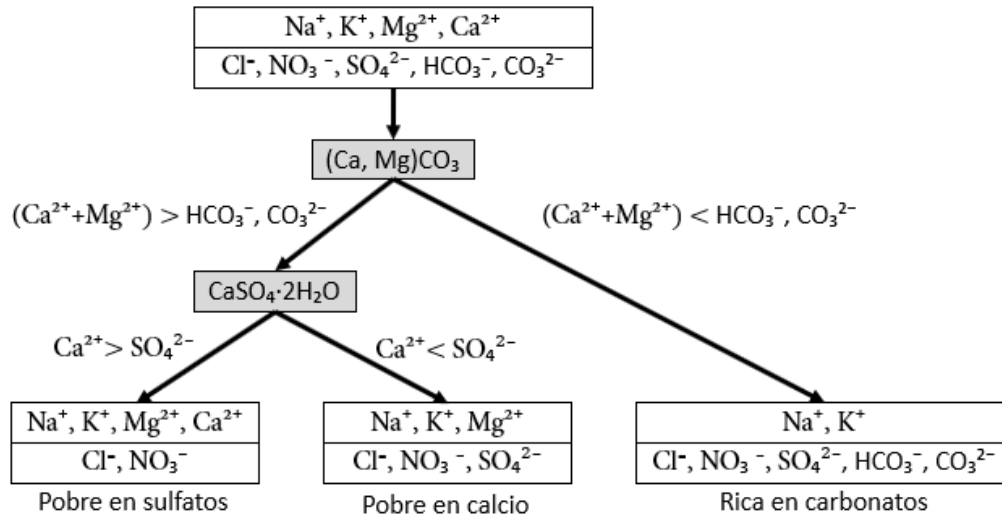


Figura 3.1. Evolución de soluciones concentradas de acuerdo con las especies que contienen. Modificada de Steiger (2003).

### *Procesos de intemperismo físico*

Los procesos de intemperismo físico pueden producir la ruptura de un material. Casi todos ellos se deben a la fatiga mecánica, que es la falla de un material debido a ciclos repetitivos de un esfuerzo. En realidad, en este mecanismo están agrupados varios fenómenos que, sin ser iguales, pueden producir una falla en el material: los ciclos de congelación/derretimiento del agua, los de expansión/contracción de minerales del material y los de expansión de minerales higroscópicos. De cualquier forma, el también llamado “intemperismo mecánico” se propaga por las fracturas y se produce cuando se alcanza la resistencia de fractura ( $K_c$ ) del material (Eppes y Keanini, 2017).

En el primer caso, los ciclos de congelación/derretimiento del agua (también llamados crioclastismo) suceden en los materiales porosos, cuando agua en estado líquido penetra en el material y alcanza el punto de congelación de la solución (por lo que la temperatura debe ser menor que  $0^\circ\text{C}$ ) y finalmente se convierte en hielo (Camuffo, 2016). La densidad del hielo es menor que la densidad del agua líquida (el volumen que ocupa 1 g de agua sólida es mayor

que 1 g de líquida), lo que provoca que los poros sufran el esfuerzo de la expansión durante la solidificación. Este proceso sucede de manera repetitiva, porque en el clima oceánico de verano seco (Cs), donde se han hecho muchos de los trabajos de investigación (como Bonazza *et al*, 2007), las precipitaciones suceden durante el invierno (Beck *et al*, 2018), lo que puede provocar la falla del material y representan una amenaza constante. En los sitios de estudio seleccionados este no es un problema que se presente, pues apenas hay días en los que la temperatura baja de los 0°C.

El mecanismo de expansión/contracción de minerales, o termoclastismo, es también un fenómeno cíclico. En él, los minerales presentes en la roca se expanden cuando el material se calienta debido a la radiación solar diurna, y se contrae durante la noche. Este fenómeno es aún peor porque casi ningún mineral es isotrópico (la expansión depende de su estructura cristalina y la dirección de expansión), lo que puede provocar una falla sencilla del material, especialmente en un país que recibe tanta radiación solar como México. Sin embargo, este proceso es mucho más complicado, pues involucra otros procesos simultáneos: por ejemplo, una reacción química de los enlaces de los minerales de la roca con el agua que entra (por lo ésta última que pasa a formar parte de la red cristalina); la expansión/contracción de los minerales que produce fricción entre los distintos cristales involucrados; o que las rocas contienen minerales arcillosos que son muy higroscópicos, lo que también produce esfuerzos mecánicos al expandirse, tan solo por la presencia de agua en la atmósfera (Eppes y Keanini, 2017). Sin embargo, no toda el agua presente en el material es igual: dependiendo de la fuerza de enlace entre las moléculas de mineral y agua, puede ser adsorbida o absorbida. En el primer caso, la distancia entre las moléculas de agua es mayor, y el enlace químico tiene una energía relativamente débil. En cambio, en el segundo caso, la distancia es menor y fuerza del enlace químico es mayor, provocando que el agua forme parte de la red cristalina; para romperla, se necesita una energía considerablemente mayor. En principio, para poder romper los enlaces de agua adsorbida, una temperatura de alrededor de 100°C es necesaria, porque el agua tiene

una fuerza de enlace débil, y se evaporaría, mientras que para romper los enlaces de agua absorbida, a veces es necesario que haya un calentamiento de hasta 600°C. Eppes y Keanini (2017) idearon un modelo que predice el esfuerzo de ruptura cíclico producido térmicamente que depende de la humedad relativa, los gradientes de temperatura del material, la insolación y el tamaño de los granos.

### *Biodeterioro*

El biodeterioro es el cambio no deseado en las propiedades de un material debido a la acción de agentes biológicos como hongos, bacterias o algas (Dungani *et al*, 2019). Se conoce su existencia desde 1932 y, sin embargo, a la fecha no se conoce la importancia relativa de este mecanismo comparado con otros. Además, el papel de los organismos vivos aún causa controversia: algunos autores sostienen que al aislar la roca del ambiente y proporcionar estabilidad de temperatura, su presencia puede ser benéfica para la conservación del material y puede reducir la disolución de calcita hasta en un 70%; por otro lado, también se sabe que puede acelerar la tasa de disolución en materiales como rocas; se supone que el efecto que tendrá depende de la cantidad de nutrientes disponible es decir, la cantidad de nitrato, amonio y carbón orgánico disponible (Doehne y Price, 2010).

Generalmente, en los crecimientos de agentes biológicos sobre la superficie (“biofilm”) se encuentran más de una especie de microorganismo, lo que ocasionó que en un inicio la mayor parte de los trabajos al respecto fueron más en la identificación de los organismos que en su efecto global en la roca (Doehne y Price, 2010). El comportamiento y efecto dependen tanto de las especies presentes en el biofilm como en el sustrato de roca, pero se sabe que, en caso de provocar daño, este no es solo de naturaleza física, como en el provocado debido al crecimiento dentro de la roca (como en los líquenes endolíticos o en el crecimiento de las hifas de los hongos), sino también químico, porque los organismos pueden producir sustancias que afecten a la roca de tres formas generales: debido a la secreción de ácido oxálico, de ácido carbónico o de otros compuestos capaces de quelar iones, como el Calcio y



el Magnesio (Doehne y Price, 2010). Este tipo de deterioro representa un desafío muy grande porque el crecimiento biológico en el patrimonio edificado tiene un efecto que, sin embargo, se ve sinergizado por las condiciones locales como señalaron Herrera y Videla (2004).

### 3.4 Estado del arte

El estudio científico del deterioro del patrimonio edificado es relativamente reciente, pues comenzó a tomar fuerza después del interés que provocó la preocupación por el efecto de la lluvia ácida (Brimblecombe y Camuffo, 2003). Aunque actualmente se entiende el patrimonio como algo creado para durar a través del tiempo, los cambios son parte crucial de su ciclo de vida porque son un reflejo de la sociedad que los crea y/o modifica (Giovannoni, 1931; Brimblecombe y Camuffo, 2003). Su deterioro es parte importante de su valor, lo cual no quiere decir que sea deseable.

Una parte importante de la investigación acerca del patrimonio edificado es la conservación de su materialidad. Para su estudio, se han debido previamente caracterizar los materiales de construcción de los cuales hay una gran cantidad, como madera, vidrio, acero, hierro, cobre, rocas naturales o cemento, identificar los mecanismos de deterioro y desarrollar estrategias para conservarlos que, como ya se mencionó, generalmente constituyen la aplicación de algún producto para aislar la superficie del patrimonio de la atmósfera. Con el fin de facilitar su estudio, los materiales se han dividido de acuerdo con su composición química porque los materiales con composición similar porque los mecanismos de deterioro principales que los afectan son parecidos, y los materiales de construcción que más han sido usados históricamente son las rocas (Cassar *et al*, 2014).

Una roca es un agregado de uno o más minerales sólidos, con propiedades físicas y químicas definidas, que se agrupan de forma natural (SGM, 2017). Un mineral es un cuerpo producido por procesos de naturaleza inorgánica, con una composición química característica y una

estructura cristalina, que generalmente suele presentarse en formas o contornos geométricos (SGM, 2017).

A su vez, las rocas pueden ser ígneas, sedimentarias o metamórficas. Las primeras son aquellas formadas a partir del magma. Si se forman a partir del enfriamiento de magma dentro de la corteza terrestre son llamadas ígneas intrusivas o plutónicas; en cambio si el magma es expulsado a la superficie y se forma la roca, son llamadas ígneas extrusivas o volcánicas. A través de varios procesos relacionados con el movimiento de placas tectónicas y del intemperismo descrito en la sección anterior, las rocas ígneas se transforman en sedimentos y fragmentos minerales. Estos sedimentos, en algunos casos con otro tipo de sedimentos como restos de organismos que contienen carbonato de calcio, se comprimen y comienzan a cementarse y forman las rocas sedimentarias. Si estas rocas sedimentarias a su vez sufren procesos de compresión y calentamiento, se transforman en rocas metamórficas (Earle, 2015).

### 3.4.1 Deterioro de calizas y mármoles

Este tipo de materiales comprende tanto rocas sedimentarias como metamórficas. Son aquellas que están constituidas por más del 50% de carbonatos de Calcio y Magnesio en cualquiera de sus formas cristalinas (Bell, 1993), principalmente calcita ( $\text{CaCO}_3$ ) y dolomita ( $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ). Han sido el tipo de roca más estudiado como parte del patrimonio edificado por el uso extendido como materiales de construcción del patrimonio edificado y porque pese a que presentan diferencias considerables en sus propiedades, su composición química es homogénea, lo que hace que el sistema sea relativamente sencillo de estudiar (Sabbioni, 2003; Bonazza, 2009a).

Actualmente se conocen los mecanismos de deterioro principales: el depósito seco (que ataca el material a través de la formación de yeso con la formación de sulfato como reactivo intermedio), el húmedo (que afecta al material debido a la disolución de los materiales que

conforman la roca, y lava las capas de deterioro formadas a partir del depósito seco) y los intemperismos mecánicos, especialmente el termoclastismo. Una vez conocido los mecanismos de deterioro, se procedió a caracterizar las capas de deterioro, para relacionar su composición y microestructura con las condiciones ambientales, usando también factores de enriquecimiento para conocer la proveniencia de los elementos presentes en las capas de deterioro. Este tipo de estudios se han concentrado principalmente en Europa, aunque cada vez aumenta la cantidad de investigaciones en áreas geográficas distintas.

El mármol es, desde un punto de vista geológico, una roca formada por un proceso metamórfico; sin embargo, desde el punto de vista comercial a veces se designa de esta manera a cualquier roca que sea considerada atractiva y fácil de pulir (Siegesmund y Török, 2011); la caliza por el contrario es una roca sedimentaria, cuya composición química es muy similar a la del mármol, pero debido a su génesis, las calizas suelen tener una porosidad considerablemente mayor que los mármoles (Borelli, 1999).

A causa de la susceptibilidad de estas rocas a la lluvia ácida, y a que ésta última suscitó gran interés desde los setentas hasta principios de los noventas (Doehne y Price, 2010; Livingston, 2016), su deterioro comenzó a estudiarse con tal asiduidad que, al comparar la cantidad de publicaciones acerca de este material con las realizadas acerca de otro tipo de rocas, parece que estas últimas apenas fueron utilizadas como material de construcción.

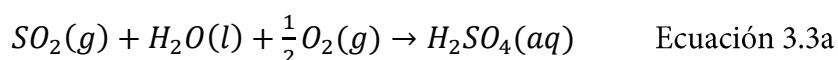
Actualmente existe evidencia de que el deterioro encontrado en materiales de construcción en ambientes urbanos se debe principalmente a la formación de yeso ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) y disolución de los carbonatos de calcio y magnesio (Sabbioni, 2003). Henly (1967) demostró que los carbonatos de las rocas de este tipo pueden ser casi completamente sustituidos por yeso o por un depósito oscuro y duro, rico en carbono (costra negra), y que esta transformación no ocurre en el caso de que se trate de una roca con algún agregado de carbonato de calcio, como oolitos o fósiles. Posteriormente, Pye y Schiavon (1989)

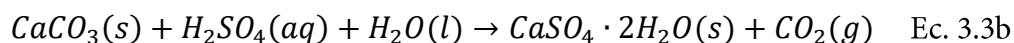
demonstraron mediante la medición de las tasas isotópicas que el azufre presente en el yeso proviene siempre de una fuente atmosférica.

El yeso es el producto de deterioro más peligroso, que tiene una solubilidad considerablemente mayor que los carbonatos de calcio y magnesio y puede ser transportado en solución dentro de los poros de la roca. Proviene generalmente del depósito atmosférico, tanto del seco ( $\text{SO}_2$  adsorbido de la atmósfera y del  $\text{SO}_4^{2-}$  en las partículas) como del húmedo (de la atmósfera), pero puede haber otras fuentes, especialmente cuando en el inmueble se llevaron a cabo intervenciones con materiales que son fuente de sulfatos, como el mismo yeso (como recubrimiento) y cemento.

Para saber cómo se forma el yeso a partir de la interacción atmosférica, se llevaron a cabo distintos estudios bajo condiciones controladas en laboratorio, usando especímenes de rocas carbonatadas y variando las concentraciones de contaminantes como  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{O}_3$  y partículas (Sabbioni, 2003). La susceptibilidad de este tipo de rocas al  $\text{SO}_2$  depende fuertemente de la porosidad en su estructura, debido a que puede regular la humedad en las rocas (Kozlowski *et al*, 1992), que depende directamente de la concentración de  $\text{SO}_2$ , porque puede saturar rápidamente la superficie de la roca. Eso significa que la cantidad de agua presente en la misma es esencial: entre mayor sea la porosidad del material y, por lo tanto, más agua tenga el material, el proceso se puede llevar a cabo con una humedad relativa más baja (Spiker *et al*, 1995).

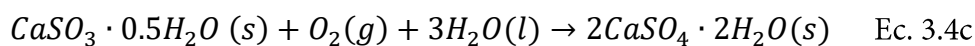
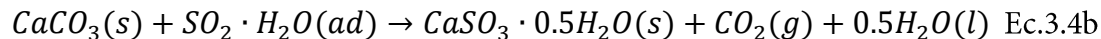
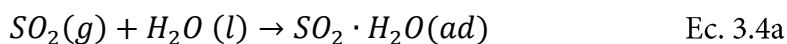
Existen dos mecanismos por los que el yeso se forma en la superficie del material. El primero es debido al depósito atmosférico húmedo. Se trata de una reacción química entre el  $\text{SO}_2$  de la atmósfera y el agua presente en la superficie de la roca; por lo tanto, este mecanismo es más sencillo en rocas porosas, superficies rugosas o irregulares que pueden acumular agua. Esta reacción se presenta en las ecuaciones 3.3a y 3.3b:





En el primer paso (ecuación 3.3a), el SO<sub>2</sub> de la atmósfera reacciona con el agua presente en la superficie de la roca o en sus poros, y forma ácido sulfúrico. Después (ecuación 3.3b), el ácido sulfúrico reacciona con la calcita (o dolomita) y el agua presente y forma yeso (Sabbioni, 2003).

El segundo mecanismo es mucho más complicado y se presenta en las ecuaciones 3.4a, 3.4b y 3.4c (Sabbioni, 2003).

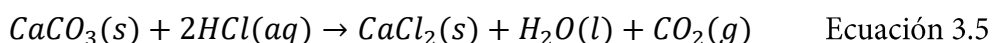


En este caso, el SO<sub>2</sub> se adsorbe debido a la presencia de agua en la roca (ec. 3.4a). A continuación, reacciona con el carbonato de calcio y forma sulfito de calcio (ec. 3.4b) para, finalmente y con la presencia de agua y oxígeno, formar el yeso (ec. 3.4c; Sabbioni, 2003). La presencia de agua es indispensable para la reacción de sulfito a sulfato: se sabe que a una humedad relativa menor a 80% el sulfito se mantiene (Gauri y Gwinn, 1982). Respecto a la formación de yeso a partir del dióxido de azufre, se sabe que la adsorción del SO<sub>2</sub> es rápida (ec. 3.4a), mientras que la transformación del carbonato en sulfito es lenta (ec. 3.4b) y la última depende de las condiciones (ec. 3.4c). Estas condiciones son la humedad relativa (como ya se mencionó) y la presencia de compuestos oxidantes (especialmente NO<sub>2</sub> y O<sub>3</sub>) porque actúan como catalizador de la reacción de formación de yeso a partir del sulfito (Johanson *et al*, 1988). En todos los casos, la concentración de CO<sub>2</sub> puede ser importante, ya que en presencia de H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, el carbonato de calcio puede formar bicarbonato, que es un compuesto mucho más soluble.

Se encontró que la presencia de cenizas de combustión de combustibles ligeros de petróleo de motores diesel puede proteger el material, mientras que en el caso de cenizas de combustibles pesados ayudan a fijar los compuestos de azufre a la roca (Ausset *et al*, 1996), participando como catalizadores debido a su alto contenido de metales pesados al igual que las partículas suspendidas, dependiendo su concentración (Sabbioni *et al*, 1996).

Las partículas, especialmente las que tienen un alto contenido de carbono, son importantes, porque el yeso puede crecer a partir de ellas (Del Monte *et al*, 1984) y, de hecho, se ha encontrado yeso en materiales que no contienen calcio, como estatuas de bronce. Sin embargo, Sabbioni *et al* (1996) demostraron que este tipo de formación en rocas es despreciable (alrededor del 0.4% del yeso total formado).

Respecto al depósito de compuestos oxidados de nitrógeno, Behlen *et al* (1996) encontró que la reactividad era en este orden:  $\text{HNO}_3 > \text{HONO} > \text{NO}_2 > \text{PAN} > \text{NO}$ . También se sabe que el HCl es peligroso para el carbonato de calcio (ecuación 3.5) porque forma un producto muy soluble, el  $\text{CaCl}_2$ .



Una vez conocida la manera en la que las costras negras se formaron, empezó el interés, especialmente en Italia, acerca de la caracterización e información que podían proporcionar (Doehne y Price, 2010). Así, los trabajos comenzaron a enfocarse en su estudio geológico, como en Bonazza *et al* (2007), La Russa *et al* (2013), Bonazza y Sabbioni (2016). En este tipo de estudio se descubrieron aspectos importantes de las capas de deterioro. La primera de ellas es la razón del color de las capas de deterioro porque, aunque están compuestos principalmente por yeso, cuyo color es blanco, las costras tenían apariencia negra; esto se debe a la presencia de partículas de carbono provenientes de la combustión, algunas de las cuales eran catalizadores de la formación del yeso por su alto contenido de metales pesados y se observó la estructura acicular del yeso. Además, se observó que existía un cambio

importante en la composición de las capas de deterioro observadas: mientras que las históricas presentan una composición primordialmente de yeso y partículas de carbono negro, las más recientes presentan una composición principalmente de compuestos orgánicos, especialmente de ácidos carboxílicos tanto alifáticos como aromáticos, fenoles y ácido acético cuyas fuentes son tanto la actividad biológica como la reacción del sustrato con los compuestos orgánicos volátiles de la atmósfera (Bonazza *et al*, 2007). También se han encontrado oxalatos que están relacionados tanto con tratamientos de conservación como con actividad biológica (Sabbioni, 2003).

Este cambio de composición despertó el interés de cómo poder distinguir entre los tipos de carbono presentes en la capa de deterioro, porque es el segundo elemento en abundancia en las capas de deterioro. Ghedini *et al* (2006) resumieron la presencia de carbono de acuerdo con su origen según las ecuaciones 3.6a:

$$TC = CC + NCC \quad \text{Ecuación 3.6a}$$

Es decir, el carbono total (TC) en las costras negras se debe al carbono presente en la roca, o carbón de carbonato (CC) y al carbono que proviene de otras fuentes, especialmente la atmósfera (NCC). Sin embargo, este último puede ser orgánico que proviene de los compuestos orgánicos volátiles o de la actividad biológica (OC) o elemental que proviene de la combustión de petróleo pesado o carbón (EC). Así, la ecuación 3.6a se transforma en la ecuación 3.6b (Ghedini *et al*, 2006):

$$TC = CC + OC + EC \quad \text{Ecuación 3.6b}$$

En ese mismo artículo, se desarrolló una metodología para el análisis de cada una de las fracciones de carbono: primero determinando el total (TC), después el que no proviene de carbonato (NCC) y finalmente el elemental (EC). De esta manera, se pueden obtener las tres fracciones, información que puede ser utilizada como indicador de que tan antigua es si en la atmósfera a la que se encuentra expuesta la concentración de SO<sub>2</sub> se ha reducido

considerablemente, la concentración de COV y el depósito de  $\text{NH}_4^+$  han aumentado (Bonazza *et al*, 2007).

La velocidad de depósito expresado de acuerdo con las resistencias que enfrenta también ha sido estudiada (ecuación 3.7):

$$v_d = r_a + r_b + r_c \quad \text{Ecuación 3.7}$$

En Slinn *et al* (1978), se propuso la ecuación 3.7, donde se observa que la velocidad de depósito de un elemento depende de la resistencia aerodinámica ( $r_a$ ) que es función de la velocidad del viento y turbulencia del aire, de la resistencia de capa límite ( $r_b$ ) que depende de la difusividad molecular y turbulencia y  $r_c$  es la resistencia debida al material que depende de la composición química, rugosidad, porosidad y humedad de la roca. Esta velocidad de depósito ha sido medida empíricamente para azufre y nitrógeno para rocas carbonatadas con intemperismo acelerado (Sabbioni, 2003).

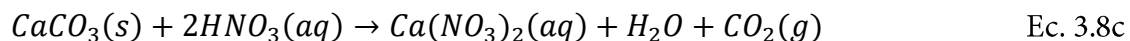
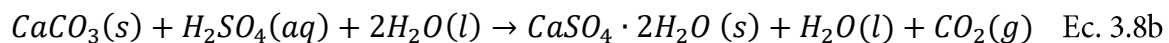
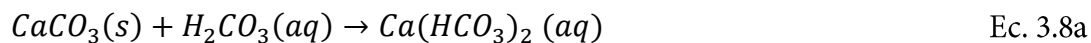
Las diferencias de composición química aunado al hecho de que en la ciencia para conservación/restauración del patrimonio se suele trabajar en contacto con arqueólogos motivó que se intentaran estudiar estas costras de manera análoga a como se hace con las zonas de investigación arqueológica: estratigráficamente (Doehne y Price, 2010). Pese a que no se puede hablar de una clara estratigrafía en las costras negras, se pueden observar diferencias que pueden resultar interesantes, como las direcciones de crecimiento del yeso gracias a lo cual se sabe que sucede en tres pasos: primero comienza la transformación de la parte superficial de la roca carbonatada en yeso hacia dentro de la roca, posteriormente el depósito negro comienza a acumularse y finalmente crece hacia el exterior de la roca (Vergès-Belmin, 1994). A esta capa de deterioro se le suele llamar costra negra debido al depósito seco ahora se entiende y es, en la opinión de muchos grupos de investigación, una herramienta importante en la evaluación del estado de conservación de un monumento o bien inmueble.



Ejemplos de este enfoque son Bacci *et al* (1991), Bonazza *et al* (2007), Bonazza y Sabbioni (2016) o La Russa *et al* (2013), De Marco *et al* (2017) o Bonazza *et al*, (2017).

Finalmente, se sabe que el depósito seco representa un riesgo para el patrimonio cultural no por su presencia, pues el daño es principalmente estético, sino más bien porque al entrar en contacto con agua, se disuelve o disgrega esta capa de deterioro.

En las áreas donde no existe evidencia del depósito seco, el depósito húmedo es el mecanismo de corrosión más importante, pues ocurre primero una reacción química ácido-base entre los componentes ácidos de la lluvia y posteriormente la disolución de los minerales base carbonato presentes. Las reacciones químicas se presentan en las ecuaciones 3.8a, 3.8b y 3.8c (Sabbioni, 2003).



Para conocer el efecto del depósito húmedo se han intentado dos diferentes métodos que, sin embargo, no son comparables entre sí: la medición de la profundidad en rocas carbonatadas talladas y el análisis del lixiviado después de que la lluvia estuvo en contacto con la roca (Sabbioni, 2003). En el primer caso, se observó que la “recesión superficial” depende directamente del tamaño de grano: a menor tamaño de grano, mayor pérdida de material, debido a la cantidad de interfases que presenta el material (Baer y Berman, 1983), mientras que en el segundo se analiza el lixiviado después de estar en contacto con la roca, por ejemplo, Livingston (1992) y Webb *et al* (1992). Los resultados obtenidos son muy diferentes: la corrosión esperada es considerablemente mayor que en el caso de la “recesión superficial” (Sabbioni, 2003), probablemente debido al enriquecimiento de calcio por otras fuentes. Respecto a que, a menor tamaño de grano, la pérdida de material aumenta, es un

comportamiento esperado para metales no pasivados, como el acero de bajo carbono (Soleimani *et al*, 2020).

Sin embargo, es necesario discutir la pertinencia del término “recesión superficial”. Se trata de un concepto desarrollado en la metalurgia para presentar los resultados de corrosión, convirtiendo la pérdida homogénea de masa que presenta el material en una disminución del espesor en una sola dirección de un objeto metálico, de acuerdo con la ecuación 3.9:

$$CR \left[ \frac{mm}{año} \right] = \frac{0.129i_{corr}E_w}{D} \quad \text{Ecuación 3.9}$$

Donde CR es la tasa de corrosión,  $i_{corr}$  es la densidad de corriente de corrosión en  $\mu A/cm^2$ ,  $E_w$  la masa de un equivalente del metal en gramos y D es la densidad del metal en  $g/cm^3$  (ASTM G59-97, 2014). Sin embargo, existe una diferencia fundamental: este modelo funciona solo para corrosión homogénea de metales, que no son materiales porosos. Ahora bien, aunque es verdad que los mármoles tienen una porosidad muy baja y, por lo tanto, el uso de “recesión superficial” puede ser adecuado, cuando se habla en general de materiales carbonatados no debe utilizarse ese concepto, porque en el caso de las calizas, su porosidad puede llegar a cerca del 20% (Borrelli, 1999), esta corrosión será no solamente en la superficie, sino en los lugares donde la solución lixivie el material, lo que incluye las superficies de los poros dentro del material. Por tal motivo, el autor de este trabajo incentiva el uso del término “pérdida de material”.

Además de los daños ocasionados por los depósito seco y húmedo, que son los mecanismos que más han sido investigado, existen algunos ejemplos en los que el principal riesgo al que está expuesto el patrimonio edificado tiene otra naturaleza. El ejemplo más importante es el artículo de Bonazza *et al* (2009b) en el que se discuten los escenarios futuros que enfrentará el mármol de Carrara respecto al “estrés térmico” es decir, la fatiga térmica debido al efecto mecánico que experimenta el material al sufrir calentamiento y enfriamiento por la radiación solar. Esta falla se debe a los esfuerzos mecánicos que experimenta el mármol porque su red

crystalina es trigonal (la celda unitaria es un prisma cuadrangular). En este tipo de hábito cristalino se tienen comportamientos anisotrópicos, es decir, que sus propiedades dependen de la dirección en la que se aplica un estímulo. Cuando el material se calienta debido a la exposición a la radiación solar, se expande y debido a que el mármol no es un material monocristalino, se producen esfuerzos en los límites de grano. Este proceso fue modelado y se sabe que el esfuerzo de ruptura del material ( $\sigma_T$ ) depende del módulo de Young (E), del coeficiente de expansión térmica ( $\alpha$ ), del gradiente de temperatura aire-material ( $\Delta T$ ) y del módulo de Poisson ( $\nu$ ) de acuerdo con la ecuación 3.10:

$$\sigma_T = \frac{E \cdot \alpha \cdot \Delta T}{1 - \nu} \quad \text{Ecuación 3.10}$$

Es importante tener en cuenta que la ecuación 3.1 está planeada para calcular un esfuerzo máximo único, es decir, un shock térmico y no la resistencia a la fatiga térmica, pues no se incluye en la ecuación una variable que represente el número de ciclos a los que está expuesto el material. De cualquier forma, usando esta metodología, pudieron comprobar que el mayor riesgo que corren algunos sitios patrimonio de la humanidad especialmente en la zona meridional del Mediterráneo es justamente la fatiga térmica, lo que ocasionó una intervención importante en los templos megalíticos de Malta construidos con una caliza de globigerina, colocando domos de aluminio y polímero sobre las estructuras megalíticas, con el fin de evitar su exposición a la insolación para conservarlos (Bonazza *et al*, 2009b). Además, estos resultados fueron mapeados con el uso de SIG (Sabbioni *et al*, 2012).

El efecto del biodeterioro de este tipo de rocas también ha sido estudiado, aunque debido a que en esta tesis no es un tema que será estudiado, se recomienda especialmente el libro *Plant Biology for Cultural Heritage* editado por Caneva, Nugari y Salvadori (2008).

Además de los ejemplos mencionados previamente se han investigados este tipo de rocas en prácticamente todo el mundo. Aunque trabajos de este tipo se han realizado en México, se discutirá acerca de ellos en la sección 3.4.5. En la literatura se mencionan datos de muchos

países como Australia, Brasil, China, Corea del Sur, Cuba, India, Japón, Nueva Zelanda, Nigeria, Papúa Nueva Guinea, Filipinas, Sudáfrica, Taiwan o Singapur (Tidbald *et al*, 2007), pero no fue posible acceder a la publicación. Sin embargo, existen investigaciones publicadas en distintos países, como Colombia (Saba *et al*, 2019) y Vietnam (Lan *et al*, 2005), donde se analiza el deterioro debido a distintos factores ambientales. Sin embargo, entre los trabajos que se han realizado es de resaltar el resumido por Tidblad *et al* (2007), donde se trabajó mediante una red internacional de colaboración de 9 países (India, Tailandia, Vietnam, China, Hong Kong, Malasia, Sudáfrica, Zambia y Zimbabwe) en 12 sitios, exponiendo especímenes de acero, cobre y caliza y se midieron distintos parámetros meteorológicos (lluvia, temperatura, humedad relativa) y de calidad del aire (concentración de SO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>, HNO<sub>3</sub>, O<sub>3</sub>) e incluso depósito de partículas de las que se midió la concentración de distintos iones (Cl<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>). Aunque el objetivo de este trabajo fue comparar las funciones de daño existentes, es importante porque es un indicador de la importancia de estudiar los mecanismos de deterioro principales en climas diferentes a los europeos.

### 3.4.2 Deterioro de rocas volcánicas

Las rocas ígneas extrusivas, o volcánicas, son las formadas a partir del enfriamiento de magma expulsada a la superficie terrestre y a las rocas expulsadas por los volcanes (Siegesmund y Török, 2011). Su composición química es predominantemente SiO<sub>2</sub> y óxidos de Aluminio, Hierro, Magnesio, Calcio, Sodio y Potasio lo que significa que, a diferencia de las rocas carbonatadas, se trata de materiales poliminerálicos. Los minerales presentes en cada roca volcánica dependen directamente de la composición química de la lava, que puede ser máfica (45-55% SiO<sub>2</sub>, 25% FeO+MgO+CaO y 5% Na<sub>2</sub>O+K<sub>2</sub>O), félsica (65-75% SiO<sub>2</sub>, 10% Na<sub>2</sub>O+K<sub>2</sub>O y <5% FeO+MgO+CaO) o intermedia; en todos los casos, el resto le corresponde al óxido de aluminio III (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Los procesos de formación de minerales están explicados por una serie de reacciones muy complejas, conocidas como la serie de reacciones de Bowen.

Los magmas máficos (contracción de Magnesio y Hierro) producen, dependiendo si el enfriamiento es lento (en rocas intrusivas) o rápido (rocas volcánicas), gabro y basalto respectivamente; los magmas intermedios producen las dioritas (enfriamiento lento) y andesitas (enfriamiento rápido) y los magmas félsicos se transforman en granito (enfriamiento lento) o riolita (enfriamiento rápido). Este tipo de rocas también son clasificadas de acuerdo con su contenido de  $\text{SiO}_2$  como “ultrabásicas” ( $\text{SiO}_2 < 45\%$ ), “básicas” ( $45\% < \text{SiO}_2 < 52\%$ ), “intermedias” ( $52\% < \text{SiO}_2 < 63\%$ ) y “ácidas” ( $\text{SiO}_2 > 63\%$ ); sin embargo, para clasificarla correctamente también es necesario observar su contenido de “álcalis totales” es decir, la suma de los óxidos de sodio y potasio ( $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ ) y para tal fin se puede utilizar el diagrama TAS (Total Alkali-Silica; Le Bas *et al*, 1986, Siegesmund y Török, 2011), que deben también ser corroborados con las observaciones petrográficas.

Las rocas volcánicas han sido muy utilizadas como materiales de construcción en distintos lugares, como Perú, Ecuador, México (Riart *et al*, 1991), Alemania, Hungría (Wedekind *et al*, 2012), Italia (de Gennaro *et al*, 2000), Etiopía (Schiavon *et al*, 2013), Corea (Lee *et al*, 2004) o el Pacífico Sur (McCoy, 2016), pero el interés que suscitan como materiales de construcción no ha sido tan amplio como los mármoles y las calizas.

Hay buenas razones para explicar que hayan sido menos investigadas. Primero, fueron menos utilizadas en Europa que las rocas carbonatadas probablemente porque son menos atractivas debido a que su porosidad dificulta que sean pulidas y la apariencia que puede ser obtenida no es completamente lisa. Esto también explica su uso reducido como materiales escultóricos y su menor producción a nivel mundial (Siegesmund y Török, 2011). Para explicar su relativamente bajo estudio también influyen su composición química heterogénea y la importancia de los mecanismos físicos de deterioro como la fatiga térmica, la expansión de minerales arcillosos (Wedekind *et al*, 2013) o la recristalización de sales (López-Doncel *et al*, 2016). Además, y esto es fundamental, la manera en la que funciona la investigación sobre patrimonio es diametralmente opuesta (Urbina Leonor, 2023): los grupos de investigación

que tienen su sede en Europa han estudiado preferiblemente los materiales más utilizados con algunas excepciones como Graue *et al* (2011, 2013) y De' Gennaro *et al* (2000) son quienes publican en revistas arbitradas, mientras que mucho del conocimiento producido en México al respecto se queda en los archivos del INAH (Instituto Nacional de Antropología e Historia) o del INBAL (Instituto Nacional de Bellas Artes y Literatura).

Para dar un ejemplo de la complejidad química de las rocas volcánicas, si el mineral principal de la roca son las plagioclasas, su composición química no es única: se trata de una solución sólida continua entre la anortita ( $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ) y la albita ( $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ ). La anortita es la primera en solidificar y es posible que, después de solidificar, alrededor de ella comience a solidificar una plagioclasa más rica en sodio. Por lo tanto, es posible que un mismo cristal tenga en el centro una composición química muy cercana a la anortita, en la parte más exterior una composición química similar a la de la albita y en medio, una composición variable. A este fenómeno se le llama zonación, y se debe tener en cuenta que con los demás minerales presentes puede pasar lo mismo, con algunas excepciones (como la hematita). Así, el estudio desde el punto de vista exclusivamente químico se complica: no se puede estudiar el material como una composición química promedio, porque los minerales presentes tienen propiedades y comportamientos distintos.

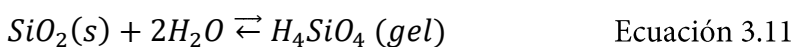
Respecto a su deterioro, aunque se suele considerar que las riolitas son el equivalente extrusivo de los granitos, los procesos de deterioro no son equivalentes (Guan *et al*, 2001). La mayoría de los estudios de deterioro de las rocas como parte del patrimonio edificado son relativamente pocos y fueron hechos desde el punto de vista del intemperismo (por ejemplo, Lee *et al*, 2004; Wedekind *et al* 2011, 2013). En ellos se usa el conocimiento geológico para analizar cuál es el mecanismo principal de deterioro, considerando como la mayor amenaza la recristalización de sales (López-Doncel *et al*, 2016), la expansión debida a las arcillas (Wedekind *et al*, 2013; Schiavon *et al*, 2013), el termoclastismo (Wedekind *et al*, 2011), el

biodeterioro (Lee *et al*, 2004; Schiavon *et al*, 2013) o incluso la movilidad iónica tanto de cationes metálicos (Schiavon *et al*, 2013) como no metálicos (Winkler *et al*, 1987).

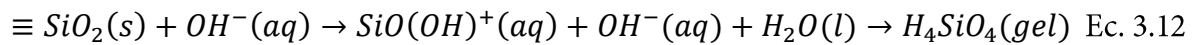
Este conocimiento se basa los estudios geológicos del deterioro de rocas volcánicas; entre ellos, uno de los más estudiados es la intemperización química, es decir, la transformación de los minerales que constituyen la roca en minerales de arcilla que componen el suelo mediante la ruptura de las rocas a través de reacciones químicas y fenómenos físicos, que pueden ser promovidos debido a la presencia de compuestos naturales o contaminantes (Berner and Berner, 2012). Cuando un mineral presenta una transformación de este tipo se dice que está “alterado”. Los mecanismos de alteración son muy variados y hay libros enteros dedicados a explicar estos, como Gifkins *et al* (2005) o Delvigne (1998) y aún estudios específicos dependiendo la roca, como el de Colman (1982) para andesita. Por ejemplo, las plagioclasas pueden tener distintas alteraciones de transformación a minerales de arcilla que dependiendo las condiciones y el tipo de plagioclasa puede ser ilita, smectita o caolinita (Hazen *et al*, 2013).

Sin embargo, este tipo de alteraciones fueron en su mayoría estudiadas como parte de un yacimiento natural, lo que en muchos casos significa temperaturas y presiones más altas que las que es posible encontrar en la superficie terrestre, el contacto con corrientes de agua subterránea a alta temperatura y la interacción con gases expulsados por el magma. Por lo tanto, y aunque pueden servir como indicativo de los posibles resultados del intemperismo del material como parte del patrimonio edificado, dichos mecanismos no son idénticos; sin embargo, es importante mencionar la importancia de la solubilidad de los iones de las rocas volcánicas, sobre todo la disolución de las plagioclasas en condiciones ácidas (Gudbrandsson, 2013), especialmente del  $\text{SiO}_2$ .

Se sabe que la disolución del dióxido de silicio sucede de acuerdo con la ecuación 3.11 (Crundwell, 2017):

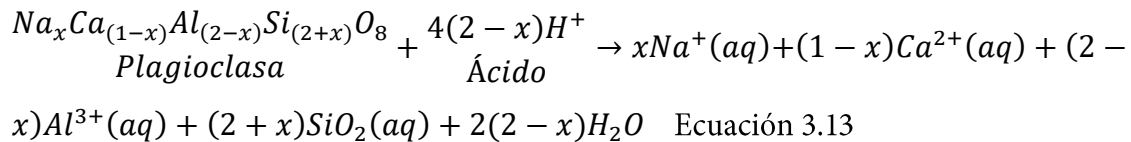


Sin embargo, el mecanismo de disolución aún no está muy claro y a la fecha se sigue estudiando. La teoría más aceptada es la del estado transitorio, en la que el óxido interacciona con un protón del agua, el enlace del óxido con la red se debilita, lo que posibilita la interacción de  $\text{OH}^-$  con el óxido, produciendo la liberación del ion intermedio, que a continuación reacciona con agua y más hidroxilo para formar el ácido ortosilícico (ecuación 3.12; Crundwell, 2017):



Se piensa que este es el mismo mecanismo con el que los demás óxidos de la roca también se disuelven, y aunque todos ellos pueden suceder, los enlaces se rompen (es decir, los óxidos se disuelven) en el siguiente orden: álcalis (Na, K), Ca, Mg, Al y finalmente, los Si-O. Cuando se rompen éstos últimos, significa que el mineral se destruyó. Teóricamente, las disoluciones son estequiométricas; sin embargo, debido a que muchos de estos minerales tienen una solubilidad baja, pueden precipitarse, por lo que en general se puede decir que su comportamiento es no estequiométrico (Gudbrandsson, 2013), lo que dificulta mucho proponer un mecanismo químico de alteración fiable. Estos iones disueltos, además de poder ser transportados, pueden reemplazar iones que fueron lixiviados posteriormente, y así pueden llevarse a cabo procesos como la albitización, en la que un mineral, como la anortita ( $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ), después de perder el Calcio, pero antes de perder completamente el aluminio, reacciona con el sodio presente en la solución y forma albita ( $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ ). Las plagioclasas forman distintos minerales secundarios, y se ha propuesto que se forman precipitando en el siguiente orden: gibsita > caolinita > arcillas > zeolitas (Berner y Berner, 2012). Sin embargo, todas las rocas tienen una cantidad distinta de minerales, provocando que el modelo que sirve para una no sea aplicable a rocas con una composición química distinta. Gudbrandsson (2013) propuso ecuaciones generales de disolución, como la 3.13, para la disolución de plagioclasas:





Aunque las plagioclasas sean el mineral principal esperado para las rocas volcánicas, no son el único mineral presente (Haldar y Tišljár, 2014), por lo en este trabajo no se utiliza la plagioclasa como una composición química general.

El deterioro de estas rocas desde el punto de vista físico también es uno de los más estudiados. Los mecanismos principales son la recristalización de sales, la expansión de los minerales arcillosos, los ciclos de congelación/derretimiento de agua y el termoclastismo (Eppes y Keanini, 2017). Es importante recalcar que aunque anteriormente se solía atribuir el deterioro de los materiales especialmente a solo uno de estos fenómenos (la expansión de los materiales arcillosos), actualmente se sabe que no se le puede atribuir exclusivamente, pues existe interacción entre estos minerales higroscópicos, la acumulación de agua en los poros (especialmente los más pequeños), las sales que recristalizan dentro de los poros y la expansión y contracción debido al calentamiento del material (Wedekind *et al*, 2013; Eppes y Keanini, 2017).

Los mecanismos de deterioro debidos al intemperismo físico han sido ya explicados previamente, pero es necesario destacar las que el termoclastismo en las rocas volcánicas, a diferencia de las rocas carbonatadas se debe no solo a que los minerales son anisotrópicos, sino también a que existen muchos minerales en las rocas y los mármoles y arcillas tienen una mucho menor cantidad de minerales arcillosos.

Los factores que más afectan las rocas volcánicas son la porosidad, la cantidad de ciclos de esfuerzo a los que está expuesto y las condiciones meteorológicas, especialmente la temperatura, la humedad relativa y la insolación solar. Tales procesos de intemperismo físico se pueden considerar lineales (Eppes y Keanini, 2007).

Los únicos ejemplos acerca del efecto de la contaminación del aire en el deterioro de las rocas volcánicas como parte del patrimonio edificado encontrados fueron los artículos de Graue *et al* (2011, 2013) publicados acerca de las catedrales de Colonia (zona industrializada), Xanten (semiurbana) y Altenberg (rural) en Alemania. En ellos se caracterizaron las rocas (traquita de Drachenfels, arenisca de Obernkirchner, caliza de Krensheimer), se obtuvieron datos de estaciones de monitoreo (aunque no especifican su localización respecto al monumento) de temperatura, precipitación, concentración de SO<sub>2</sub> y PM<sub>10</sub>. Analizaron el deterioro de las rocas, con especial énfasis en las costras formadas sobre las rocas, y demostraron la formación de sulfato a partir del sulfito, lo que es indicador de depósito seco. También resaltan el papel del calcio en la formación de la capa de deterioro, que pudo ser acelerada porque la roca misma es una de sus fuentes (pueden tener calcio las plagioclasas, piroxenos y anfíboles) y pese a que estos minerales presentan corrosión, su concentración es tan baja que es más probable que su fuente sea externa, como cemento o la caliza usada en las catedrales. Finalmente concluyeron que existe una fuerte influencia de la contaminación del aire, especialmente del SO<sub>2</sub> debido a que sus concentraciones correlacionan con la cantidad de yeso. Además, no hay un solo mecanismo dominante: el depósito seco, la recristalización de sales, la corrosión química de los minerales y la expansión de los minerales de arcilla son igualmente importantes, y tienen un resultado sinérgico.

### 3.4.3 Deterioro del cemento

El cemento es un material aglutinante, constituido principalmente por tres minerales: alita, belita y celita, al que se le añade yeso con el fin de poder darle las formas deseadas. Debido a que se trata de un material ingenieril, se ha estudiado mucho y se sabe que está expuesto a los procesos de intemperismo físico, aunque los más peligrosos son el ataque químico debido a la precipitación y a la recristalización de sales que presenta.

El cemento es un material aglutinante que permite la unión de fragmentos minerales entre sí, formando un material compacto. Cuando el cemento es mezclado con agregados y agua,

se denomina concreto. Su importancia estriba en que este material es el más usado por la industria de la construcción, lo que significa que una gran parte del patrimonio edificado que se está creando actualmente se construye con este material (Menon, 2010).

Existen muchos tipos de cemento, pero en general, los más usados son Portland, Portland mezclado con otros materiales (como ceniza o escoria) y de alta alúmina. De entre los distintos tipos de cemento, los cementos Portland son las más usados a nivel mundial (Cement, 2011), por lo que fue el de mayor interés en esta tesis. El cemento se fabrica a partir de clínker, caliza o escoria de alto horno y yeso. El clínker se produce después de moler juntos caliza, minerales de arcilla y menas de hierro y posteriormente sinterizarlos a 1450°C. Después de este proceso, se mezcla y muele con la escoria y el yeso, para formar el cemento Portland (Cement, 2011). Las propiedades del cemento dependen de la cantidad relativa de materias primas usadas.

El clínker del cemento Portland se compone principalmente de los siguientes minerales (Yates, 2003; Cement, 2011):

1. Alita, Silicato tricálcico,  $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$  (abreviado como  $\text{C}_3\text{S}$ ); entre 37-60%.
2. Belita, Silicato dicálcico,  $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$  (abreviado como  $\text{C}_2\text{S}$ ); entre 15-37%.
3. Celita, Aluminato tricálcico,  $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$  (abreviado como  $\text{C}_3\text{A}$ ); entre 7-15%.
4. Brownillerita, Ferroaluminato tetracálcico,  $4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$  (abreviado como  $\text{C}_4\text{AF}$ ); entre 10-18%

Además, en menor cantidad contiene óxido de calcio, óxido de magnesio y álcalis ( $\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$ ) dependiendo de los estándares nacionales, que no deben constituir más del 10% (Cement, 2011).

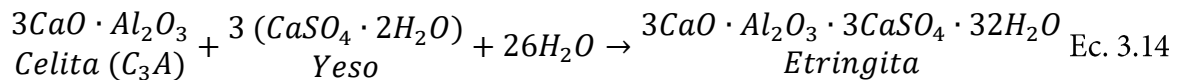
El cemento fragua después de que es mezclado con agua, a través de una serie de reacciones. Las más importantes son las que involucran  $\text{C}_3\text{S}$  y  $\text{C}_2\text{S}$  que llevan a la formación del silicato cálcico hidratado (SCH, también llamado gel CSH: Calcium Silicate Hydrate; Cement, 2011).

Mejía (2015) describe el proceso de fraguado de la siguiente manera:

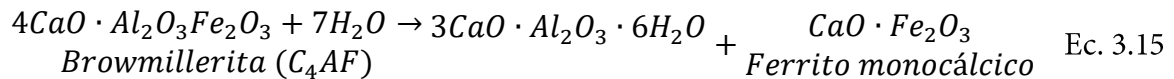
“Algunas de las fases del cemento son muy solubles por lo que una vez el clinker entra en contacto con el agua, estas se disuelven rápidamente (menos de un minuto). Este periodo es seguido por un tiempo (aproximadamente de dos horas) donde no pasa nada. Sigue un periodo de reacción rápida donde el punto máximo se da aproximadamente a las 24 horas y que está caracterizado por la precipitación de los productos que dan las características de cohesión y resistencia a la pasta de cemento.”

Las reacciones que suceden son las siguientes (Mejía, 2015):

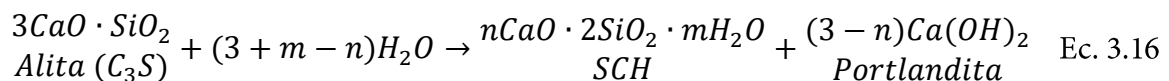
- a. La celita ( $C_3A$ ) reacciona inmediatamente con el agua (ecuación 3.14). Esta reacción es la razón por la que el yeso es añadido, ya que sirve para retardarla. A partir de la reacción de celita, yeso y agua se forma sulfoaluminato de calcio, también llamado etringita (Sabbioni, 2001).



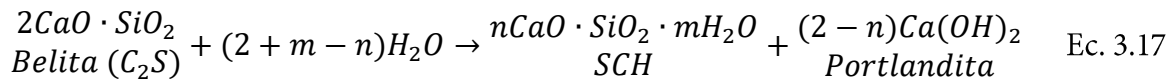
- b. La browmillerita se hidroliza y transforma en aluminio tricálcico hexahidratado y ferrito monocálcico (ecuación 3.15):



- c. La alita ( $C_3S$ ) es el silicato cálcico más inestable; al reaccionar con agua se convierte en SCH ( $nCaO \cdot 2SiO_2 \cdot mH_2O$ ) y en hidróxido de Calcio (portlandita). Esta reacción (Ec. 3.16) tiene una cinética muy lenta: se considera que el 70% reacciona al cabo de un mes de la mezcla con agua y finaliza alrededor de un año después

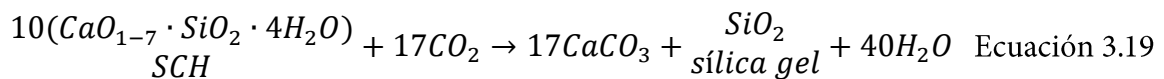
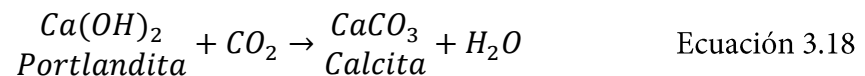


- d. La belita ( $C_2S$ ) también se transforma en SCH, pero la diferencia respecto a la alita es que se produce menos portlandita debido a la cantidad de calcio disponible (ec. 3.17) y la reacción es más lenta: solo el 30% ha reaccionado después de 28 días.



Estas reacciones determinan las propiedades que tendrá el cemento fraguado. Sin embargo, la cantidad de los productos dependerá principalmente, en resumen, de las cantidades relativas de los minerales, especialmente alita, belita y yeso, el tamaño de partícula de los cementos, las condiciones y el tiempo de fraguado, la cantidad de agua mezclada y los agregados (como  $CaCl_2$  o  $Na_2SO_4$  para acelerar el fraguado).

Después del fraguado, una reacción crucial para el desempeño del cemento como parte del concreto es la carbonatación. Este proceso sucede por la reacción de los minerales hidratados con el  $CO_2$  atmosférico (los compuestos no hidratados no reaccionan con el  $CO_2$  atmosférico debido a la dificultad de reaccionar sin agua; Yates, 2003). La reacción de la portlandita con el dióxido de carbono (ec. 3.18) es la más conocida. Dunster (1989) propuso que la reacción (ec. 3.19) del SCH con el  $CO_2$  retira calcio, liberando radicales silicato que a continuación condensan con otros aniones de silicato en el gel SCH.



Las cadenas de silicato de más alto peso molecular comienzan a reticularse (cross-linking). A esto se le ha llamado “carbonatación”. Las reacciones de carbonatación están limitadas por la cantidad de humedad presente y requieren la presencia de agua líquida para volverse importantes. Las condiciones más favorables para la carbonatación están reportadas con una humedad relativa entre el 50-70%; estos valores pueden ser explicados debido a las

interacciones del agua en los poros con el CO<sub>2</sub>. Con humedades más bajas, no hay suficiente agua en los poros para disolver el CO<sub>2</sub>, por lo que las reacciones 3.18 y 3.19 no suceden significativamente mientras que, en condiciones de saturación, una capa carbonatada puede tapar los poros, provocar que la permeabilidad a los gases disminuya y, por lo tanto, complicar que el CO<sub>2</sub> llegue al resto de los sitios reactivos (Yates, 2003). La carbonatación se incrementa con una mayor tasa agua/cemento, un periodo corto de fraguado y una mezcla permeable; en resumen, se incrementa con una mayor porosidad. La carbonatación produce que se aumenten las resistencias mecánicas y la permeabilidad se reduzca; sin embargo, el material se encoge por la pérdida de agua. Además, cuando se trata del material compuesto de cemento y varilla metálica, es importante también que el pH se reduzca de alrededor de 12-13 a 8, lo que hace que la pasivación del metal estructural ya no exista, es decir, que el metal de las varillas puede corroerse.

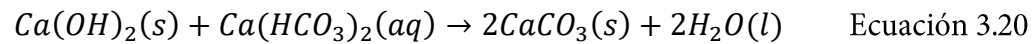
Esta tesis trata sobre la conservación de los materiales de construcción y qué factores los afectan, no está enfocada en la preservación estructural del patrimonio edificado. Sin embargo, aunque no se trate de un mecanismo de deterioro del cemento, es importante mencionar la corrosión de los metales que contiene el concreto, agregados para cumplir una función estructural. Pese a que la formación de portlandita permite la pasivación del acero estructural, lo que disminuye en gran medida su velocidad de corrosión y está embebido en el cemento, en realidad este último no es una barrera perfecta porque presenta un sistema continuo de poros y existe la tendencia a la formación de grietas, lo que aumenta la permeabilidad al agua y al vapor (Yates, 2003). Estas permeabilidades dependen de la tasa de agua/cemento (Tonni y Gaudis, 1980): a mayor cantidad de agua, existe una mayor porosidad y, por lo tanto, las permeabilidades aumentan. La porosidad del cemento varía dependiendo las variables enumeradas previamente; sin embargo, de cualquier manera, los valores esperados de porosidad pueden ir desde alrededor del 10% hasta 30% en los usados para ingeniería (Liu *et al*, 2018). Eso provoca que el cemento sea susceptible a los deterioros

relacionados con la porosidad, ya descritos previamente: los procesos de intemperismo físico (como el termoclastismo o los ciclos de congelamiento/derretimiento del agua), la recristalización de sales y el hecho de que, al poder penetrar el agua, es más susceptible a las reacciones de disolución. También es importante mencionar los agregados: su composición química y tamaño tienen una influencia directa en la porosidad y las resistencias mecánicas (Muciño *et al*, 2021).

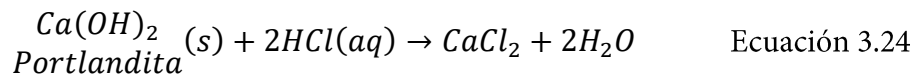
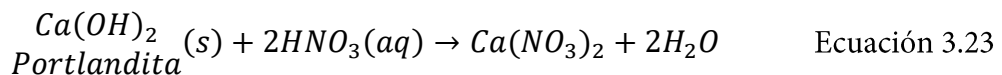
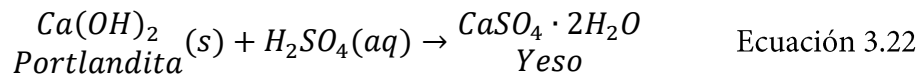
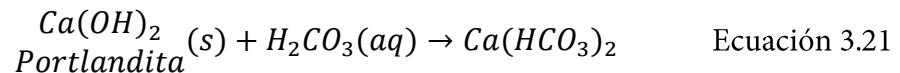
En el proceso de recristalización de sales hay un factor que hace que este mecanismo sea especialmente peligroso: muchos compuestos presentes en el cemento son altamente solubles y, junto con las sales disueltas que transporta la lluvia y, en general, el agua que entra en contacto con el material puede producir graves daños en su integridad. Se sabe que el uso de cemento como material de restauración es peligroso y ahora se prefiere la sustitución de materiales por los usados originalmente “entendiendo los comportamientos estructurales que les permitieron sobrevivir tanto tiempo”, porque es una fuente importante de sulfato de calcio, lo que acelera la corrosión, como en el caso de las intervenciones en la década de 1930 de la Acrópolis de Atenas (Menon, 2010). Las sales principales que puede cristalizar no solo al interior del material (sub-efluorescencias) sino en el exterior (efluorescencias), llamadas coloquialmente “salitre” están compuestas principalmente por tenardita ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) y mirabilita ( $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ) y afectan al material mediante tres mecanismos principales, todos de esfuerzo mecánico: el debido al cambio de volumen por la hidratación de la tenardita a mirabilita; el provocado por la hidratación de la mirabilita y la presión de cristalización de las sales (Thaulow y Sahu, 2004).

Otra consecuencia negativa de la cantidad de compuestos solubles presentes en el cemento es su tendencia a la corrosión, tema muy importante desde el punto de vista ingenieril. Hay distintos tipos de corrosión del concreto, la mayoría de ellos relacionados con el agua, pues se suele considerar que “raramente es atacado químicamente por especies que no estén en solución” (PCA, 2002).

1. Corrosión por agua suave. Cuando no está expuesto a agua quieta, y el agua que fluye tiene una concentración baja de carbonatos, sucede la solubilización de la portlandita, yeso y otros compuestos (Cement, 2011). En caso de tratarse de un agua dura, la reacción con la portlandita produce carbonato de calcio, pero es más sencillo que lixivie los iones solubilizados antes de que solidifique (ecuación 3.20):



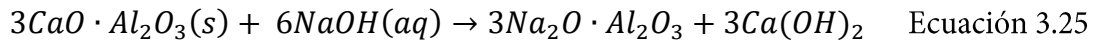
2. Corrosión ácida. Sucede cuando la solución que entra con contacto con el agua tiene un pH menor a 7 y puede deberse a distintos compuestos, especialmente ácidos (Cement, 2011) como el carbónico (ecuación 3.21), sulfúrico (ecuación 3.22), nítrico (ecuación 3.23) o clorhídrico (ecuación 3.24). Produce la disolución de los agregados calcáreos; este tipo de corrosión también puede inducir la corrosión por sales en el metal estructural (Yates, 2003).



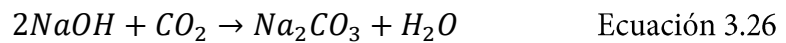
3. Disolución de sales solubles. Aunque en realidad el problema que causa es la recristalización de sales, se considera corrosión ya que produce un cambio químico en la composición del material (PCA, 2002; Yates, 2003; Cement, 2011). Además, está íntimamente relacionado con el cambio de porosidad.
4. Corrosión básica (Cement, 2011). Normalmente la concentración de álcalis es bajo y, por lo tanto, inofensiva, en el caso de los cementos con alto contenido de aluminato, éste último se destruirá en contacto con una base fuerte. Por ejemplo, el hidróxido de



sodio puede reaccionar con el aluminato anhidro y generar el ion Aluminio (ecuación 3.25)



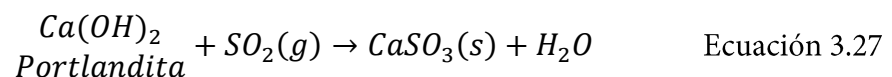
Si el material está completamente sumergido y después reacciona con el CO<sub>2</sub> de la atmósfera, se formará carbonato de sodio de acuerdo con la ecuación 3.26



Está demostrado que el cemento es susceptible al efecto del depósito seco de algunos contaminantes además del CO<sub>2</sub>: el SO<sub>2</sub> y los NO<sub>x</sub>, aunque existe discusión acerca de su importancia: Yates (2003) sostiene que este deterioro es más estético que estructural (Yates, 2003), pero otros autores como Sabbioni (2001) discrepan y catalogan el depósito seco como el principal mecanismo de deterioro del cemento.

Aunque no se conoce con certeza cuál es el mecanismo de depósito del NO<sub>x</sub>, éste produce la formación de HNO<sub>3</sub> gaseoso en la atmósfera, que promueve la formación de nitratos (análogamente a la ecuación 3.23); además causa la descomposición del gel SCH a una sílica amorfa, pero es independiente del anión y solo es función del ataque de iones hidronio (Yates, 2003).

El SO<sub>2</sub> forma sulfito de calcio sobre el cemento de forma similar al depósito sobre rocas carbonatadas, pero reaccionando con la portlandita (ecuación 3.27)



Posteriormente, después de la oxidación del sulfito por oxígeno y en la presencia de agua se forma yeso; sin embargo, este tipo de formación es despreciable comparado con la carbonatación, y porque el yeso ya está presente en el material. Se ha observado que el cemento es más susceptible al deterioro por ácido sulfúrico cuando se aumenta la porosidad y la acidez de la solución, aunque no se considera responsable por deterioro significativo

(Yates, 2003), sin embargo, los efectos de disolución son sinérgicos debido a que aumentan la porosidad y, por lo tanto, facilitan el deterioro del material.

Existe otro tipo de deterioro relevante, y está relacionado con la presencia de etringita. Como se mencionó anteriormente, la etringita se forma como consecuencia de la reacción de la celita ( $C_3A$ ), yeso y agua, por lo que su presencia no presenta un peligro para el material. Si la etringita se forma posteriormente debido a la reacción de sulfatos (como el yeso) de fuentes externas con la celita del material, se llama etringita secundaria, que una vez formada, al cristalizar se expande en gran medida, produce esfuerzos en el material y puede provocar que la formación de fracturas que pueden concluir con la falla del mismo (Sabbioni, 2001). Sin embargo, si el material está carbonatado, es más difícil que se forme etringita, aunque la movilidad iónica y el hecho de que de cualquier modo el agua pueda penetrar el material produce que se encuentre mayor cantidad de etringita en el interior del material que en su superficie (Sabbioni, 2001), por lo que podría considerarse un mecanismo físico de deterioro.

#### 3.4.4 Pruebas de intemperismo

Cuando se estudia el deterioro de los materiales, además de los análisis necesarios, una de las limitaciones es el tiempo. Por ejemplo, en el caso del efecto del depósito atmosférico húmedo en las rocas carbonatadas, se puede dar una pérdida del orden de microgramos ( $\mu g$ ) por año, que puede ser muy difícil de monitorear, especialmente en el caso de las rocas porosas porque el efecto en la pérdida de material será prácticamente imperceptible, pero como se pierde material continuamente, es una práctica común considerar el cambio de masa como un indicador del deterioro a lo largo de un periodo de tiempo, generalmente un año.

Esperar un año para observar una pérdida de la centésima parte de un gramo en una masa de varios kilogramos es complicado, por lo que para determinar el daño se han ideado distintos métodos, especialmente dos: uno es la exposición de muestras de roca en una prueba como la ISO 9223:2012, en la que distintos cupones del material son expuestos a la intemperie en el

sitio donde se desea evaluar su deterioro y son monitoreados por periodos largos, mínimo durante 6 meses. Este enfoque ha sido muy utilizado en trabajos como Tidblad *et al* (2007) o Lan *et al* (2005), en los que la exposición fue monitoreada durante un tiempo considerable y de esa manera se obtuvieron las conclusiones.

Sin embargo, existe otra metodología que también ha sido muy utilizada: el intemperismo acelerado. En él se busca recrear el efecto que tienen uno o varios parámetros en el material, exponiéndolo a determinadas condiciones, con el fin de llevarlo al estado final que tendría al cabo de un periodo de tiempo extenso en menos tiempo. Este tipo de pruebas son tan importantes que incluso algunas pruebas de intemperismo acelerado se han normado, como el caso de la norma ASTM STP1385 (Bortz y Wonneberger, 2000) usada para predecir la durabilidad de una roca usada como material de construcción en el que entre 12 y 16 ciclos de congelamiento/derretimiento de agua de intemperismo acelerado se considera que equivalen al efecto por este mecanismo que sucedería en el material al cabo de un año. También han sido utilizadas para comprender los mecanismos de deterioro de los materiales usados en bienes patrimoniales debidos a algunos factores seleccionados (Ausset *et al*, 1996; Sabbioni *et al*, 1996; Zappia *et al*, 1998; Sabbioni, 2001). Si se quieren utilizar pruebas de intemperismo acelerado para cuantificar el daño, es necesario comparar resultados de tales pruebas con la exposición *in situ* (Bortz *et al*, 1993; Wonneberger y Bortz, 1999).

### 3.4.5 Investigaciones llevadas a cabo en México

La conservación del patrimonio edificado en México se ha realizado partiendo de investigaciones en distintas zonas geográficas y con distintos objetivos particulares. En general, la investigación se ha enfocado (al igual que en Europa) en las calizas, y existe una preferencia en la investigación sobre el efecto que tiene el depósito atmosférico húmedo en el deterioro de los materiales de construcción que respecto a cualquier otro mecanismo de deterioro.

Los primeros estudios respecto al deterioro del patrimonio edificado en México los realizó la SCA-ICAYCC a cargo del Dr. Humberto Bravo Álvarez. Aprovechando su experiencia en el muestreo, monitoreo y evaluación de la contaminación atmosférica, llevaron a cabo un estudio acerca de la lluvia ácida en el Golfo de México y usaron los datos obtenidos para indagar el efecto que tiene este tipo de depósito en el patrimonio edificado de distintas maneras: primero, como parte del proyecto doctoral del Dr. Rogelio Soto Ayala, simulando su efecto usando una cámara de intemperismo acelerado (CIA) en la que, mediante la irrigación de una solución de lluvia ácida artificial y usando el pH más ácido, usaron los resultados para predecir la “recesión superficial” de caliza muestreada de Tulum (Bravo *et al*, 1998) y Tajín (Bravo *et al*, 2003; Bravo *et al*, 2006) y finalmente, determinar la proveniencia de los precursores de lluvia ácida (Kahl *et al*, 2007).

Uno de los trabajos más importantes en el tema fue el realizado por Corvo *et al* (2010), en cuya investigación además de tomar en cuenta el depósito seco, se establecieron la importancia de los productos de deterioro causados por agentes biológicos, se demostró que la salinidad de la atmósfera es menos importante de lo que se sospechaba, pero la humedad relativa y los compuestos de azufre son críticos, y también se incluyó la recristalización de sales como un mecanismo importante debido a que se trata de materiales porosos. El aspecto que hace esta investigación tan importante es el hecho de que, además de la exposición a la intemperie de las muestras de roca, también monitorearon parámetros meteorológicos y de calidad del aire.

Los trabajos anteriores fueron realizados para calizas. Sin embargo, las rocas volcánicas han sido investigadas también. El primer artículo hallado al respecto es el de Alonso y Martínez (2003), en el que se enfocaron en el efecto del depósito seco sobre la ignimbrita (“*cantera rosa*”), no solo debido a su aspecto sino en su resistencia mecánica. Encontraron que, aún una concentración baja de azufre representa una amenaza, debido a que al depositarse (no

especifican la especie depositada porque usaron XRF), disminuyen su resistencia a la compresión. También buscaron un material compatible mecánica, química y estéticamente.

Las rocas volcánicas son muy porosas, razón por la cual son muy susceptibles al intemperismo por mecanismos físicos. Así, Wedekind *et al* (2011) caracterizaron distintos tipos de rocas volcánicas de manera también mecánica, y además es importante porque considera las expansiones hídrica y térmica. Además, considerando la recristalización de sales como un mecanismo importante de deterioro de materiales utilizados en patrimonio edificado del centro de México, López-Doncel *et al* (2016) investigaron distintos materiales y concluyeron que la recristalización de sales depende no solamente de la porosidad, sino también de la resistencia mecánica y fijaron un valor crítico de resistencia a la tracción de 3 MPa para la ruptura, además de que son importantes la permeabilidad al agua y al vapor. También compararon las rocas con las condiciones locales que tiene cada una de ellas y concluyeron que en general, hay pocas áreas geográficas donde las condiciones sean peligrosas para el material de uso local.

Finalmente, el trabajo de Ruiz-Ruiz *et al* (2023), donde responsabilizan a la contaminación de fuentes móviles por el deterioro de una ignimbrita en interiores, aunque en menor medida, mencionan la capilaridad, intervenciones para “limpiar” mediante la abrasión del material de construcción, y el viento, aunque en el artículo la evidencia no es contundente.

### 3.4.6 Funciones de daño y políticas públicas

En general, hay dos maneras de proteger el patrimonio edificado del daño debido a la contaminación del aire: reduciendo los niveles de contaminación y promoviendo estrategias de administración local que reduzcan el impacto o reparen el daño (Irwin *et al*, 2009). Para ello es necesario, primero, conocer cuál es el efecto que tienen la contaminación del aire y de qué manera afecta el patrimonio cultural, y una herramienta para ello son las funciones de daño.

Una vez conocidos los principales mecanismos de deterioro y el papel que algunas variables tienen en él, surgió el interés de predecir el comportamiento de los materiales ante distintas condiciones. Esta inquietud no es algo nuevo: desde el diagrama de Peltier realizado en 1950 (Bonazza, 2009a), en el que la temperatura promedio del aire y la precipitación anual promedio fueron utilizados para proporcionar información general acerca de si tiene mayor importancia el intemperismo químico o mecánico de acuerdo con la región se ha estudiado. A partir de este enfoque más clásico se propusieron otros modelos, más enfocados en la cuantificación del daño, aunque siempre para rocas carbonatadas, como los presentados en la tabla 3.2 (Bonazza *et al*, 2009a), llamados “ecuaciones de daño” o “funciones dosis-respuesta”. Dentro de este grupo de modelos de deterioro, el daño se cuantifica en la pérdida de material, presentados como recesión superficial. Después de exponer rocas a la intemperie y medir los parámetros de cada una, Cardell-Fernández *et al* (2002) concluyeron que los modelos que mejor representaron sus resultados fueron los de Lipfert (1989) y Livingston (1992). Ambas ecuaciones difieren considerablemente en cuanto a la importancia que le dan a cada parámetro (Bonazza *et al*, 2009), mostrando que, más que ser funciones matemáticas que explicativas, son funciones empíricas ajustadas para otorgar un resultado congruente.

Desarrollar esas ecuaciones y corroborar su utilidad es necesario porque con un presupuesto destinado al patrimonio edificado cada vez más reducido y con el uso de SIG y el censo de los materiales de construcción de un área, se puede saber cuáles serán los inmuebles y monumentos que están en un riesgo mayor de comprometer su integridad. Si la ecuación de daño funciona razonablemente bien respecto a datos obtenidos en campo, su utilidad es extensa, aunque no explique todos los pasos en el mecanismo del fenómeno. No solo para saber el deterioro que tendrá el patrimonio edificado cuyo material de construcción fue el mismo de la función, sino también puede ser utilizado para predecir *grosso modo* escenarios futuros (Bonazza *et al*, 2009a) e identificar los inmuebles de un área geográfica que estén en mayor riesgo (Irwin *et al*, 2009).

Tabla 3.2. Modelos y funciones de recesión de superficie para mármol y caliza		
Referencia	Función	Variables involucradas
Lipfert (1989)	$L = 18.8R + 0.016[H^+]R + 0.18 (V_{ds}[SO_2] + V_{dN}[HNO_2])$	<p>L= recesión superficial anual (µm/año);  R=precipitación (m/año), [H+]=concentración H<sup>+</sup> (µmol/L), V<sub>ds</sub>=velocidad depósito SO<sub>2</sub> (cm/s), V<sub>dN</sub>=velocidad depósito HNO<sub>3</sub> (cm/s); [SO<sub>2</sub>], [HNO<sub>3</sub>], concentración (µg/m<sup>3</sup>)</p>
Livingston (1992)	$\Delta[Ca^{2+}] = \Delta[SO_4^{2-}]$ $+ \left\{ 10^{-11.6} \left( \frac{1}{\gamma_{r0}[H^+]_{r0}} + \frac{1}{\gamma_0[H^+]_0} \right) - \left( \frac{1}{2} [H^+]_{r0} - [H^+]_0 \right) \right\}$ $+ \left\{ 10^{-11.6} \left( \frac{1}{\gamma_0[H^+]_0} + \frac{1}{\gamma_r[H^+]_r} \right) - \left( \frac{1}{2} [H^+]_0 - [H^+]_r \right) \right\}$	<p>Δ[Ca<sup>2+</sup>] y Δ[SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>] diferencias de concentración entre solución de lluvia y lixiviado; [H<sup>+</sup>]<sub>0</sub> ion hidronio efectivo en la ausencia de contaminantes antropogénicos (10<sup>-5.6</sup>); [H<sup>+</sup>]<sub>r</sub> ion hidronio efectivo en la lluvia; [H<sup>+</sup>]<sub>r0</sub> concentración ion hidronio en el lixiviado; γ coeficiente de actividad. Todas las concentraciones son molares.</p>

Webb <i>et al</i> (1992)	<p><i>Pérdida de roca (mol)</i></p> $= ADV_{as}C_{SO_2}$ $+ \left( \frac{K_H K_1 P_{CO_2}}{2[H^+]_r} \right) 3\Sigma(A_i R - E_{vap})$ $+ \left( \frac{[H^+]_i}{2} \right) 3\Sigma(A_i R)$	<p><math>C_{SO_2}</math>=concentración promedio <math>SO_2</math> durante la exposición (D), (<math>\mu\text{mol}/\text{m}^3</math>), <math>V_{as}</math>=velocidad de depósito <math>SO_2</math> (cm/s), <math>A_i</math>= área expuesta a la lluvia; <math>[H^+]_i</math>, <math>[H^+]_r</math>=Promedio ponderado de la concentración de ion hidronio para el lixiviado y lluvia incidente (molar); <math>E_{vap}</math>=volumen de caída de lluvia que se evapora de la muestra de roca (<math>\text{mm}^3</math>); <math>K_H</math>, <math>K_1</math>=constantes de equilibrio de carbonato y bicarbonato a una concentración de <math>CO_2=350</math> ppm; <math>R</math>=volumen de lluvia (mm).</p>
Baedecker <i>et al</i> (1992)	<p><i>Pérdida de material (mmol/L)</i></p> $= 0.16 \left[ \frac{1.0 - 0.015T + 0.0000922T^2}{0.683 + 0.49[H^+]} \right]$	<p><math>T</math>=Temperatura (<math>^{\circ}\text{C}</math>), <math>[H^+]</math>= concentración de ion hidronio (molar)</p>
Tidblad <i>et al</i> (1998); Tidblad <i>et al</i> (2001)	$L = 2.7[SO_2]^{0.48} \exp(f_{Pl}(T)t^{0.96} + 0.019R[H^+]t^{0.96} f_{Pl})$ $= -0.018T$	<p><math>L</math>=recesión superficial anual (<math>\mu\text{m}/\text{año}</math>); <math>[SO_2]</math>=concentración (<math>\mu\text{m}/\text{m}^3</math>); <math>T</math>=Temperatura (<math>^{\circ}\text{C}</math>), <math>R</math>=lluvia (mm), <math>[H^+]</math>=concentración ion hidronio (mg/L); <math>t</math>=tiempo (años)</p>



Kucera <i>et al</i> (2007)	$L = 3.95 + 0.0059[SO_2]RH_{60} + 0.054R[H^+] + 0.078[HNO_3]RH_{60} + 0.0258PM_{10}$	<p>L= recesión superficial anual (<math>\mu\text{m}/\text{año}</math>);</p> <p><math>[SO_2]</math>=concentración (<math>\mu\text{m}/\text{m}^3</math>);</p> <p><math>RH_{60}</math>=humedad relativa si <math>RH &gt; 60</math>, si no, 0.</p> <p>R=lluvia (mm); <math>[H^+]</math>= concentración ion hidronio (mg/L);</p> <p><math>[HNO_3]</math>=concentración (<math>\mu\text{m}/\text{m}^3</math>);</p> <p><math>PM_{10}</math>=concentración (<math>\mu\text{m}/\text{m}^3</math>)</p>
----------------------------	--	--

Con el fin de minimizar el daño que sufrirá el patrimonio cultural edificado, es necesario pensar políticas que consideren no solamente dicho daño, sino también el impacto económico y, principalmente, que ayuden a mejorar la calidad del aire, lo que tendrá un impacto positivo en la salud humana. Cuando se propongan políticas públicas es importante tener en mente que el daño al patrimonio edificado sucederá, aún en condiciones ideales porque, como ya se explicó anteriormente, el intemperismo de las rocas es un proceso natural que sucede aún en la ausencia de contaminantes atmosféricos, por lo que determinar un nivel de daño de deterioro es indispensable para proponer niveles tolerables de la concentración de tales contaminantes en el ambiente (Irwin *et al*, 2009). Un ejemplo es la transformación del centro histórico de Florencia en una zona completamente peatonal, debido a la evidencia de que el tráfico de automóviles era la causa de deterioro de muchos de los inmuebles patrimoniales (Pauloucci y Siliani, 2006).

En México la ley existente de patrimonio cultural y la “Declaración de México sobre las políticas culturales” (EUM, 1982) es más una carta de buenas intenciones que una realidad. Una vez existentes las políticas, el segundo desafío, quizás mayor, es la implementación (Irwin *et al*, 2009; Doehne y Price, 2010) porque, aunque exista la evidencia tanto técnica como social, tomar las decisiones que implica su implementación es básicamente una decisión política (Irwin *et al*, 2009). La mayoría de las legislaciones a nivel mundial se basan en una concentración máxima permitida en un periodo de tiempo para distintos contaminantes por separado; sin embargo, el efecto de estos puede ser sinérgico, y cada vez más se piensa en indicadores multicontaminantes como una mejor estrategia para enfrentar el problema del efecto de la contaminación en distintos receptores. En esta misma línea es importante conocer las cargas críticas para los materiales que constituyen el patrimonio edificado. Además, como ya se mencionó previamente, conocer futuros escenarios de contaminación y clima puede servir para determinar zonas, grupos o monumentos individuales más expuestos al deterioro.

## 4. Metodología

Todo el patrimonio se deteriorará, pero en realidad no existe una convención acerca de cómo se mide o estudia el deterioro; sin embargo, las metodologías que se han ensayado sugieren que no puede haber recomendaciones generales: cada caso de estudio es diferente y, por lo tanto, también lo son las medidas y valores a conservar cambian en cada sitio de estudio. Este trabajo de investigación se basa en la materialidad, por lo que se discute principalmente acerca de la parte tangible del objeto que puede ser cuantificada.

La cantidad de variables que pueden incidir en el deterioro del patrimonio cultural es inmensa. Para empezar, algunas variables meteorológicas esenciales, como la precipitación, la temperatura, la concentración de agua, la radiación solar, la presión atmosférica y la dirección y velocidad del viento. A partir de ellas pueden surgir variables muy específicas (por ejemplo, la cantidad de días cuya humedad relativa es igual o mayor al 80%). Si además añadimos todas las interacciones posibles entre los contaminantes del aire ambiente, y los distintos materiales de construcción utilizados, la cantidad de variables aumentaría exponencialmente, así que este trabajo de investigación está enfocado, más que en individuar los efectos de cada variable, en determinar cuál es el tipo de depósito atmosférico húmedo más perjudicial en la conservación de cada uno de los materiales elegidos. Además, se recurre al intemperismo acelerado como una solución que, si bien no es necesariamente correspondiente al intemperismo *in situ*, si puede promover la respuesta deseada (en este caso, el deterioro). La metodología general (figura 4.1) consistió en cuatro distintas etapas: la selección de los casos de estudio; las metodologías utilizadas para el monitoreo de meteorología, calidad del aire y depósito atmosférico; las metodologías analíticas para cuantificar el deterioro; la metodología para llevar a cabo los intemperismos *in situ* y acelerado; y el análisis estadístico.

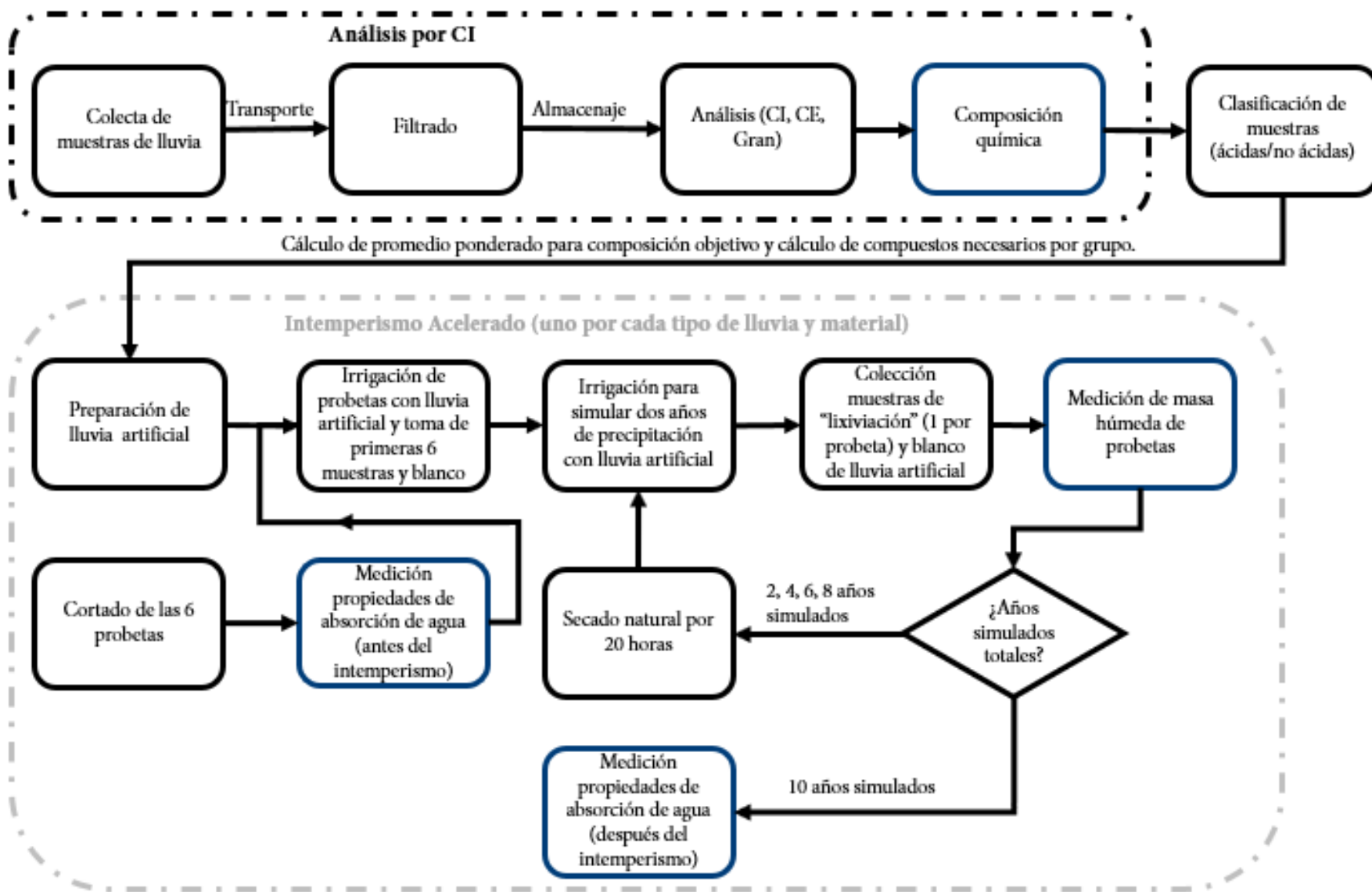


Figura 4.1 Resumen general de la metodología

## 4.1 Criterios de selección de casos de estudio.

Para seleccionar los sitios de estudio se siguió el criterio resumido en la Figura 4.2.

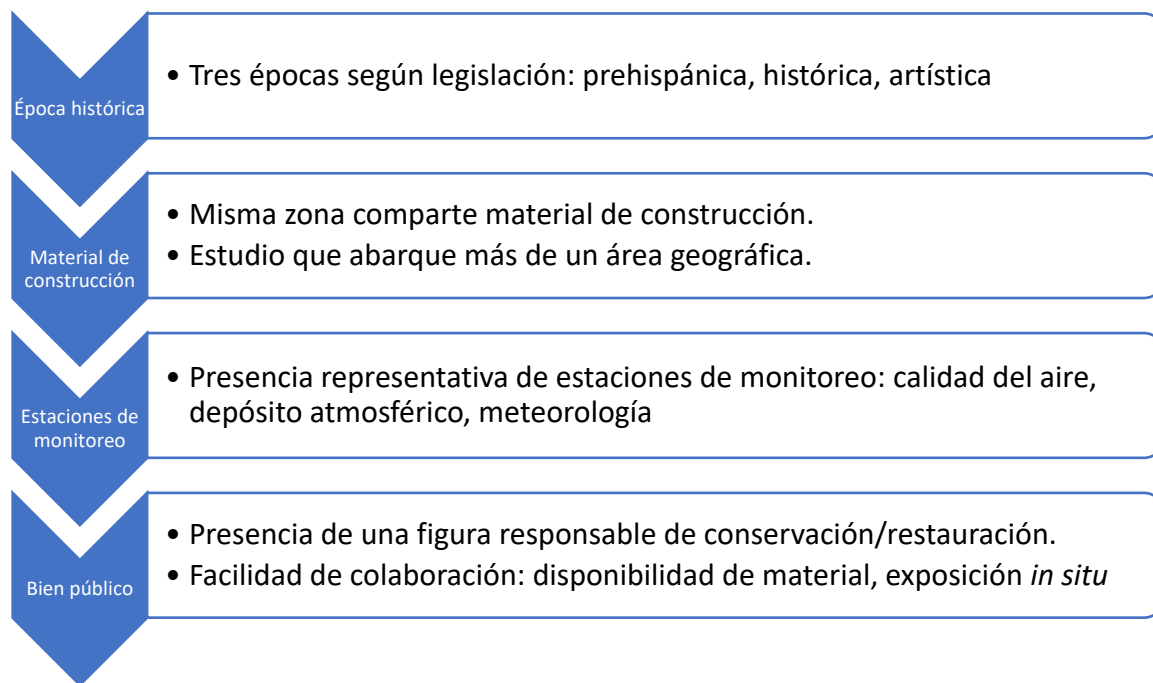


Figura 4.2 Esquema de los criterios de selección de casos de estudio.

Para elegir los casos de estudio se usaron tres distintos criterios. El primero fue elegir un sitio de estudio por cada etapa histórica de acuerdo con la legislación mexicana: un sitio que representara la etapa “prehispánica”, es decir, que hubiera sido construido antes de 1521 (fecha arbitraria basada en el mito de la nación milenaria mencionada anteriormente), uno de la “históricos” es decir, que representara lo construido entre 1521 y antes del siglo XX y, finalmente, uno “artístico” es decir, construido entre 1900 y la actualidad. Según el censo de CONACULTA (2010) existen más de 182 915 zonas de inmuebles consideradas de interés nacional.

Sin embargo, se hubieran podido elegir dos o más sitios cercanos entre sí de distintas temporalidades, porque los materiales de construcción utilizados en la misma zona son

prácticamente los mismos en casi cualquier región, así que para evitar cometer el mismo error de investigaciones previas en regiones europeas (como las resumidas en Bonazza *et al*, 2009a) se decidió que cada caso de estudio estuviera construido con un diferente material. Algunos de los materiales que fueron considerados (aunque no elegidos por no cumplir los siguientes criterios) fueron calizas de la península de Yucatán, canteras de distintos colores (como basalto, andesitas, ignimbritas, etc.) o ladrillo.

El tercer criterio fue elegir un sitio que estuviera ubicado en las inmediaciones de estaciones de monitoreo de meteorología, calidad del aire y muestreo de depósito atmosférico. Este criterio fue el más complicado de cumplir y fue, de hecho, determinante. Aunque en teoría existen muchas estaciones de monitoreo de calidad del aire, no todas tienen disponibilidad de información abierta al público. Por lo tanto, el campo de acción se redujo en gran medida, y debido a su experiencia, la confiabilidad de la información y la colaboración de la SCA-ICAyCC-UNAM con el Sistema de Monitoreo Atmosférico de la Ciudad de México (SIMAT), se decidió buscar sitios de interés cercanos a estaciones de monitoreo de dicha red (meteorología, calidad del aire y depósito atmosférico). De este modo era posible elegir entre una gran cantidad de inmuebles patrimoniales; sin embargo, la mayoría están ubicados en la zona centro de la Ciudad y fueron construidos principalmente con piedra Chiluca (históricos) y tezontle (arqueológicos e históricos). Fuera de esta zona, muchos sitios patrimonio fueron construidos con concreto: las casi treinta casas consideradas monumento artístico en la colonia Roma, las construcciones de Luis Barragán, la casa de Diego Rivera y Frida Kahlo, por mencionar algunos. Por lo tanto, la elección de un sitio artístico construido con cemento, y uno arqueológico o histórico construido con tezontle o Chiluca fue claro. Además, uno de los materiales de construcción más utilizados en todo el sureste fue la piedra caliza, de distintas proveniencias. De entre los sitios donde las calizas fueron usadas, la SCA-ICAyCC-UNAM operó una estación de monitoreo de meteorología, calidad del aire y depósito atmosférico en colaboración con la Administración Portuaria Integral de Veracruz

(APIVER), por lo que fue evidente la necesidad de elegir la caliza más usada en Veracruz: múcara. Además, todos los bienes presentes en el puerto de Veracruz corresponden a los bienes inmuebles históricos. Finalmente, se buscaron bienes inmuebles públicos, para facilitar la colaboración y contar con una figura responsable de la conservación y restauración que proporcionara material de construcción original y ayudara en la selección de un material similar.

Los casos de estudio elegidos fueron:

- Tezontle de la zona arqueológica y museo del Templo Mayor, patrimonio arqueológico. Los datos de monitoreo fueron obtenidos de la estación Merced (MER) para los datos de calidad del aire y meteorología y la estación Museo de la Ciudad de México (MCM) para los datos de depósito atmosférico.
- Piedra múcara del museo fuerte de San Juan de Ulúa, patrimonio histórico. Los datos de monitoreo fueron obtenidos de la estación APIVER, operada por la SCA-ICAYCC-UNAM de meteorología, calidad del aire y depósito atmosférico.
- Mortero de cemento Portland de la Ciudad Universitaria de la UNAM, patrimonio artístico. Los datos de monitoreo fueron obtenidos de la estación del ICAYCC para calidad del aire, meteorología y depósito atmosférico.

## 4.2 Metodologías usadas para la medición de parámetros ambientales

La medición de parámetros ambientales se lleva a cabo en las estaciones, que son operadas por distintas dependencias de acuerdo con diferentes normatividades. En el caso de cada uno de ellos, se explica el equipo usado para medir cada parámetro, así como la normatividad que debe ser respetada o, en caso de no existir, de las recomendaciones seguidas.

## 4.2.1 Metodologías utilizadas para la medición de meteorología

Las tres estaciones meteorológicas que proporcionaron los datos para esta tesis no son operadas por la misma dependencia. Sin embargo, debido a que todas cumplen con los programas de aseguramiento y control de la calidad y siguen las recomendaciones de la Organización Meteorológica Mundial (WMO, por sus siglas en inglés), los datos son comparables.

En el caso del Templo Mayor, los datos meteorológicos fueron obtenidos de la estación MER, perteneciente a la Red de Meteorología (REDMET), operada por el SIMAT. Aunque no existe información detallada del equipo usado en cada estación de la REDMET, los equipos utilizados y los procedimientos llevados a cabo para su calibración son descritos a detalle en la tesis de Lonches-Bolaños (2015). Los datos de temperatura (T) y humedad relativa (HR) pueden ser medidos con dos tipos de sensor dual: Met One, modelo 083E-1-6 o marca Vaisala, modelo HMP60, instalados dentro de un blindaje de radiación solar. Ambos pueden desempeñarse en condiciones de humedad relativa del 0-100% y de temperatura de -40°C a 50°C. La velocidad del viento (VV) y dirección del viento (DV) pueden a su vez, ser medidos con un sensor dual marca Met One, modelo 034B o bien, con dos sensores, uno de velocidad (marca Met One, modelo 010C) y otro de dirección del viento (marca Met One, modelo 020C), ambos que pueden medir entre 0° y 360°, en un rango de velocidades de entre 0-200 km/h. Además, en algunas estaciones está instalado un multi-sensor meteorológico ultrasónico WXT520. Los datos son reportados cada hora, y se procesaron todos los datos disponibles.

La estación ubicada en APIVER es operada por la SCA- ICAyCC -UNAM. Con tal fin se utiliza una estación de monitoreo meteorológica automática de marca DAVIS, del cual se obtienen resultados de T, HR, VV, DV. La estación ubicada en el Instituto de Ciencias de la Atmósfera y Cambio Climático (ICAyCC) también es una estación automática



meteorológica, marca DAVIS, del que se obtienen resultados de T, HR, VV, DV. Estas dos últimas estaciones son calibradas periódicamente.

#### 4.2.2 Metodologías utilizadas para la medición de calidad del aire

La calidad del aire se monitorea, en todos los casos, con métodos equivalentes mediante equipos automáticos, cuyo uso está recomendado por la Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos (US-EPA, por sus siglas en inglés), independientemente de la entidad que opere la estación, de acuerdo con la normatividad mexicana vigente.

Los contaminantes criterio (CO, NO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>, Pb, PM<sub>10</sub>, PM<sub>2.5</sub>) tienen cada uno, una norma mexicana que establece tanto la concentración máxima en un periodo determinado como los métodos equivalentes y de referencia que pueden ser usados para medir. Debido a que para esta tesis son solamente de importancia el NO<sub>2</sub> y SO<sub>2</sub>, porque son los precursores de lluvia ácida, serán los únicos que se expliquen, pero la mayoría de las estaciones de monitoreo miden al menos los contaminantes criterio.

Para el Templo Mayor, la estación de monitoreo de la que se obtuvieron los datos es la estación MER perteneciente a la Red Automática de Monitoreo Atmosférico (RAMA) operada por el SIMAT. Dicha estación ha sido auditada en diversas ocasiones por la US-EPA, la última vez en 2017. En esta estación se miden los contaminantes criterio (excepto Pb, que dejó de ser medido por el SIMAT debido a su baja concentración). Los equipos utilizados son resumidos en la tabla 4.1. Para CU, se usaron datos de la estación ICAYCC, de la RAMA. Dicha estación cuenta con monitoreo de los contaminantes criterio, y los equipos usados para la medición de NO<sub>2</sub> y SO<sub>2</sub> se muestran en la tabla 4.1. En ambos casos, los equipos son calibrados de forma remota periódicamente. Los datos son reportados cada hora y se procesaron en su totalidad para el periodo correspondiente.

Para San Juan de Ulúa, se usaron datos de la estación APIVER que mide concentración de SO<sub>2</sub> no cuenta con la concentración de NO<sub>2</sub>, debido a la falta de mediciones en el sitio. El equipo utilizado para la medición de SO<sub>2</sub> y NO<sub>x</sub> se muestra en la tabla 4.1.

Tabla 4.1 Equipos utilizados para monitoreo de contaminantes		
Estación	Parámetro	Equipo
MER	NO <sub>x</sub> (NO+NO <sub>2</sub> )	API-200E
	SO <sub>2</sub>	API-100E
APIVER	SO <sub>2</sub>	API-T100
ICAYCC	NO <sub>x</sub> (NO+NO <sub>2</sub> )	API-200E
	SO <sub>2</sub>	API-100E

### 4.2.3 Metodologías utilizadas para la caracterización del depósito atmosférico húmedo.

El depósito atmosférico húmedo se muestrea como parte de uno de los programas del SIMAT, con el fin de observar la evolución de su volumen y precipitación a lo largo del tiempo, desde 1986. La SCA-ICAYCC-UNAM participa en este programa, realizando el análisis químico de la lluvia recolectada por el personal del SIMAT. Para todo el proceso se siguen las recomendaciones del Manual de operaciones de sitio del Programa Nacional de Depósito Atmosférico (NADP) de los Estados Unidos. Los datos utilizados en esta investigación corresponden al periodo 2014-2019 para las estaciones seleccionadas.

Para el muestro del depósito atmosférico húmedo se utilizaron equipos Aerochem Metrics modelo 301 en las estaciones de APIVER y del ICAYCC. En la estación MCM se utilizó un equipo Tisch colector de precipitación modelo TE-78-100.

Las muestras de precipitación se recolectaron semanalmente en cubetas de polietileno de alta densidad (HDPE), y cuando el volumen fue mayor de 60 mL, se vertió en una botella de

HDPE y se transportó al laboratorio de la SCA-ICAYCC. Con el fin de corroborar la validez de los datos obtenidos, se utilizaron tres distintos blancos de agua desionizada: control, de laboratorio y de viaje. El análisis de laboratorio fue llevado a cabo mediante cromatografía iónica, explicada a detalle en la siguiente sección.

## 4.3 Metodologías analíticas

Las técnicas analíticas utilizadas fueron cromatografía iónica (CI), medición de propiedades de absorción de agua y cambio de masa. Esta metodología fue idéntica para las muestras de lluvia colectadas que a las muestras de lixiviado colectadas. Una de las contribuciones más importantes de esta investigación es la búsqueda de un parámetro diferente a la pérdida de masa como variable de monitoreo y la proposición de la porosidad abierta (PA) y la capacidad de absorción de agua (CAA), que pueden medirse *in situ*. Todos los análisis fueron llevadas a cabo en las instalaciones y por el personal de la SCA-ICAYCC-UNAM.

### 4.3.1 Cromatografía Iónica

La Sección de Contaminación Ambiental es la encargada de realizar el análisis por Cromatografía Iónica (CI) de las muestras colectadas por la REDDA del SIMAT. Los responsables de llevar a cabo dicho análisis son la M. en I. Ana Luisa Alarcón Jiménez, la Dra. Mónica Solano Murillo y el I.Q. Roberto Morales Yáñez. Las muestras de lluvia obtenidas son manipuladas de acuerdo con las recomendaciones del Global Atmospheric Watch de la Organización Meteorológica Internacional (WMO, *World Meteorological Organization*, por sus siglas en inglés).

Todo el material de laboratorio fue lavado y la conductividad fue medida para que fuera menor a  $1 \mu\text{S cm}^{-1}$ , con la intención de asegurar que no existiera contaminación. Las muestras son recolectadas, transportadas a la SCA-ICAYCC y filtradas con filtros de  $0.22\mu\text{m}$  para ser almacenadas a  $4^\circ\text{C}$ , hasta su análisis.

Los aniones se analizaron con un cromatógrafo Metrohm 883 Basic IC plus con una columna Metrosep A Supp 4 -250/4.0, con fase móvil  $\text{NaHCO}_3$  17 mM / 18 mM  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , a un flujo de 1 mL/minuto; las corridas duraron 14 minutos. Se realizaron curvas de calibración cada 30 muestras y se comprobaba su cuantificación cada 15 muestras inyectando un estándar. Los aniones cuantificados fueron  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ . Los cationes fueron analizados con un cromatógrafo Waters 515, con una columna Metrosep C4-100/4.0, a un flujo de 0.7 mL/minuto, con una fase móvil de 1mM EDTA/1mM  $\text{HNO}_3$  ultrex. Los cationes cuantificados fueron  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{NH}_4^+$ . Los límites de detección en  $\mu\text{eq L}^{-1}$  son 2.29 ( $\text{SO}_4^{2-}$ ), 1.77 ( $\text{NO}_3^-$ ), 2.26 ( $\text{Cl}^-$ ), 2.50 ( $\text{Ca}^{2+}$ ), 3.29 ( $\text{Mg}^{2+}$ ), 1.79 ( $\text{K}^+$ ), 2.22 ( $\text{NH}_4^+$ ), and 1.74 ( $\text{Na}^+$ ).

La alcalinidad se calculó a partir de la medición de pH y titulación con  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.02N Orion 960 Titrator; dependiendo el volumen disponible de la muestra (5 o 10 mL), esperando entre cada volumen de ácido que el pH se estabilice, con agitación constante. Una vez obtenidos los resultados, se calculó la alcalinidad (como  $\text{HCO}_3^-$ ) utilizando la Determinación de la alcalinidad en la precipitación pluvial utilizando el método de Gran (Padilla y Belmont, n.d.).

Para verificar la validez de los datos, el GAW-WMO propone distintos criterios, dependiendo la concentración total de iones: para calcular la diferencia de iones se utiliza la ecuación 4.1:

$$\text{Diferencia iónica (\%)} = 100 \cdot \frac{CE-AE}{CE+AE} \quad \text{Ec. 4.1}$$

Donde CE es la suma en  $\mu\text{eq L}^{-1}$  de los cationes (en este caso  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{NH}_4^+$  y  $\text{H}^+$ ) y AE es la suma en  $\mu\text{eq L}^{-1}$  de los aniones (en este caso,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ). Esto se presenta en la Tabla 4.2. Finalmente, el segundo criterio del GAW-WMO es la comparación de la conductividad eléctrica teórica de la solución calculada con la conductividad eléctrica experimental, que se midió con un equipo de conductividad Yellow Springs Instrument YSI Model 32. El cálculo de conductividad teórica se lleva a cabo con la ecuación 4.2

$$\kappa = \sum c_i \cdot \Lambda_i^\circ \quad \text{Ec. 4.2}$$

Donde  $\kappa$  es la conductividad teórica,  $c$  es la concentración molar del ion  $i$ ,  $\Lambda^\circ$  es la conductancia molar teórica del ion  $i$ . Para compararlo se utiliza la ecuación 4.3:

$$\Delta\kappa = 100 \cdot \frac{\kappa_{teórica} - \kappa_{medida}}{\kappa_{medida}} \quad \text{Ec. 4.3}$$

Los criterios de aceptabilidad se presentan en la tabla 4.3.

Una vez aceptados ambos criterios, se determina que el análisis de la muestra es aceptable y se consideran validados los datos.

Aunque el análisis de CI es destructivo para la muestra, éstas no corresponden a material patrimonial, sino a soluciones que interactuaron con el material de construcción que tampoco es un objeto patrimonial, sino un material nuevo. Este también es un enfoque novedoso: estudiar indirectamente el deterioro a través de un material ajeno al material. Los resultados de propiedades de absorción de agua y cambio de masa son muy importantes, pero la disolución de minerales, intercambio catiónico y posible recristalización de sales solo pueden ser observados a detalle si son analizadas las composiciones químicas que tienen las soluciones antes y después de pasar por el material.

Tabla 4.2 Criterios de aceptabilidad de muestras por relación aniones/cationes	
Aniones + Cations ( $\mu\text{eq L}^{-1}$ )	Diferencia aceptable de iones (%)
$\leq 50$	$\leq +60$
$>50 \leq 100$	$\leq +30$
$>100 \leq 500$	$\leq +15$
$> 500$	$\leq +10$

Tabla 4.3 Criterio de aceptabilidad de muestras por conductividad eléctrica	
Conductividad medida ( $\mu\text{S cm}^{-1}$ )	Diferencia aceptable de conductividad
$\leq 5$	$\leq +50$
$>5 \leq 30$	$\leq +30$
$>30$	$\leq +20$

### 4.3.2 Cambio de masa y capacidad de absorción de agua

Con el fin de monitorear el deterioro de los materiales, como se mencionó anteriormente, se utilizaron dos variables: el cambio de masa y el cambio de porosidad abierta (PA), medido indirectamente como la capacidad de absorción de agua (CAA).

La masa del material se ve influenciada de manera significativa por la humedad relativa que existe en el medio ambiente, como se ha demostrado para, por ejemplo, areniscas y piedra pómez (Sato y Hattanji, 2018). Por lo tanto, lo ideal es medir las masas a las mismas condiciones de humedad. Para asegurarlo, y con el fin de medir simultáneamente la capacidad de absorción de agua, se utilizó el método recomendado por el ICCROM (Borrelli, 1999) de inmersión total. Además, la solución resultante será considerada una extracción de sales solubles presentes en el material. Este método se lleva a cabo de la siguiente manera:

1. Secar las muestras por 24 horas a 60°C (para evitar la pérdida de compuestos orgánicos).
2. Pesar las muestras. Repetir el proceso de secado hasta que la diferencia de masa en un intervalo de 24 horas sea no mayor al 1% de masa de la muestra. Registrar la masa constante ( $m_0$ ).
3. Enfriar la muestra hasta temperatura ambiente en un desecador.
4. En un recipiente, colocar agua desionizada y sumergir la muestra, que tiene que estar cubierta por, al menos, 2 cm de agua.
5. Tomar cada muestra, secarla superficialmente con microfibras, registrar la masa y volver a sumergirla en el recipiente con agua desionizada. Este proceso se debe realizar a intervalos determinados de tiempo, que varían de acuerdo con el tipo de muestra, pero generalmente son a los 4, 8, 12, 15, 30 y 60 minutos, y posteriormente registrar la masa cada 24 horas hasta que la diferencia entre dos mediciones en un intervalo de 24 horas no sea mayor al 1% de la masa de la muestra. Conservar la solución resultante para su análisis.

6. Repetir el procedimiento inicial: secar las muestras a 60°C y pesar hasta que la diferencia de masa en un intervalo de 24 horas sea menor al 0.1%. Esta será la masa seca final ( $m_d$ ).

La desventaja que tiene esta técnica es que no toda el agua adsorbida será evaporada. El cálculo de absorción de agua se realiza de la siguiente manera:

1. Cálculo de la cantidad de agua absorbida en porcentaje al tiempo  $i$  ( $M_i$ ) de acuerdo con la ecuación 4.4:

$$M_i = 100 \cdot \frac{m_i - m_0}{m_0} \quad \text{Ec. 4.4}$$

2. Calcular la capacidad de absorción de agua (CAA) de acuerdo con la ecuación 4.5.

$$C_{AA} = 100 \cdot \frac{m_{max} - m_d}{m_0} \quad \text{Ec. 4.5}$$

El monitoreo de cambio de masa se llevó a cabo, para el intemperismo *in situ* pesando por duplicado las probetas en una superficie plana. En cambio, para las probetas de intemperismo acelerado, se controló solamente la masa “húmeda” (es decir la masa de la muestra mojada, aunque no sumergida) inmediatamente después de finalizar la irrigación equivalente a dos años. Si se hubiera realizado la prueba de capacidad de absorción de agua después de cada irrigación, se hubiera interferido directamente en el deterioro, extrayendo las sales solubles que pudieron haberse recristalizado dentro del material. Las soluciones donde se “extrajeron” las sales, fueron tratadas como muestras y fueron llamadas de “absorción de agua” para observar si hay diferencias entre las soluciones entre antes y después del intemperismo acelerado.

Aunque el cambio de masa es el parámetro que más ha sido utilizado para cuantificar el deterioro, su utilidad es muy limitada: es virtualmente imposible poder monitorear el cambio de masa de un bien inmueble a lo largo del tiempo. Con ese objetivo es que en este trabajo de investigación se proponen dos parámetros distintos que pueden ser medidos *in situ* y son no destructivos: los cambios de porosidad abierta y capacidad de absorción de agua. Estos



pueden medirse con ayuda de un tubo Karsten, con la ventaja adicional de que son pruebas rápidas.

## 4.4 Metodologías de intemperismo

En este trabajo, los diferentes materiales, fueron analizados y ensayados por separado. Debido a que la composición química de los materiales es muy diferente, no se busca proponer una ecuación de daño aplicable a todos los materiales, sino una para cada uno.

Una de las contribuciones más significativas de este trabajo es el uso de parámetros novedosos para monitorear el deterioro. Además de la pérdida de material monitoreado mediante gravimetría, se utilizó la absorción de agua, debido a que es una prueba rápida, barata y micro invasiva, como una manera indirecta de medir la PA y CAA.

El diseño de una cámara donde se consideren todas y cada una de las variables a las que está expuesto el material (como la T, HR, concentración de contaminantes del aire ambiente, radiación solar, etc.) es muy complicado; además, el conocer el efecto de solo una o dos de las variables, aunque indudablemente útil, no sería representativo del deterioro al que está sujeto cada material. Por ello que se optó por un diseño de experimentos basados en el análisis de varianza (ANOVA) para analizar si existe un tipo de depósito más dañino para el material.

Para llevar a cabo los intemperismos acelerados se utilizaron probetas de materiales similares a los que constituyen el patrimonio edificado, con el fin de exponer las muestras suficientes para tener resultados que puedan ser analizados estadísticamente. En el caso del tezontle, se obtuvo del mismo proveedor de tezontle que proporciona el material utilizado para las intervenciones en el Templo Mayor. Las probetas de tezontle fueron cortadas con un esmeril con un disco de punta de diamante, sin utilizar líquido refrigerante para evitar la pérdida de material soluble en dimensiones aproximadas de 5 cm x 5 cm x 2 cm (figura 4.3a). La roca *múcar* se obtuvo de material proporcionadas por el INAH. Las probetas de caliza se cortaron con una cortadora de banco con una sierra de acero, con refrigerante base agua, con

dimensiones aproximadas de 5 cm x 5 cm x 1 cm (figura 4.3b). El mortero de cemento se preparó mezclando arena sílica fina con cemento comercial de la marca Cruz Azul (Portland Tipo II), en proporción de 2.5:1 en masa, que se utiliza para aplanados. Las probetas de cemento se colaron en un solo bloque y se cortaron cuando estuvieron secas para unas dimensiones de aproximadamente 5 cm x 5 cm x 1 cm (figura 4.3c).



Figura 4.3 Probetas de tezontle, múcar y mortero de cemento con sus filtros.

Es importante recalcar que en este trabajo “probeta” se refiere a los bloques de material de construcción sano, mientras que “muestra” se utiliza para las soluciones obtenidas, tanto de lluvia como del intemperismo acelerado.

#### 4.4.1 Intemperismo Acelerado

Para llevar a cabo esta prueba se utilizó una Cámara de Intemperismo Acelerado, diseñada por Soto Ayala (1999) y mostrada en la figura 4.4, en la que una solución con composición química similar a la lluvia que incide sobre los sitios de estudio es irrigada mediante un distribuidor sobre muestras del material (hasta cuatro a la vez). Posteriormente, mediante tubería flexible se almacenó el lixiviado al final del volumen equivalente a dos años en botellas de HDPE. La temperatura se controló mediante aire acondicionado.

Las muestras solo fueron expuestas a soluciones con composiciones similares a las muestreadas en el sitio de estudio de cada material de construcción. Para ello se utilizaron los resultados del muestreo de cada estación en el periodo señalado y se clasificaron en dos grupos, dependiendo de si el pH corresponde a un evento ácido ( $\text{pH} < 5.6$ ) o no ácido ( $\text{pH} \geq 5.6$ ), además de un grupo considerando todos los datos de depósito, llamado “global”; además, se calculó el promedio ponderado de la concentración de cada ion utilizando la ecuación 4.6.

$$\bar{x}_{[A^{n\pm}]} = \frac{\sum p_i [A^{n\pm}]_i}{V_A} = \frac{\sum \frac{V_i}{V_A} [A^{n\pm}]_i}{V_A} \quad \text{Ecuación 4.6}$$

Donde  $\bar{x}_{[A^{n\pm}]}$  es la concentración ponderada del ion A,  $p_i$  el peso del evento  $i$ , que se calcula con el cociente del volumen de lluvia del evento  $i$  ( $V_i$ ) entre el volumen anual de lluvia ( $V_A$ ),  $[A_i^{n\pm}]$  es la concentración del ion A en el evento  $i$ . De este modo, se obtiene el promedio ponderado de cada ion para los grupos de lluvia global, ácida y no ácida (solamente considerando los eventos de tal grupo). En este trabajo se considera la composición química

de la lluvia como una variable no cuantificable, lo que significa que no se analiza el efecto del cambio de cada uno de los iones, sino de la composición química global como un solo vector.

El objetivo de este intemperismo es comprobar si existe una diferencia entre las exposiciones al depósito húmedo ácido, no ácido y el total de las muestras. Así que este experimento está planeado como un experimento con un solo factor (la composición de la lluvia) y se hará como un análisis de comparación de medias mediante el método ANOVA.

Para calcular la equivalencia entre volumen de lluvia y tiempo de exposición, es decir, poder comparar el intemperismo acelerado y el natural, se usó como parámetro principal la media del volumen de lluvia anual. De esta manera, considerando el área de la probeta ( $25 \text{ cm}^2=0.0025 \text{ m}^2$ ), el volumen equivalente a un año de exposición es de 0.0025 L irrigados.

El volumen de cada tipo de lluvia que preparada por exposición fue calculada de acuerdo con la ecuación 4.7

$$V_{\text{solución a irrigar}} = A_{\text{probeta}} \cdot V_{\text{promedio precipitación}} \quad \text{Ec. 4.7}$$

Donde  $V_{\text{solución a irrigar}}$  es el volumen en litros de la solución de lluvia artificial de cada grupo,  $A_{\text{probeta}}$  es el área de la probeta en  $\text{m}^2$  y  $V_{\text{promedio precipitación}}$  es el promedio de precipitación en litros para el sitio de estudio del grupo que se quiere simular. Posteriormente se calcularon los volúmenes necesarios de cada uno de los 9 lotes de lluvia artificial (global, no ácido y ácido para cada uno de los tres sitios de estudio).

Las composiciones ponderadas de cada ion para cada tipo de depósito fueron utilizadas para calcular la cantidad de compuestos necesarios para lograr la composición objetivo de la lluvia artificial. Las parejas de iones anión/catión de mayor abundancia fueron emparejados para alcanzar la cantidad objetivo de alguno de los dos. En caso de que faltara cantidad de alguno de los iones, se relacionó con el siguiente anión/catión en abundancia, hasta que la totalidad de los iones se cumplió. Con el fin de evitar en la medida de lo posible la variabilidad en la concentración, se preparó para cada grupo un concentrado de 2 L con la cantidad de iones

totales que fueron irrigados sobre las probetas. Debido a que las composiciones ponderadas fueron calculadas, no medidas, en algunos casos no se logró obtener el pH deseado. El pH una de las variables más importantes en esta investigación, por lo que se modificó el pH de cada una de las soluciones a irrigar una vez disueltas en el agua necesaria para cada ciclo de intemperismo con  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.01 M o con  $\text{NH}_4\text{OH}$  0.01 M, dependiendo si el pH era mayor o menor al deseado.

Según Karadağ y Aktaş (2012), para un diseño ANOVA óptimo, para comparar la media de 3 grupos, con un poder estadístico de 0.90 ( $\alpha=0.10$ ) y un efecto de tamaño de 0.90 (porque existe suficiente diferencia entre los efectos del depósito ácido y del no ácido, Lipfert, 1989), se requieren 6 muestras, por cada uno de los grupos (depósito húmedo ponderado, ácido y no ácido). Debido a que se desea observar si el deterioro es lineal, se observaron también durante el equivalente a 10 años de deterioro. Con el fin de simular los 10 años (el mínimo para observar deterioro según Soto Ayala, 1999), pero también tener las 6 observaciones, el intemperismo acelerado se dividió en cinco ciclos, cada uno de ellos para simular dos años de exposición. Para realizar cada ciclo, se diluyeron 400 mL del concentrado preparado en el volumen equivalente a 2 años de precipitación para el grupo que se estuviera simulando. Debido a que no todas las líneas tenían un goteo uniforme, con ayuda de una probeta y un cronómetro, se ajustó el goteo de cada una de ellas para que fuera de 30 mL/min utilizando primero un volumen de agua desionizada constante en el contenedor.

En todos los ciclos de intemperismo se tomó una muestra de la solución irrigada, a la que se le llamó “blanco”, cuya composición fue utilizada para comparar un aumento o disminución de concentración respecto a las muestras de solución después de pasar por las probetas de material de construcción (a las que se llamó “lixiviado”). Las muestras correspondientes al año 0 fueron tomadas cuando inició la prueba; las correspondientes a los años 2, 4, 6, 8 y 10 cuando restaban 500 mL por irrigar.

Las condiciones de la cámara variaron: la temperatura y humedad relativa fueron la promedio del sitio de estudio. No se aplicó radiación. Después de cada ciclo de intemperismo, las muestras se dejaron secar durante 20 horas para simular los ciclos de mojado/secado que pueden producir esfuerzos en el material debido al crecimiento de las sales de recristalización y a la expansión de las arcillas.

#### 4.4.2 Exposición *in situ*: comprobación de resultados

La exposición *in situ* fue llevada a cabo con el objetivo de comprobar la utilidad de las ecuaciones de intemperismo acelerado obtenidas a partir del intemperismo acelerado. La exposición *in situ* se llevó a cabo con base en la norma ASTM G7 *Atmospheric Environmental Exposure Testing of Nonmetallic Materials*. En ella, las probetas de material se colocan en racks fabricados con acrílico en el sitio de estudio, orientadas hacia el sur, con una inclinación de 45° con el fin de evitar acumulación de agua. Este soporte fue fabricado con una superficie aislada (arriba y debajo de la probeta) y se presentan en la figura 4.5.

La norma no menciona una cantidad específica de periodo para el retiro de probetas, dejando a discreción la elección. Originalmente se había planeado exponer 8 probetas por duplicado, para tener una observación cada 3 meses. Tales condiciones corresponden según Bujan y Baharum (2017) a 8 observaciones por sujeto, un CCI de 0.4 (elegido arbitrariamente porque no se tienen datos previos, pero se sabe que hay una relación entre ambas variables y no se espera un comportamiento uniforme), un poder estadístico de 0.9, alfa de 0.05 y un R0 (es decir, que se está intentado observar si en realidad existe una cierta afinidad entre los datos obtenidos).

Por lo tanto, se inició la exposición de 16 probetas de cada material en el sitio de estudio. Originalmente, estaba planeado retirar dos muestras cada dos meses; sin embargo, debido a las condiciones de trabajo remoto se cambió, y se monitoreó solamente cada seis meses, *in situ*, cuando las condiciones dadas por la pandemia lo permitieron.



Figura 4.4 Cámara de Intemperismo Acelerado.

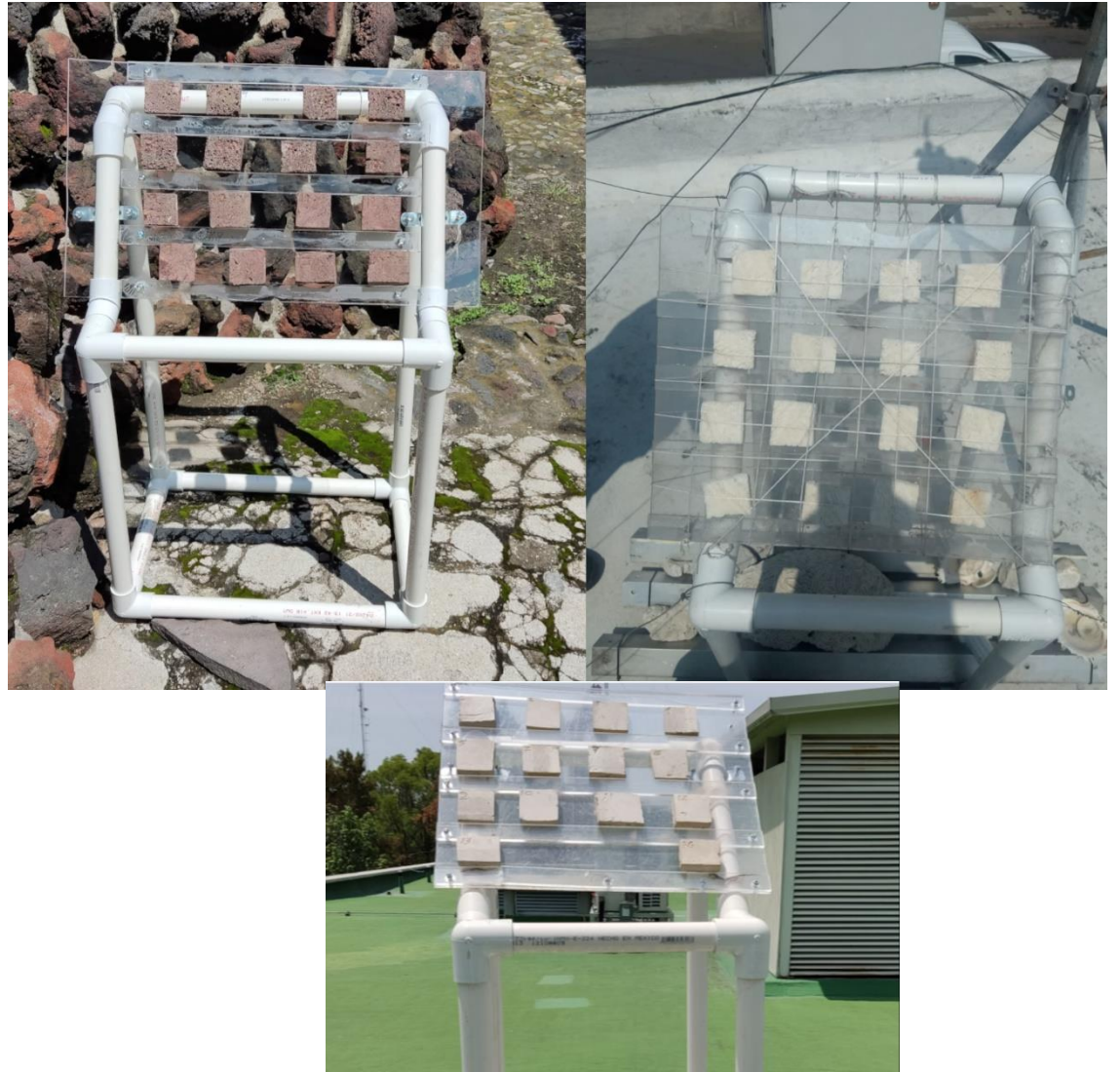


Figura 4.5 Soportes de exposición *in situ* con probetas.

## 4.5 Análisis estadístico

Además de la comparación ANOVA entre los tres grupos de precipitación para cada material, los datos obtenidos fueron tratados estadísticamente. Se realizaron, además del análisis de varianza, cuatro tipos de análisis estadísticos.

Primero, una prueba de Shapiro-Wilk se realizó para los datos de masa, CAA y PA con el fin de verificar si siguen una distribución normal. Esta prueba está recomendada para un número pequeño de muestras (Urbina Leonor, 2023b). Debido a que existe mucha variabilidad entre los datos, especialmente de masa, los datos fueron normalizados, es decir, se usaron las diferencias de masa y no como las masas inicial y final. A estos datos se les realizó una prueba de t pareada para observar si había diferencias significativas entre los datos antes y después del intemperismo acelerado.

El tercer análisis fue un análisis de varianza de dos clasificaciones por rango de Friedman, para observar posibles diferencias significativas entre la composición química de la composición objetivo y las soluciones irrigadas.

Finalmente, una prueba de los rangos con signo de Wilcoxon se realizó para comparar si hubo una diferencia significativa en la composición química (entendida como vector, es decir, diferencia global, considerando tanto positivas como negativas) entre las soluciones irrigadas y los lixiviados colectados.



# 5. Resultados y discusión: tezontle del Templo Mayor

Con el objetivo de presentar los resultados de la investigación, cada material de construcción se discute individualmente de acuerdo con el Caso de estudio. Primero se explican las razones de la selección de cada material y sitio de estudio, se presentan y discuten las condiciones meteorológicas, de calidad del aire, depósito atmosférico y los resultados de intemperismo tanto acelerado como *in situ*, se hará un resumen del efecto de cada tipo de depósito, así como cuales son los factores que más afectan para proponer medidas de prevención, minimización y control para cada caso. Finalmente, la sección 8 hace un resumen de los hallazgos de este trabajo, y se hace una discusión general del proyecto.

El tezontle es una “roca volcánica con aglomerados bien cementados” (Segerstrom, K., 1962). Se trata en realidad de un basalto de color rojo, debido al intemperismo natural que sufrió. Fue utilizado en una gran cantidad de edificios considerados patrimonio arqueológico o histórico, como Tlatelolco, la Catedral Metropolitana, el Palacio de los Condes de Santiago de Calimaya, o la iglesia de San Miguel Arcángel, por dar algunos ejemplos. Como ya se mencionó con anterioridad, era imperativo que el sitio elegido correspondiera al patrimonio arqueológico, limitando la búsqueda de gran manera.

La Zona Arqueológica y Museo del Templo Mayor se seleccionó como muestra del patrimonio arqueológico, por su importancia histórica y porque está construido con distintas rocas naturales de origen volcánico, especialmente andesitas y basalto (López Lujan *et al*, 2003). Está ubicado en el centro de la Ciudad de México. Esta zona está incluida dentro de la declaratorio de la UNESCO como patrimonio cultural de la humanidad en el centro histórico de la Ciudad de México y Xochimilco. Se puede observar una imagen y su ubicación (19° 26' 04.056" N, 99° 07' 54.768 " W) en la figura 5.1. Su importancia se debe a que fue el centro de

la vida política y religiosa de la sociedad mexicana. Esta zona arqueológica es llamada así por el edificio principal, un recinto que albergaba un templo doble dedicado a Tláloc y Huitzilopochtli, pero la zona arqueológica denominada así comprende 1.2 hectáreas, donde están otros edificios, como la Casa de las Águilas, el Templo de Ehécatl, el Tzompantli, el juego de pelota y el Calmecac (INAH, 2020a).

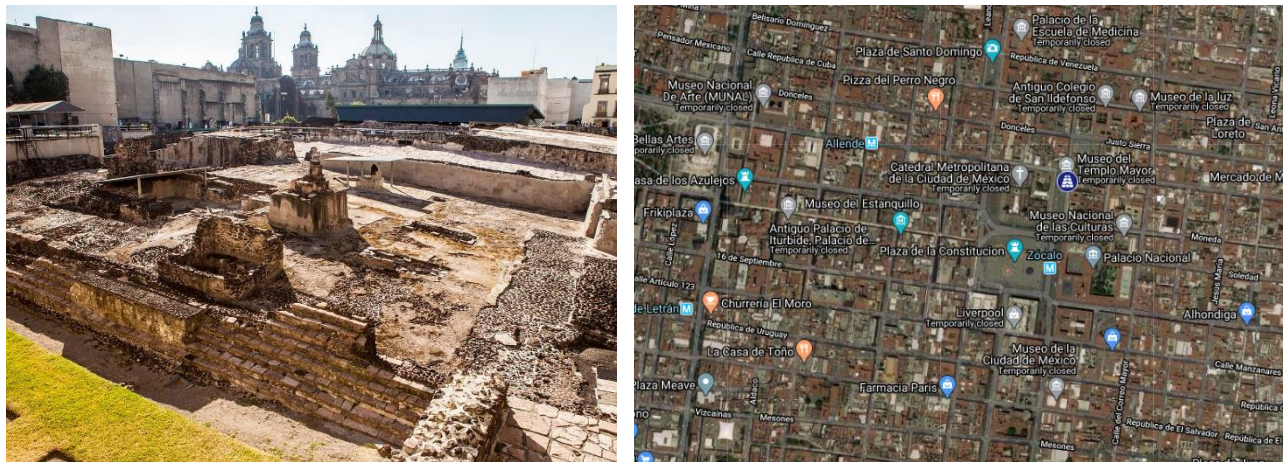


Figura 5.1 Izquierda: Vista del Templo Mayor. Fuente: <https://www.travelandleisure.com/travel-guide/mexico-city/things-to-do/templo-mayor> Derecha: Ubicación del Templo Mayor.

El edificio principal, llamado Templo Mayor, no podía ser cambiado de ubicación porque se encontraba ubicado en el centro del universo mexicana, lo que ocasionó distintas etapas, denominados “fases”, y existe evidencia de, al menos, siete. El tezontle fue usado por su resistencia al intemperismo y compatibilidad con materiales cementantes (López-Luján *et al*, 2003), no solamente como material de construcción, sino también como material de relleno. Según el estudio petrográfico se trata principalmente de vitriófidos basálticos de piroxenos (López Luján *et al*, 2003), plagioclasas y cuarzo (Ponce Lira *et al*, 2013). Las proveniencias más probables son las zonas de Tepopolco (Peñón del Marqués), Tepetzinco (Peñón de los baños), Huixáchtécatl (Cerro de la Estrella) y Santa Catarina (López Lujan *et al*, 2003).

## 5.1 Condiciones meteorológicas, de calidad del aire y depósito atmosférico.

Los datos obtenidos para conocer las condiciones del sitio se obtuvieron de dos estaciones, Merced (MER) y Museo de la Ciudad de México (MCM), la primera perteneciente a las redes RAMA y REDMET, y la segunda a la REDDA, ambas del SIMAT. La localización de estas estaciones se puede observar en la figura 5.2.



Figura 5.2. Localización del sitio de estudio y estaciones Merced (MER), Museo de la Ciudad de México (MCM).

Tabla 5.1 Condiciones promedio anuales de la estación Merced (MER)

AÑO	T <sub>promedio</sub> (°C)	RH (%)	Velocidad vector prom. (m/s)	Dirección prom. viento (°)	Lluvia acumula da (mm)	Radiación promedio (W/m <sup>2</sup> )	[NO <sub>2</sub> ] min (ppb)	[NO <sub>2</sub> ] prom (ppb)	[NO <sub>2</sub> ] max (ppb)	[SO <sub>2</sub> ] min (ppb)	[SO <sub>2</sub> ] prom (ppb)	[SO <sub>2</sub> ] max (ppb)
<b>2008</b>	17.1	53.0	1.3	303.8	-	S.D.	3	36.6	174	<LD	7.7	148
<b>2009</b>	17.9	52.9	1.4	326.3	-	S.D.	1	34.8	162	<LD	6.7	133
<b>2010</b>	17.3	49.5	1.5	326.3	-	S.D.	1	36.6	154	<LD	6.2	149
<b>2011</b>	17.9	46.1	2.1	0.0	-	S.D.	4	36.4	165	<LD	5.7	163
<b>2012</b>	17.3	50.1	2.2	326.3	-	S.D.	5	38.1	147	<LD	6.2	170
<b>2013</b>	17.7	51.2	2.2	326.3	-	S.D.	6	36.5	138	<LD	6.4	226
<b>2014</b>	17.3	52.0	2.1	326.3	1965	S.D.	7	37.9	119	<LD	5.0	156
<b>2015</b>	17.2	58.5	2.1	326.3	710	S.D.	6	35.1	-116	<LD	5.5	166
<b>2016</b>	17.3	54.9	2.2	326.3	773	S.D.	3	34.9	129	<LD	6.3	122
<b>2017</b>	17.6	52.3	2.1	326.3	686	S.D.	4	35.1	121	<LD	6.0	170
<b>2018</b>	17.5	55.6	2.1	326.3	768	S.D.	5	34.2	114	<LD	5.7	137
<b>2019</b>	18.5	51.1	2.1	326.3	955	S.D.	3	31.2	104	<LD	4.0	105
<b>2020</b>	18.7	41.3	2.2	326.3		S.D.	3	27.4	98	<LD	4.3	94
<b>Promedio</b>	<b>17.2</b>	<b>52.1</b>	<b>1.7</b>	<b>326.3</b>	<b>976.3</b>	<b>S.D.</b>	<b>4</b>	<b>39</b>	<b>165</b>	<b>&lt;LD</b>	<b>18</b>	<b>158</b>

El clima que presenta esta zona es Cwb de acuerdo con la clasificación Köppen-Geiger, es decir, que no se trata de un clima B (donde la precipitación media anual es inferior a la evotranspiración potencial anual). La temperatura media del mes más frío está entre  $-3^{\circ}\text{C}$  y  $18^{\circ}\text{C}$ , el invierno es seco (la precipitación del mes más seco de invierno es menor a la décima parte de la precipitación del mes más húmedo de verano) y la temperatura promedio del mes más cálido es menor a  $22^{\circ}\text{C}$ , pero hay al menos 4 meses cuya temperatura promedio es mayor a  $10^{\circ}\text{C}$  (Beck *et al*, 2018). Las condiciones meteorológicas anuales de las estaciones de monitoreo cercanas al Templo Mayor se presentan en la tabla 5.1. El viento sopla con una velocidad promedio de 1.4 m/s con el vector resultante de viento, generalmente soplando hacia el Sur. Sin embargo, dependiendo de la estación del año, esta dirección puede cambiar muy ligeramente.

La Ciudad de México (CDMX) ha experimentado un cambio en su atmósfera en las últimas décadas: mientras que hasta hace 20 años era común que el  $\text{SO}_2$  fuera el contaminante principal (provocando eventos de lluvia ácida cotidianamente), la situación ha cambiado: ahora los contaminantes principales son  $\text{O}_3$  y PM, y aunque el  $\text{NO}_2$  es un precursor de  $\text{O}_3$ , en realidad su concentración no ha variado significativamente en los últimos años. El  $\text{SO}_2$  actualmente no rebasa la norma en la mayor parte de los días; sin embargo, esto no significa que los materiales de construcción no tengan un deterioro significativo por contaminantes secundarios relacionados con su presencia.

En la figura 5.3 se presenta la concentración de los contaminantes de interés entre 2012 y 2018. Además de no observarse una variación considerable, se aprecia un comportamiento estacional: durante la temporada de lluvias, la concentración disminuye debido al lavado de la atmósfera.

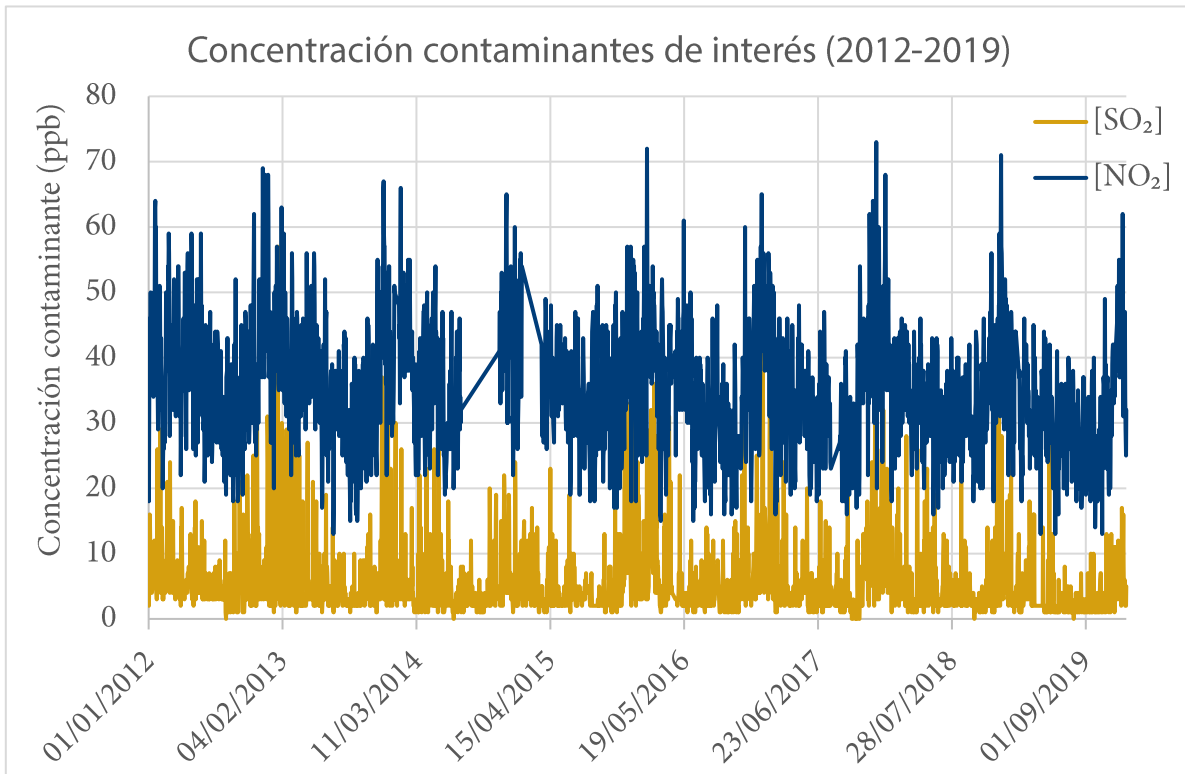


Figura 5.3. Evolución de la concentración de SO<sub>2</sub> y NO<sub>2</sub> para el periodo 2012-2019 la estación MER.

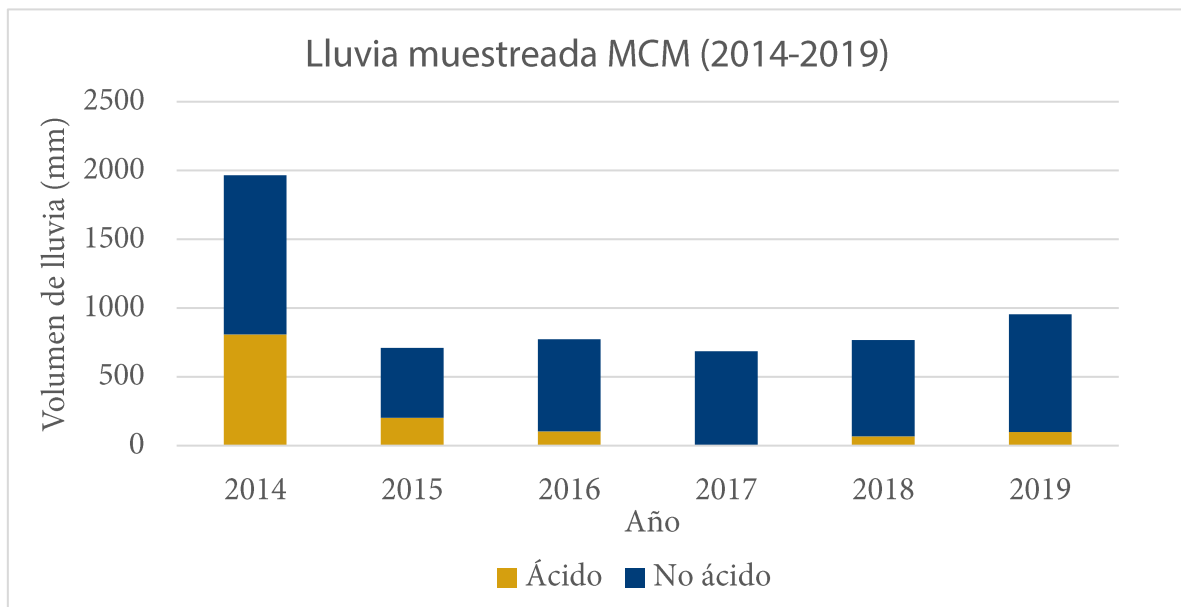


Figura 5.4. Volumen de depósito ácido y no ácido muestreado en la estación MCM para el periodo 2014-2019.

En la figura 5.4 se observa el volumen de lluvia muestreado en la estación MCM en el periodo 2014-2019, clasificado de acuerdo con su pH como ácida (<5.6) y no ácida ( $\geq 5.6$ ). En general, la lluvia ácida dejó de ser un problema en el centro de la ciudad de México después del cambio de gasolinas y cierre de la refinería (Sosa-Echeverría *et al*, 2020). Se observa que, a partir del año 2014, el volumen de lluvia se redujo considerablemente, y que la mayor parte del volumen muestreado corresponde al depósito no ácido; en 2017 no hubo muestras ácidas. Sin embargo, esto no necesariamente significa que la atmósfera sea más limpia, porque puede estar existiendo neutralización debido a partículas que contienen  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$  y  $\text{K}^+$ , emitidos a partir de la actividad de fuentes móviles, aunque también puede estar influenciado por el hecho de que el Templo Mayor está localizado viento abajo del área industrial localizada al norte de la estación MCM. La relativamente baja cantidad de lluvia ácida se puede deber también a periodos de sequía, debido a que, en ellos, la concentración de partículas neutralizantes aumenta. Más allá de que el año 2014 parece ser sido un año atípico respecto al volumen de lluvia, es notable como en un periodo relativamente corto el volumen de depósito ácido ha disminuido en gran medida: pasó de ser el 41% del volumen muestreado en 2014 al 9% en 2018 (tabla 5.2).

<b>Tabla 5.2. Muestras colectadas por año y tipo de depósito.</b>								
<b>Tipo de depósito</b>	<b>Año</b>	<b>2014</b>	<b>2015</b>	<b>2016</b>	<b>2017</b>	<b>2018</b>	<b>2019</b>	<b>Total</b>
<b>Global</b>	Muestras	37	22	24	20	24	25	152
	Volumen (mm)	1965	710	774	686	768	955	5858
<b>No ácido</b>	Muestras	10	6	3	0	3	2	24
	Volumen (mm)	809	203	103	0	68	99	1282
<b>Ácido</b>	Muestras	27	16	21	20	21	23	128
	Volumen (mm)	1157	508	670	686	700	856	4576

## Concentración promedio depósito húmedo MCM

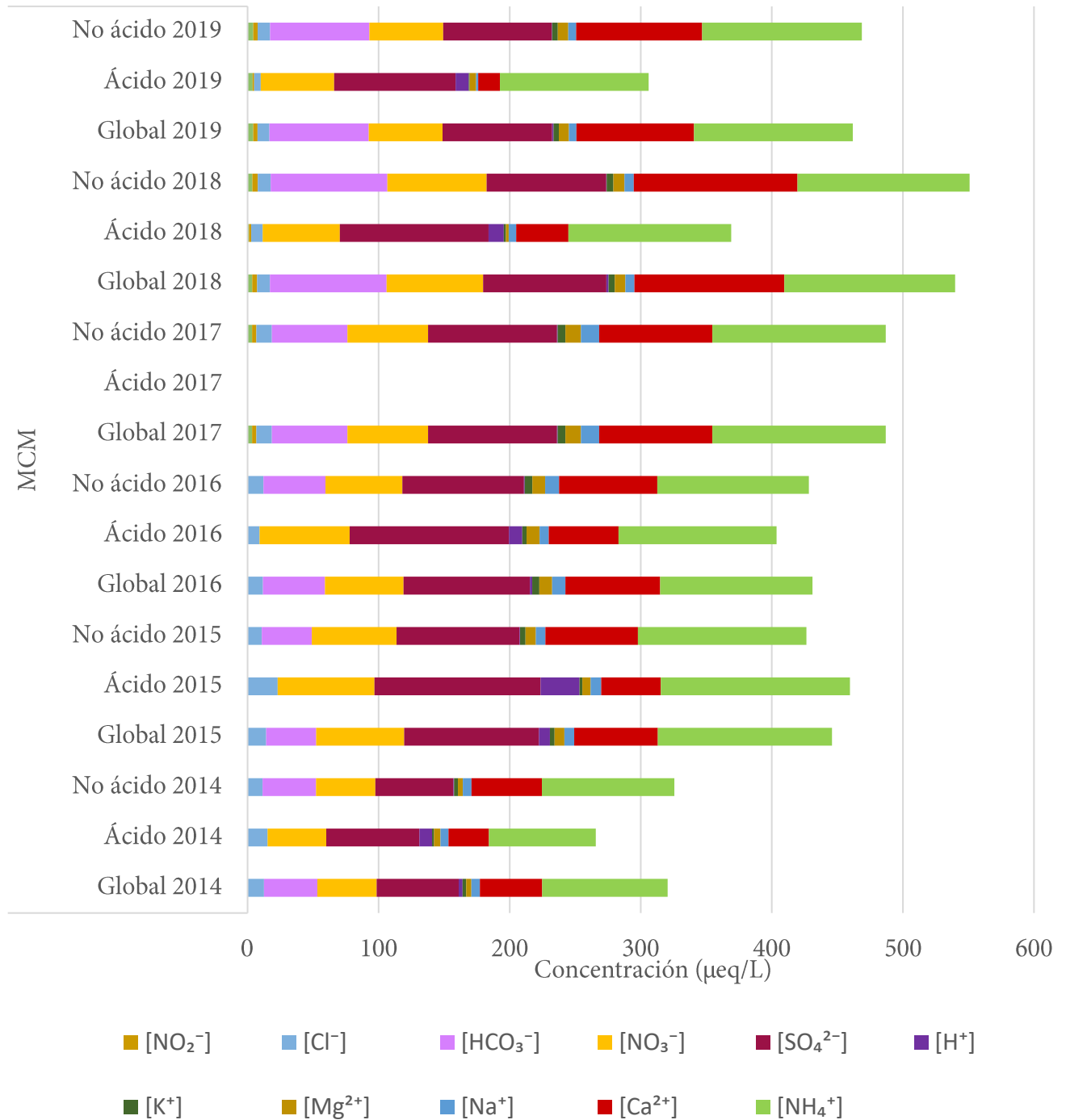


Figura 5.5. Evolución de la concentración ponderada en el depósito atmosférico muestreado en la estación MCM para el periodo 2014-2019.



En la Figura 5.5 se observa la composición de cada ion por tipo de depósito para el periodo 2014-2019. Esta composición ha cambiado en cuanto a la concentración de iones. Se puede observar, por ejemplo, que en 2014 el depósito húmedo tuvo una concentración menor de iones respecto a 2018. Sin embargo, es necesario recalcar que la mayoría de los iones en solución muestreados son  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{HCO}_3^-$ . Además, la concentración de  $\text{NH}_4^+$  y  $\text{Ca}^{2+}$  es menor en las muestras de depósito ácido, lo que sugiere que tales iones son los que más contribuyen a la neutralización de compuestos ácidos. Además, la baja concentración de  $\text{Ca}^{2+}$  en el depósito ácido, es un indicador de que es el ion que más contribuye a la neutralización de los precursores de lluvia ácida. El ion  $\text{HCO}_3^-$  prácticamente solo está presente en el depósito no ácido, porque a los pH del depósito ácido, sucede su transformación en ácido carbónico y la consiguiente liberación de  $\text{CO}_2$ .

Aunque el volumen de lluvia no cambie considerablemente, la concentración de iones disminuye entre el 2014 y el 2020, lo que parece sugerir una atmósfera menos contaminada. En este sentido, las muestras ácidas son las que tienen menor concentración de iones, lo que paradójicamente indicaría una lluvia menos contaminada. En todos los casos, la tasa sulfato/nitrato, que indica el principal precursor de lluvia ácida, es alrededor de 1.5, aunque es ligeramente mayor en el caso del depósito ácido que en el caso del depósito no ácido. Sin embargo, esta aparente mejora no se debe a una atmósfera más limpia, debido a que los contaminantes en aire ambiente no han cambiado significativamente (figura 5.5), por lo que esta diferencia se debe más bien al aumento de disponibilidad de iones que neutralicen los compuestos ácidos, especialmente de calcio.

El análisis de la evolución de la concentración del depósito húmedo es importante, pero también es crucial considerar el volumen de lluvia depositada en los sitios de estudio, porque, aunque la concentración no varíe considerablemente, la cantidad total de compuestos que se depositen depende principalmente del volumen de precipitación. Por lo tanto, para

comprender mejor el depósito húmedo también es necesario analizar su volumen. Esto se presenta en la figura 5.6.

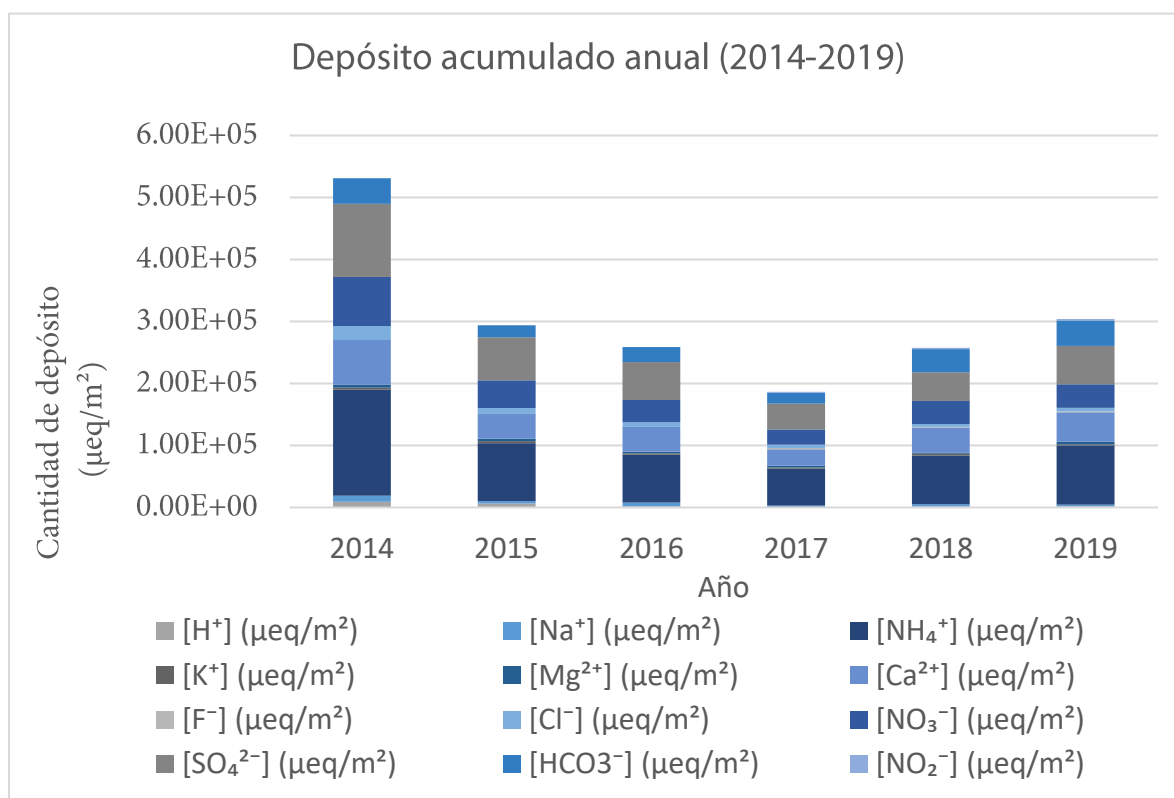


Figura 5.6. Depósito anual acumulado en la estación MCM para el periodo 2014-2019.

Un buen ejemplo de esto es, como se puede observar en la concentración total de iones, el cambio en el depósito de calcio. Este aumento de concentración de calcio puede deberse al incremento en la cantidad de construcciones y obras que ha experimentado el centro histórico de la CDMX, aunque debido a que no existen datos públicos, es difícil de comprobar.

La composición promedio del depósito atmosférico junto con su incertidumbre es presentada en la tabla 5.3. Se puede observar que el volumen de depósito húmedo no ácido es ligeramente superior que del ácido; sin embargo, la concentración de todos los iones es mayor en el depósito ácido, lo cual significa no solo que el depósito ácido es el que más

arrastra y lava iones de la atmósfera, sino también que los eventos de este tipo de depósito sucede con mayor ocurrencia en los meses previos al final de la temporada de lluvias (el 63% del volumen de muestras de octubre corresponden a muestras ácidas), y aunque no dejan de suceder en el resto del año, su ocurrencia es menor, haciendo que la concentración de iones solubilizados desde la atmósfera aumente. Debido a que no existen datos de fuentes locales de  $\text{SO}_2$ , es difícil aseverar con certeza que no haya fuentes cercanas que provoquen el aumento en la concentración de sulfato en el depósito húmedo. Sin embargo, existen estudios publicados que sugieren que, debido a que la concentración de  $\text{SO}_2$  es relativamente baja en la CDMX, la mayor parte del  $\text{SO}_4^{2-}$  presente en el depósito húmedo se debe al transporte desde zonas externas, principalmente el corredor industrial Tula-Vito-Aspasco debido a que generalmente el viento sopla desde el Norte-Noroeste.

Esta hipótesis se ve fortalecida porque el complejo industrial incluye la termoeléctrica “Francisco Pérez Ríos”, que usa principalmente combustóleo, cuya composición química es de cerca del 4% en masa de azufre (Sosa-Echeverría *et al*, 2019). Además, de Foy *et al* (2009) incluyen el volcán Popocatepetl como una fuente importante debido a que en el periodo de estiaje, el viento dominante sopla hacia el Oeste; sin embargo atribuyen a este último solamente la décima parte del depósito de azufre, entre la mitad y el 40% al corredor industrial de Tula y el resto a las fuentes locales (especialmente cuando la concentración de  $\text{SO}_2$  excede las 20 ppb). Este comportamiento, no es observado en la estación MER, lo que sugiere que el impacto del volcán Popocatepetl se limita a las estaciones del Sur de la ciudad.

Se calculó también el promedio ponderado anual del depósito ponderado, ácido ( $\text{pH} < 5.6$ ) y no ácido ( $\text{pH} > 5.6$ ) y se presenta en la tabla 5.4. La composición química ponderada por el volumen de cada muestra, de acuerdo con lo explicado en la metodología. Las composiciones químicas variaron considerablemente para todos los iones; sin embargo, tanto la relación sulfato/nitrato como el pH ponderado son prácticamente iguales a los casos de promedio aritmético.

Tabla 5.3 Concentración promedio de iones para la estación MCM.					
Depósito	Vol (mm)	[F <sup>-</sup> ]	[Cl <sup>-</sup> ]	[NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ]	[SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ]
Global	976.30	3.75	11.54	59.19	86.89
Ácido	213.64	2.45	14.77	57.74	98.40
No ácido	762.66	3.80	10.92	59.46	84.73
Depósito	[HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ]	[NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> ]	[H <sup>+</sup> ]	[Na <sup>+</sup> ]	[NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> ]
Global	58.36	3.46	2.70	7.83	118.81
Ácido	<LD	1.54	15.00	6.26	110.12
No ácido	58.36	3.58	0.43	8.13	120.44
Depósito	[K <sup>+</sup> ]	[Mg <sup>2+</sup> ]	[Ca <sup>2+</sup> ]	pH ponderado	[SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ] / [NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ]
Global	4.20	7.62	76.36	5.56	1.47
Ácido	1.87	5.88	37.24	4.82	1.70
No ácido	4.59	7.92	83.70	6.37	1.42

Todas las concentraciones están en (µeq/L)

Tabla 5.4 Composición química ponderada (datos de la estación MCM)					
Depósito	Vol (mm)	[F <sup>-</sup> ]	[Cl <sup>-</sup> ]	[NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ]	[SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ]
Global	976.30	0.79	9.39	44.34	67.96
Ácido	213.64	0.20	13.87	49.05	83.21
No ácido	762.66	0.95	8.13	43.03	63.68
Depósito	[HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ]	[NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> ]	[H <sup>+</sup> ]	[Na <sup>+</sup> ]	[NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> ]
Global	30.97	0.98	3.42E+00	5.04	98.31
Ácido	<LD	0.12	1.37E+01	4.64	93.23
No ácido	39.64	1.23	5.53E-01	5.15	99.73
Depósito	[K <sup>+</sup> ]	[Mg <sup>2+</sup> ]	[Ca <sup>2+</sup> ]	pH ponderado	[SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ] / [NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ]
Global	2.54	3.44	45.55	5.47	1.53
Ácido	1.19	3.31	31.03	4.86	1.70
No ácido	2.92	3.48	49.62	6.26	1.48

Todas las concentraciones están en (µeq/L)

En general, la concentración de los iones para el depósito atmosférico húmedo presentan el orden:  $[\text{NH}_4^+] > [\text{SO}_4^{2-}] > [\text{Ca}^{2+}] > [\text{NO}_3^-] > [\text{HCO}_3^-] > [\text{Cl}^-] > [\text{Na}^+] > [\text{Mg}^{2+}] > [\text{K}^+] > [\text{NO}_2^-] > [\text{F}^-]$ . Las únicas diferencias se presentan en la concentración de los iones  $\text{H}^+$  y  $\text{HCO}_3^-$ , además de que el depósito ácido tiene una concentración mayor de nitrato que de calcio. Se observa también que la concentración de los iones  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$  y  $\text{Cl}^-$  (además de  $[\text{H}^+]$ ) es especialmente alta en el caso del depósito ácido. Como era de esperarse, las concentraciones de  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  y  $\text{NH}_4^+$  son más altas en el caso del depósito no ácido porque son los iones que neutralizan la acidez; eso mismo provoca una concentración más alta de  $\text{HCO}_3^-$ . Esta diferencia puede ser importante porque la disolución del tezontle es más sencilla a pH más ácidos, pero también la disponibilidad de calcio y magnesio pueden favorecer la acumulación de sales recristalizadas que, posteriormente, incentiven la formación de costras de deterioro.

Además, esto demuestra la necesidad de hacer simulaciones que consideren que no todas las muestras deben tener el mismo peso, y que se debe dar más importancia a aquellas cuyo volumen sea mayor. Además, queda patente el por qué utilizar las concentraciones promedio no es la mejor manera de simular ni siquiera el “peor escenario”, como el trabajo de Soto Ayala (1999). Se calculó también el promedio de precipitación en mm de pluviómetro para cada tipo de depósito. Los volúmenes de depósito ácido y no ácido varían considerablemente; este último representa alrededor del 78% del depósito muestreado.

Los compuestos utilizados para preparar cada uno de los tipos de lluvia se muestran en la tabla 5.5.

Tabla 5.5 Compuestos necesarios para lluvia artificial								
Global			Ácido			No Ácido		
Volumen total colectado de lluvia (mm)	976.30		Volumen total colectado de lluvia (mm)	213.64		Volumen total colectado de lluvia (mm)	762.66	
Volumen anual promedio por probeta (L)	2.44		Volumen anual promedio por probeta (L)	0.53		Volumen anual promedio por probeta (L)	1.91	
Volumen Total (L)	147.00		Volumen Total (L)	33.00		Volumen Total (L)	116.00	
pH	5.5		pH	4.9		pH	6.3	
Compuesto	Masa (g)	Volumen (mL)	Compuesto	Masa (g)	Volumen (mL)	Compuesto	Masa (g)	Volumen (mL)
NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	0.5217		Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0.4583		CaCO <sub>3</sub>	0.9205	
CaSO <sub>4</sub>	1.8231		NaNO <sub>3</sub>	0.0177		Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0.2657	
MgCl <sub>2</sub>	0.0963		Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0.0442		CaCl <sub>2</sub>	0.0772	
NaCl	0.0433		HCl	0.0208		MgCl <sub>2</sub>	0.0769	
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0.1032		KCl	0.0040		KCl	0.0143	
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (18.4 M)	0.6879	0.378	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.0087		KNO <sub>3</sub>	0.0149	
NH <sub>4</sub> OH (14 M)	0.2458	0.061	NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	0.0002		NaNO <sub>2</sub>	0.0098	
			H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (18.4 M)	0.7259	0.399	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (18.4 M)	1.4365	0.789
			NH <sub>4</sub> OH (14 M)	0.2593	0.065	NH <sub>4</sub> OH (14 M)	0.5132	0.128

## 5.2 Resultados de intemperismo acelerado

Después de llevar a cabo el intemperismo acelerado, en ninguno de los tres lotes se observaron, a simple vista, alteraciones graves. Para presentar de manera clara los resultados, se dividieron los resultados en tres apartados diferentes: propiedades de absorción de agua, cambio de masa y análisis de muestras líquidas.

### 5.2.1 Propiedades de absorción de agua

En la literatura se menciona que, conforme aumenta el deterioro, aumenten la porosidad y la capacidad de absorción de agua (Navarre-Sichler *et al*, 2015), así que se esperaba que ambas propiedades aumentaran conforme el volumen de lluvia irrigada aumentara. Los resultados de capacidad de absorción de agua y de porosidad abierta fueron comparados antes y después del intemperismo acelerado y se presentan en la figura 5.7. Los tres casos (global, ácido, no ácido) presentan una distribución normal. La prueba de t pareada mostró si los cambios fueron estadísticamente significativos (tabla 5.6).

Después de la exposición a depósito ácido las propiedades de absorción de agua aumentaron significativamente, como se esperaba. El daño se debe principalmente a la solubilidad de los minerales presentes en el basalto (Gudbransson, 2013) como se discute y demuestra en la sección *Cromatografía iónica*.

Para el depósito no ácido, también hubo un incremento de las propiedades de absorción de agua (no significativa), pero a este pH (6.3) la solubilidad de los minerales es ligeramente menor que para el ácido (4.9; Gudbransson, 2013) y la presión mecánica provocada por la expansión de arcillas disminuye (Ye *et al*, 2014).

Para el depósito global, las propiedades de absorción de agua disminuyeron significativamente, probablemente porque la disolución de la plagioclasa tiene un mínimo a un pH aproximado de 5.5 (Gudbransson, 2013), y siendo menos soluble, se favorece el intercambio iónico produciendo a su vez, la expansión de las arcillas (Kumari y Mohan, 2021).

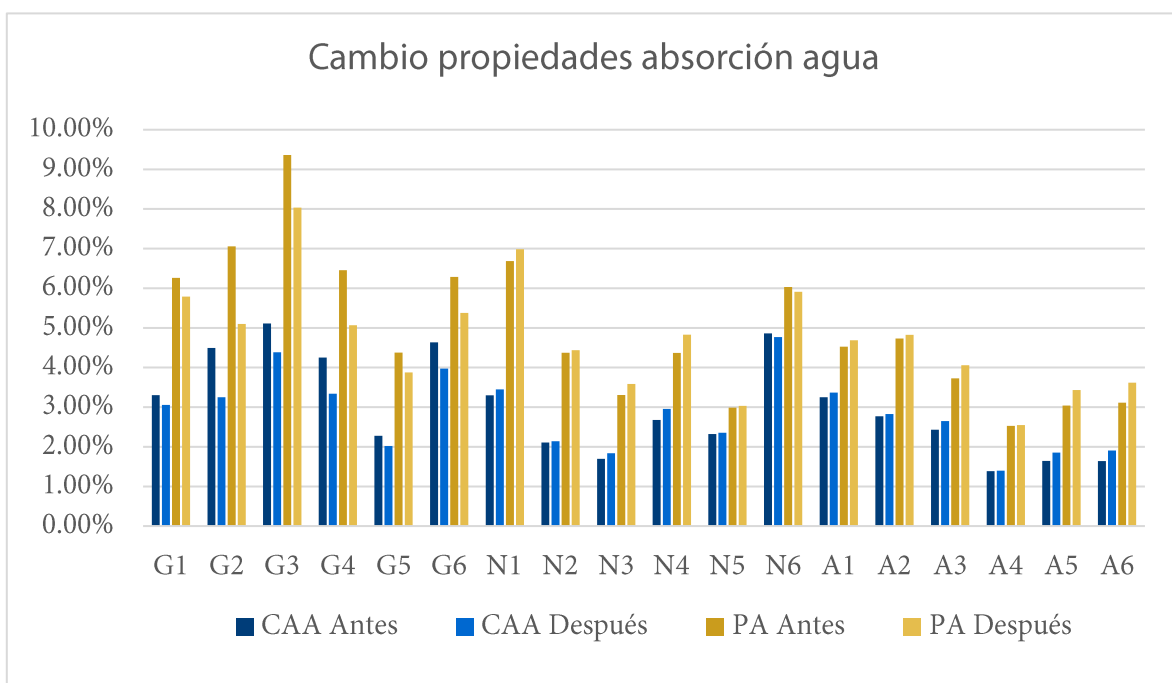


Figura 5.7. Cambio en propiedades de absorción de agua antes y después del intemperismo por tipo de depósito.

Tabla 5.6 Pruebas estadísticas en propiedades de absorción de agua						
Porosidad abierta						
Prueba Shapiro Wilk				Prueba t pareada		
Depósito	W	p	Tipo de distribución	t	p	¿Dif. significativa?
Global	0.9218	0.5181	Normal	-4.709	0.0053	Sí
No Ácido	0.9586	0.8090	Normal	1.971	0.1058	No
Ácido	0.9516	0.7532	Normal	3.263	0.0224	Sí
Capacidad de Absorción de Agua						
Prueba Shapiro Wilk				Prueba t pareada		
Depósito	W	p	Tipo de distribución	T	p	¿Dif. significativa?
Global	0.9331	0.6045	Normal	-4.303	0.0077	Sí
No Ácido	0.9652	0.8585	Normal	1.723	0.1455	No
Ácido	0.9322	0.5972	Normal	3.581	0.0159	Sí



En resumen, el pH de la solución es crucial para determinar los fenómenos que ocurrirán dentro del material: a mayor pH, el efecto en las propiedades de absorción de agua es menor. El mayor daño provocado fue provocado por el depósito ácido.

Los mecanismos principales de deterioro parecen ser la disolución de minerales en el caso de los depósitos ácido y no ácido (Navarre-Sitchler, 2015); el intercambio catiónico y la expansión de arcillas parecen ser los más importantes en el depósito global, como se discutirá a profundidad en la sección de *Cromatografía Iónica*. Algunas otras variables, como los ciclos de mojado/secado influyen también (Dursun y Topal, 2019), pero hay que considerar que “solamente ocurre hasta que la muestra está lo suficientemente intemperizada para ser rota” (Navarre-Sitchler, 2007). Sin embargo, comprobar tales mecanismos está fuera de los alcances de esta tesis, y la literatura publicada se ha enfocado en campos diferentes, por lo que se sugiere más investigación en el futuro al respecto.

### 5.2.2 Cambio de masa

El cambio de masa es la medida más común cuando se habla de deterioro de materiales de construcción (por ejemplo, Delalieux *et al*, 2002; Bonazza *et al*, 2009). Se utiliza debido a que su medición es muy sencilla, aunque su utilidad real para monitorear el deterioro en bienes inmuebles no ha sido probada. Sin embargo, la medida fue utilizada para parametrizar el daño, a partir del volumen de lluvia artificial irrigada.

La masa del tezontle depende, en gran medida, de la cantidad de agua que tenga el material: la diferencia entre la masa seca y la masa saturada en las probetas es de hasta el 6%, debida al agua adsorbida. Por eso, la metodología explicada (Borrelli, 1999) para las propiedades de absorción de agua incluye el secado por 24 horas a 50°C de las probetas: con el fin de evaporar un poco de esta agua adsorbida en las redes cristalinas presentes en el material, pero sin perder el  $\text{NH}_4^+$  que puede haber en ellas.

Los resultados fueron separados en masa seca y masa húmeda (es decir, la masa que, sin ser seca, dista de ser la masa de saturación). La masa seca es un mejor indicador del cambio real que se lleva a cabo en el material que la masa saturada o húmeda, porque se puede observar un cambio neto respecto a la recristalización de sales, disolución y lavado de arcillas. Sin embargo, debido a que su medición implicaría sumergir las probetas en agua desionizada, e interferir en el proceso de deterioro, lavando aún más arcillas, disolviendo ligeramente el basalto, pero especialmente disolviendo cualquier sal recristalizada presente dentro de los poros de la roca, solo fue medido al inicio y al final. Además, pensando en la aplicación de estos parámetros como variables con las que se puede monitorear el deterioro *in situ*, es que se presenta el cambio de masa húmeda: a la intemperie es virtualmente imposible retirar el agua ambiental, por lo que las mediciones a condiciones ambientales sin controlar son importantes.

### ***Masa húmeda***

Todas las probetas tienen aproximadamente las mismas dimensiones; sin embargo, debido a la génesis del tezontle, la diferencia de masa entre ellas puede ser muy grande (algunas probetas tenían casi el doble de masa que otras). Por lo tanto, los resultados de cambio de masa fueron normalizados: la masa inicial de la probeta fue considerada el 100%, y la masa final fue reportada a partir de la comparación con la masa inicial. Los resultados se presentan en la figura 5.8.

La primera observación importante en todos los tipos de depósito es el hecho de que el cambio de masa no tiene un comportamiento lineal, como había sido reportado hasta la fecha (como en Bonazza *et al*, 2009; Delalieux *et al*, 2002; Lipfert, 1989; Salvini, 2022). Sin embargo, eso no significa que el tezontle se comporte diferente respecto a los materiales en la literatura, sino que los estudios realizados previamente no monitorean el deterioro mientras el material se deteriora. En el futuro se recomienda que, cuando se trate de cuantificar el daño de alguna manera, no se limite a reportar los estados inicial y final.

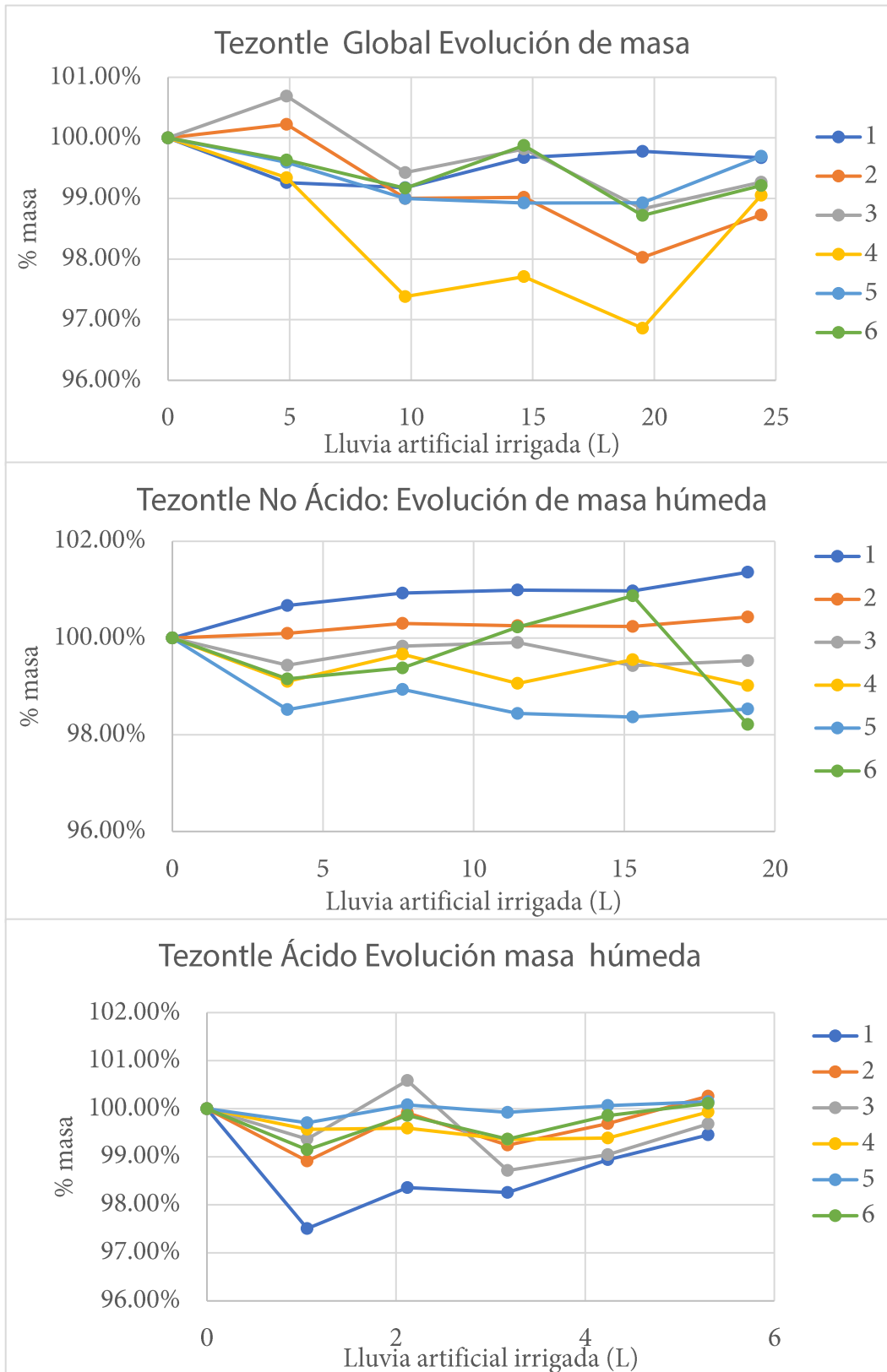


Figura 5.8. Evolución de masa húmeda durante el intemperismo acelerado por tipo de depósito. Cada punto equivale a dos años de exposición.

La mayor cantidad de pérdida de masa se debió al depósito global, después al depósito no ácido y finalmente al depósito ácido. Por lo tanto, el deterioro está directamente relacionado con el volumen del depósito húmedo que incide sobre el material, independientemente del pH de la solución.

Se calcularon las regresiones polinómicas de todas las series de datos presentados en la figura 5.8. Las ecuaciones tienen la forma general de la Ecuación 5.1 y se presentan en el Anexo I:

$$\%m_0 = 1 + aV^5 + bV^4 + cV^3 + dV^2 + eV \quad \text{Ecuación 5.1}$$

Donde  $m_0$  representa la diferencia de masa en porcentaje de masa inicial;  $V$  representa el volumen de lluvia artificial irrigada en Litros y  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $d$  y  $e$  representan los coeficientes.

En general, se observa que las ecuaciones correspondientes al depósito global tienen un comportamiento diferente a los depósitos ácido y no ácido. En el caso de los depósitos ácido y no ácido, sin embargo, se observa que la tendencia es a disminuir masa, probablemente debido al lavado de minerales de arcilla, además de la disolución de algunos minerales. En el depósito global, como fue discutido en la sección anterior, la tendencia es a aumentar masa, probablemente por el agua absorbida y, sobre todo, adsorbida por las arcillas, provocan su expansión, haciendo que la masa de saturación sea mayor, pero también obstruyendo parte de la red de poros y facilitando la acumulación de materia en su interior.

### ***Masa seca***

Con el fin de presentar el deterioro de los materiales de construcción de la forma en la que tradicionalmente ha sido presentado, se midió la masa seca de las probetas (figura 5.9). Se observó que, en todos los casos, hay una diferencia significativa en la masa antes y después del intemperismo (tabla 5.7).

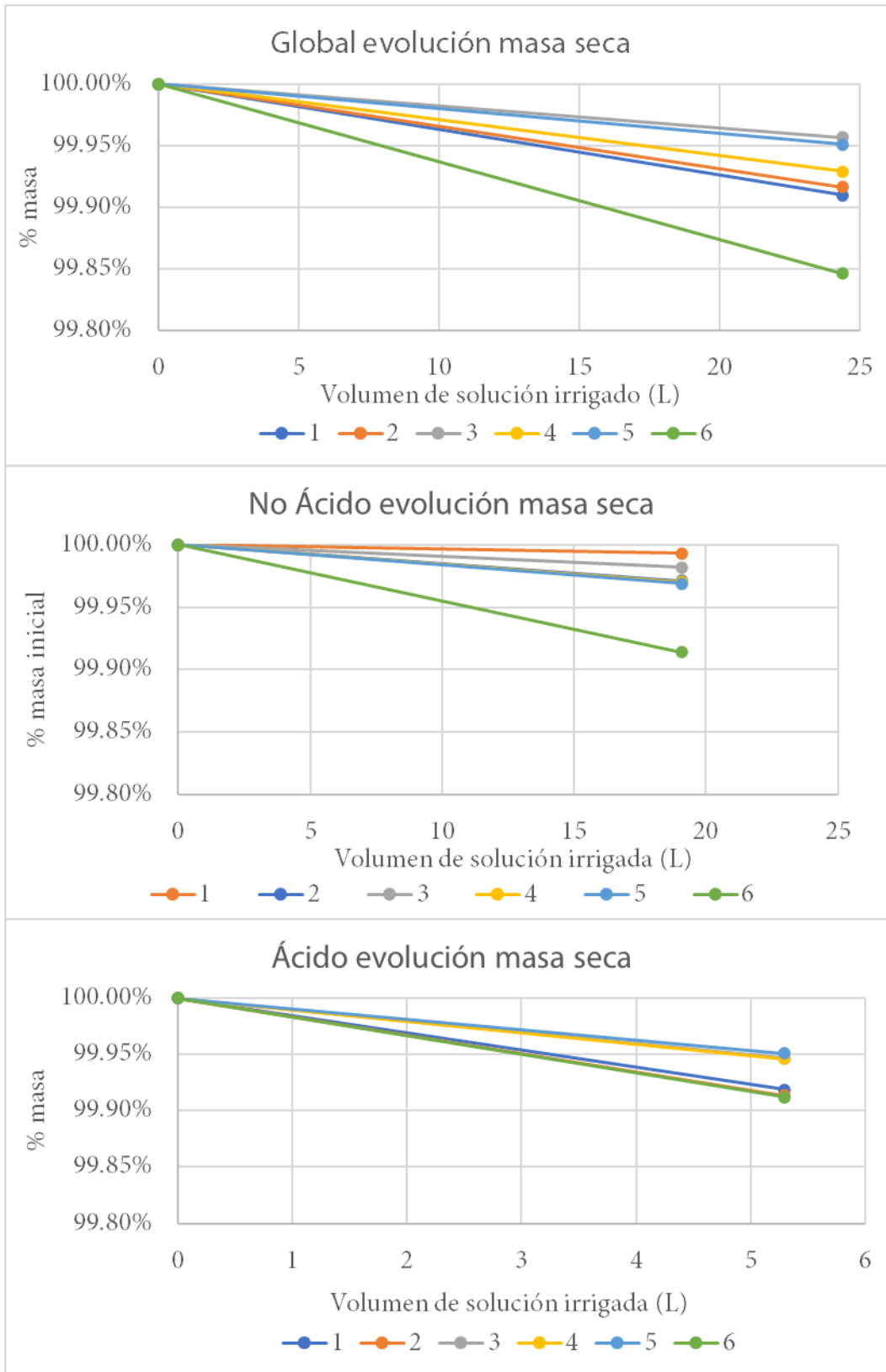


Figura 5.9. Evolución de masa seca al inicio y final del intemperismo acelerado por tipo de depósito.

Tabla 5.7 Pruebas estadísticas para el cambio de masa seca por tipo de depósito						
Prueba Shapiro Wilk				Prueba t pareada		
Depósito	W	p	Distribución	t	p	¿Dif. significativa?
Global	0.9199	0.5050	Normal	-6.991	0.0001	Sí
No Ácido	0.9074	0.4193	Normal	-4.012	0.0100	Sí
Ácido	0.9562	0.7897	Normal	-9.601	0.0002	Sí

En la figura 5.9 se observa, a diferencia de la figura 5.8, que el comportamiento es lineal. Además, a diferencia de las propiedades de absorción de agua, sin importar el tipo de depósito atmosférico, el cambio de masa tiene una diferencia significativa negativa. Esto significa que utilizarla como variable para monitorear el deterioro tiene sentido (aunque sea poco práctica); que independientemente de los distintos mecanismos que terminan afectando al material, todos ellos terminan por provocar una pérdida de masa y que la masa se ve afectada principalmente por el volumen de lluvia mucho más que por el pH del depósito atmosférico húmedo.

El deterioro fue modelado con una función que se presentan en el Anexo I. Estas funciones tienen la forma general de la ecuación 5.2:

$$\%m_0 = 1 - aV \quad \text{Ecuación 5.2}$$

Donde  $\%m_0$  es el porcentaje de masa inicial y  $V$  el volumen de lluvia.

Comparando las funciones de daño obtenidas de masa húmeda y masa seca, se observa por qué es importante comprender los mecanismos de deterioro para modelar el daño: utilizando solamente los datos de la masa seca, parece que no hay una diferencia fundamental en los mecanismos de deterioro predominantes para cada tipo de depósito, y la única diferencia es el valor de la pendiente, que depende más de otras variables, como la porosidad abierta o la rugosidad de la probeta.

Para obtener una sola ecuación que sirva como representativa del cambio de masa tanto húmeda como seca, provocado por tipo depósito atmosférico húmedo, los coeficientes de las seis ecuaciones obtenidas fueron promediados y se obtuvieron las funciones presentadas en la tabla 5.8.

Tabla 5.8 Funciones representativas de deterioro para tezontle relacionando masa húmeda y masa seca por tipo de depósito		
Tipo de depósito	Masa	Función de daño obtenida
Ácido	Seca	$\%m_0 = 1 - 0.00006848V$
	Húmeda	$\%m_0 = 1 - 0.000022V^5 + 0.00057V^4 - 0.0053V^3 + 0.0203V^2 - 0.0286V$
No Ácido	Seca	$\%m_0 = 1 - 0.00003347V$
	Húmeda	$\%m_0 = 1 - 0.0000059V^5 + 0.00019V^4 - 0.0018V^3 + .0133V^2 - 0.023V$
Global	Seca	$\%m_0 = 1 - 0.00008170V$
	Húmeda	$\%m_0 = 1 + 0.0000235V^5 - 0.00055V^4 + 0.0049V^3 - 0.0172V^2 + 0.0179V$

Cuando los datos se interpretan junto con los datos de masa húmeda, se pueden obtener conclusiones más interesantes. La más importante de ellas es que un mecanismo importante de deterioro para el tezontle en las condiciones de depósito atmosférico húmedo en la ciudad de México es debido al lavado de compuestos muy poco solubles (muy probablemente arcillas), patente en los filtros que fueron obtenidos antes del análisis químico. Aunque la disolución e intercambio catiónico continúan a ser procesos importantes en el deterioro del material, como se discute en la sección *Cromatografía iónica*, es imposible saber si estos procesos son más importantes que la expansión de arcillas debido a la adsorción de agua sin análisis de termogravimetría. Además, esto tiene la implicación de que medir el cambio de masa seca (con el secado a menos de 150°C) como el indicador de deterioro en materiales

que contienen minerales de arcilla es equivocado, porque distintos mecanismos en los que estos minerales participan pueden ser muy importantes.

### 5.2.3 Cromatografía Iónica

Primero, se compararon estadísticamente (usando el análisis de varianza de dos factores de Friedman con la corrección de Bonferroni) las composiciones de las soluciones de lluvia artificial preparadas con las composiciones objetivo para cada tipo de depósito atmosférico. Para ello se consideró como un solo vector toda la composición química de las soluciones, y se normalizaron los datos. Los resultados se presentan en la tabla 5.9. Las comparaciones de las composiciones químicas de los “blancos”, es decir, de la solución de lluvia artificial con la composición objetivo muestran si la composición química es diferente estadísticamente que la deseada. De todos los lotes preparados, hubo diferencias significativas en solo 3 de ellos: el correspondiente al año 6 del depósito no ácido y los correspondientes a los años 2 y 6 del depósito ácido. Sin embargo, el pH fue el adecuado, y la diferencia se debió a los reactivos utilizados para ajustar el pH ( $\text{NH}_4\text{OH}$  y  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ).

En la misma tabla se comparan las composiciones químicas de los blancos con las composiciones químicas de las soluciones después de pasar por el material. Si la hipótesis alternativa es cierta, significa que el lixiviado es diferente estadísticamente del blanco. En caso de que la concentración de los iones sea mayor en el lixiviado que en el blanco, eso significa que compuestos de la probeta se solubilizaron; en caso de que la concentración iónica sea menor en el lixiviado que en el blanco, significa que ya sea por intercambio catiónico, por recristalización de sales, o por alguna otra razón, los iones se acumularon en la probeta.

En el depósito ácido, son pocos los lixiviados que tienen una composición estadísticamente diferente que el blanco. Eso significa que, si bien existe disolución de iones, especialmente aquellos que neutralizan la acidez (como el  $\text{Ca}^{2+}$ ), es una reacción con una cinética lenta.



Tabla 5.9 Diferencias significativas de blanco con el objetivo y lixiviado con el blanco.

Años simulados	Blanco	G1	G2	G3	G4	G5	G6
0	N	A	N	A	A	N	N
2	N	N	A	A	N	N	N
4	N	A	N	A	A	A	A
6	N	N	N	N	N	N	N
8	N	A	A	A	A	N	A
10	N	A	A	A	N	N	A
Años simulados	Blancos	N1	N2	N3	N4	N5	N6
0	N	N	A	A	A	N	N
2	N	A	N	N	N	N	N
4	N	A	N	N	N	N	N
6	A	A	A	A	A	A	A
8	N	N	N	N	N	N	N
10	N	A	A	N	N	N	N
Años simulados	Blancos	A1	A2	A3	A4	A5	A6
0	N	A	A	N	N	N	A
2	A	N	N	N	N	N	N
4	N	N	N	N	N	N	N
6	A	N	N	N	N	A	A
8	N	N	N	N	N	N	N
10	N	N	A	N	N	N	N
N significa "Hipótesis nula". A significa for "Hipótesis Alternativa"							

También se incrementaron  $K^+$  y  $Na^+$ , probablemente por la disolución de feldespatos (tanto potásicos como plagioclasas). Por lo tanto, a este pH, la disolución es un mecanismo importante de deterioro, y el lavado de arcillas pasa a ser menos importante. Sin embargo, es importante mencionar la incipiente acumulación de amonio que estimula el crecimiento de microbiota (Zhang *et al*, 2016), como puede observarse en el intemperismo *in situ*.

En el caso del depósito global, aunque en general la concentración iónica aumenta, para  $Na^+$  y  $Ca^{2+}$  esto se debe probablemente a dos mecanismos: el intercambio catiónico con las arcillas (debido a que su expansión se desencadena a partir de este intercambio) y la disolución de plagioclasas. Los iones  $Cl^-$ ,  $SO_4^{2-}$  y  $NO_3^-$  probablemente aumentaron su concentración debido a que se formaron compuestos secundarios de deterioro que fueron lavados antes de que pudieran formarse sales de recristalización. Es probable que el  $NH_4^+$  primero se haya acumulado por la afinidad que hay con minerales arcillosos, pero después, debido al poco tiempo de la prueba, no haya podido promover el crecimiento microbológico, como si pasó con las probetas *in situ* y haya terminado lavándose. Además, puede observarse que  $K^+$  y  $Mg^{2+}$  se concentraron en el lixiviado una vez que la disolución e intercambio de otros iones más afines a la solución fueron reducidos (como el  $Na^+$  y  $Ca^{2+}$ ). Finalmente, el caso del  $HCO_3^-$  es importante en el deterioro de compuestos de Calcio.

Una de las alteraciones más comunes en plagioclasas es la vitrificación de la matriz: esto se traduce en una estructura cristalina amorfa, que al estar en contacto con una solución rica en bicarbonato puede provocar la nucleación de  $CaCO_3$  a pH casi neutros (Huang *et al*, 2021). Este mecanismo, puede provocar tanto la mineralización (es decir, la cementación de algún alótropo de carbonato de calcio), como el crecimiento de cristales que produzcan esfuerzos internos en el material, teniendo como resultado inicial la disminución de la PA y CAA y como resultado final, la posible formación de otro tipo de compuestos secundarios, como yeso, a partir de su reacción con sulfato.

Los resultados detallados son presentados en la tabla 5.10.

Tabla 5.10 Tendencias de lixiviados al compararlos con los blancos.

Depósito	Año de intemperismo	Hipótesis	Probeta	Tendencias
Global	0	Hipótesis alternativa	G1, G3, G4	Incremento de todos los iones ( $\text{Na}^+$ duplicado), excepto $\text{NH}_4^+$ que disminuye
		Hipótesis nula	G2, G5, G6	
	2	Hipótesis alternativa	G2, G3	Incremento en todos los iones, especialmente, $\text{Ca}^{2+}$ y $\text{HCO}_3^-$
		Hipótesis nula	G1, G4, G5, G6	Ligero incremento en $\text{Ca}^{2+}$ , $\text{Cl}^-$
	4	Hipótesis alternativa	G1, G3, G4, G5, G6	Incremento en $\text{Ca}^{2+}$ , $\text{NH}_4^+$ , $\text{SO}_4^{2-}$ , $\text{HCO}_3^-$
		Hipótesis nula	G2	Leve incremento en la concentración global
	6	Hipótesis alternativa	0	-
		Hipótesis nula	G1, G2, G3, G4, G5, G6	Ligero incremento en $\text{NH}_4^+$ , $\text{Ca}^{2+}$ , $\text{NO}_3^-$ , $\text{SO}_4^{2-}$ ; reducción ligera en $\text{K}^+$ , $\text{Cl}^-$ , $\text{HCO}_3^-$
	8	Hipótesis alternativa	G1, G2, G3, G4, G6	Ligero incremento en $\text{NH}_4^+$ , $\text{Mg}^{2+}$ , $\text{Cl}^-$ . Incremento considerable en $\text{NO}_3^-$ , $\text{SO}_4^{2-}$ , $\text{Ca}^{2+}$
		Hipótesis nula	G5	Ligero incremento en $\text{NH}_4^+$ , $\text{Ca}^{2+}$ , $\text{HCO}_3^-$ ; incremento considerable en $\text{NO}_3^-$ , $\text{SO}_4^{2-}$ , reducción leve en $\text{Cl}^-$
	10	Hipótesis alternativa	G1, G2, G3, G6	Ligero incremento en todos los iones
		Hipótesis nula	G4, G5	Ligera reducción en $\text{SO}_4^{2-}$ , incremento en el resto de los iones

Tabla 5.10 Tendencias de lixiviados al compararlos con los blancos (Continuación)

Depósito	Año de intemperismo	Hipótesis	Probeta	Tendencias
No Ácido	0	Hipótesis alternativa	N1	Ligera reducción en $K^+$ , $NH_4^+$ , $Mg^{2+}$ . Incremento en $Ca^{2+}$ , $HCO_3^-$
		Hipótesis nula	N2, N3, N4, N5, N6	Incremento en $K^+$ , $Ca^{2+}$ , $Cl^-$ , $NO_3^-$ , $SO_4^{2-}$ , $HCO_3^-$ . Reducción en $NH_4^+$
	2	Hipótesis alternativa	N1	Incremento general, especialmente en $K^+$ , $HCO_3^-$
		Hipótesis nula	N2, N3, N4, N5, N6	Incremento general, especialmente en $Ca^{2+}$ , $K^+$ , $HCO_3^-$
	4	Hipótesis alternativa	N1	Ligero incremento general, especialmente en $HCO_3^-$
		Hipótesis nula	N2, N3, N4, N5, N6	Ligera reducción en $NO_3^-$ , $SO_4^{2-}$ . Incremento leve en el resto.
	6	Hipótesis alternativa	N1, N2, N3, N4, N5, N6	Ligero incremento general, especialmente algo para $Ca^{2+}$ , $HCO_3^-$
		Hipótesis nula	0	-
	8	Hipótesis alternativa	0	-
		Hipótesis nula	N1, N2, N3, N4, N5, N6	Ligera reducción en $Cl^-$ , incremento leve en $Ca^{2+}$
	10	Hipótesis alternativa	N1, N2	Ligero incremento en $Ca^{2+}$
		Hipótesis nula	N3, N4, N5, N6	Ligero incremento en $Ca^{2+}$

Tabla 5.10 Tendencias de lixiviados al compararlos con los blancos (Continuación)

Depósito	Año de intemperismo	Hipótesis	Probeta	Tendencias
Ácido	0	Hipótesis alternativa	A1, A2, A6	Incremento en $\text{Na}^+$ , $\text{K}^+$ , $\text{Cl}^-$ , $\text{SO}_4^{2-}$ . La concentración de $\text{Ca}^{2+}$ se duplicó. Ligera reducción en $\text{NH}_4^+$
		Hipótesis nula	A3, A4, A5	Ligero incremento en $\text{K}^+$ , $\text{Ca}^{2+}$ , $\text{Cl}^-$
	2	Hipótesis alternativa	0	-
		Hipótesis nula	A1, A2, A3, A4, A5, A6	Ligero incremento en $\text{K}^+$ , $\text{Ca}^{2+}$ , $\text{Cl}^-$
	4	Hipótesis alternativa	0	-
		Hipótesis nula	A1, A2, A3, A4, A5, A6	Sin tendencia clara
	6	Hipótesis alternativa	A5, A6	Ligero incremento en $\text{NO}_3^-$ , $\text{HCO}_3^-$ . $\text{Na}^+$ , $\text{K}^+$ , $\text{Ca}^{2+}$ ; $\text{Cl}^-$ se duplicó
		Hipótesis nula	A1, A2, A3, A4	Leve incremento en $\text{Na}^+$ , $\text{K}^+$ , $\text{Ca}^{2+}$ , $\text{Cl}^-$ , $\text{NO}_3^-$ . El resto se redujeron.
	8	Hipótesis alternativa	-	-
		Hipótesis nula	A1, A2, A3, A4, A5, A6	Ligera reducción en $\text{Na}^+$ , $\text{NH}_4^+$ . Ligero incremento en $\text{Ca}^{2+}$ , $\text{Cl}^-$
	10	Hipótesis alternativa	A2	Incremento en $\text{Na}^+$ , $\text{K}^+$ . Concentraciones de $\text{Ca}^{2+}$ , $\text{Cl}^-$ aumentaron a más del doble
		Hipótesis nula	A1, A3, A4, A5, A6	Sin tendencia clara.

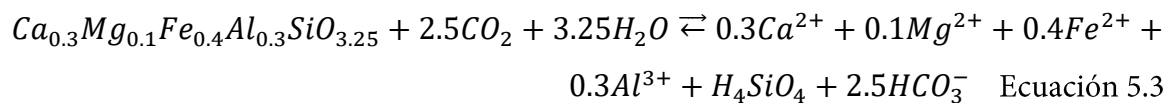
En el caso del depósito no ácido, también hay una tendencia al incremento de iones,  $K^+$ ,  $Ca^{2+}$  y  $HCO_3^-$ . Como ya se mencionó, tanto el  $Ca^{2+}$  como el  $HCO_3^-$  pueden estar relacionados con la formación de bicarbonato a partir de la nucleación en la parte vitrificada. El  $K^+$  puede provenir de feldespatos potásicos, y además el hecho de que en algunas irrigaciones disminuya la concentración de sulfatos y nitratos puede indicar que la recristalización de sales es más sencilla a estas condiciones de composición química.

Para el depósito global, excepto en un caso (probeta 6), la concentración iónica aumentó, especialmente para  $Ca^{2+}$ ,  $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $Cl^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $SO_4^{2-}$  y  $HCO_3^-$ . Estos iones están relacionados con la disolución de los minerales del material y con productos secundarios que pueden formar sales recristalizadas dentro del material. El hecho de que haya aumentado su concentración significa que, conforme aumenta el volumen irrigado, la capacidad de intercambio iónico, la cinética de disolución y el efecto de ion común hacen más sencillo el intemperismo a través de dichos mecanismos. En el futuro se recomienda prestar especial atención a los compuestos de  $Ca^{2+}$ ,  $HCO_3^-$  y  $SO_4^{2-}$ , debido a que la bibliografía referida a patrimonio no se ha centrado en su papel, aunque lo ha sugerido (como en Graue *et al*, 2013).

En el caso de los depósitos ácido y no ácido, la concentración de iones fue estadísticamente menor después que antes del intemperismo. Esto se debe, probablemente, a que sumergir la probeta en agua desionizada lavó sales y arcillas en el primer lavado, y a esos pH no se encuentran condiciones en las que tales compuestos puedan volver a formarse fácilmente. Para el depósito no ácido, la concentración de los iones fue diferente estadísticamente, pero las concentraciones fueron, en general, menores. Esto se debe a que, a este pH, la cantidad de iones intercambiados con las arcillas y la disolución son más complicadas debido a la menor solubilidad de los compuestos. Aunque podría parecer que recristalización de sales pueda ocasionar a largo plazo un problema cuando hay este tipo de precipitación, esta opción se descarta porque en todos los casos de disolución, la concentración de iones fue mayor después de interactuar con la probeta que antes.

Para el depósito ácido, además de los ya mencionados intercambio iónico y disolución, se observa un comportamiento cíclico, donde a veces la concentración de los iones se reduce y a veces aumenta, significando la posibilidad de recristalización de sales dentro de la red de poros del material.

Previamente el deterioro fue parametrizado. Sin embargo, esta parametrización está lejos de presentar a manera de reacción química como sucede el deterioro del basalto como material de construcción. Por lo tanto, se utilizó una ecuación donde se aproxima una composición química de basalto, y una masa molar, para presentar la pérdida de material en mol/L de lluvia. La reacción (ecuación 5.3) se presenta a continuación y fue propuesta por Navarre-Sitchler y Brantley (2007):



A partir de la ecuación 5.3 se calculó para cada caso la masa de basalto intemperizada, suponiendo una densidad similar a la del agua desionizada (1 g/cm<sup>3</sup>). A partir de la reacción presentada en la Ecuación 5.3, se puede calcular la cantidad de materia de basalto intemperizada por litro de lluvia (Ecuación 5.4):

$$125 \frac{g_{basalto}}{mol_{basalto}} \cdot \left( \frac{55.56 \frac{mol_{lluvia}}{L_{lluvia}}}{1 [L_{lluvia}]} \right) \left( \frac{1 mol_{basalto}}{3.25 mol_{lluvia}} \right) = 2136.92 \frac{g_{basalto}}{L_{lluvia}} \quad \text{Ecuación 5.4}$$

Sin embargo, la cantidad de basalto intemperizada sería muy alta. Es importante recordar que la ecuación 5.3 está desarrollada para tiempos geológicos, y el hecho de que la roca se intemperice significa que algunos de sus minerales primarios se van a convertir en arcillas. Además, en la reacción, el agua que se representa es el agua que *reacciona* con el basalto, no toda el agua presente. Es decir, va a haber cierta cantidad de agua adsorbida y absorbida a las arcillas del tezontle, agua que escurra y agua que se evapore, pero ninguna de ellas en contacto con la matriz de roca directamente, ni residiendo el tiempo suficiente para reaccionar con el material. Por lo tanto, es necesario incluir un factor que represente la fracción de agua de

lluvia que incide sobre el material con el agua de reacción, como se presenta en la ecuación 5.5

$$\Delta m_{\text{basalto}} = X \cdot V_{\text{lluvia}} \cdot 2136.92 \quad \text{Ecuación 5.5a}$$

Donde  $\Delta m$  representa la diferencia de masa en gramos de basalto; X es la fracción de agua de lluvia que sí reacciona con el material y 2136.92 es la constante de deterioro del tezontle, en gramos de tezontle por litro de lluvia. Para calcular este factor, se compararon las diferencias de materia obtenida experimentalmente (es decir,  $\Delta m_{\text{seca}}$ ) y se obtuvo el factor para cada caso.

A partir de la tasa entre la diferencia experimental y la diferencia experimental se obtuvieron los resultados promedio para cada caso (tabla 5.11). Los factores de corrección fueron obtenidos del promedio de los seis casos para cada tipo de depósito:  $1.14 \times 10^{-6}$  para el global,  $5.68 \times 10^{-7}$  para el no ácido y  $3.95 \times 10^{-6}$  para el ácido. En este caso se observa, también, que el depósito global es el más efectivo para intemperizar el tezontle, seguido por los depósitos ácido y no ácido.

Aunque el exponente de estas ecuaciones sea más pequeño que el caso del cambio de masa seca, en este caso se puede relacionar estequiométricamente el deterioro del basalto rojo con la lluvia. Así, la ecuación que mejor representaría el deterioro del tezontle utilizado en el sitio de estudio sería la del depósito global, presentada como modificación de la ecuación 5.5a:

$$\Delta m_{\text{tezontle}} = V_{\text{lluvia}} \cdot 2136.92 \cdot 1.14 \times 10^{-6} = 0.00244 \cdot V_{\text{lluvia}} \quad \text{Ecuación 5.5b}$$

Donde  $\Delta m_{\text{tezontle}}$  está en g,  $V_{\text{lluvia}}$  en L y la fracción de lluvia efectiva es adimensional.



Tabla 5.11 Factor de corrección para cada probeta						
Tipo de depósito	Probeta	$\Delta m_{\text{experimental}}$ (g)	$\Delta m_{\text{experimental}}$ (mol)	$\Delta m_{\text{experimental}} / \Delta m_{\text{esperado}}$ (mol/mol)	Diferencia (% mol)	
Global	G1	0.0782	0.0006	1.50E-06	31.5%	
	G2	0.0605	0.0005	1.16E-06	11.4%	
	G3	0.0365	0.0003	7.00E-07	-46.8%	
	G4	0.0462	0.0004	8.86E-07	-16.0%	
	G5	0.0447	0.0004	8.57E-07	-19.9%	
	G6	0.0891	0.0007	1.71E-06	39.9%	
No Ácido	N1	0.0068	0.0001	1.67E-07	-141.2%	
	N2	0.0291	0.0002	7.13E-07	43.6%	
	N3	0.0172	0.0001	4.21E-07	4.7%	
	N4	0.0202	0.0002	4.95E-07	18.8%	
	N5	0.0176	0.0001	4.31E-07	6.8%	
	N6	0.0481	0.0004	1.18E-06	65.9%	
Ácido	A1	0.0462	0.0004	4.08E-06	8.4%	
	A2	0.0485	0.0004	4.28E-06	12.8%	
	A3	0.0301	0.0002	2.66E-06	-40.5%	
	A4	0.0449	0.0004	3.96E-06	5.8%	
	A5	0.0356	0.0003	3.14E-06	-18.8%	
	A6	0.0631	0.0005	5.57E-06	33.0%	
El $\Delta m_{\text{esperado}}$ de basalto por tipo de depósito fue: 417.09 (global), 326.5 (no ácido), 90.6 (ácido).						
La fracción efectiva de lluvia promedio obtenido fue: 0.0536 (depósito global), 0.0164 (no ácido), 0.0423 (ácido)						

### 5.3 Resultados intemperismo *in situ*

En la figura 5.10 se observan los resultados de intemperismo *in situ*. La diferencia en masa no es lo suficientemente significativa como para atribuirse al deterioro, y puede deberse a la diferencia de humedad ambiental. Se recomienda continuar con el monitoreo para obtener diferencias significativas que permitan comparar el deterioro. Una de las tipologías principales de deterioro en el sitio de estudio es el biodeterioro, que para basalto y rocas volcánicas en general se ha estudiado mucho (como en Navarre-Sitchler, 2015).

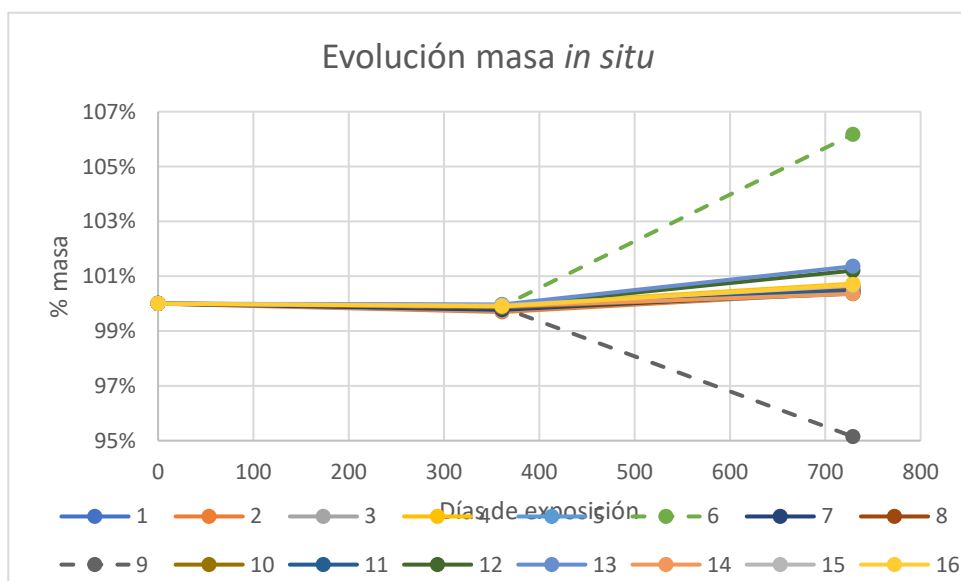


Figura 5.10. Cambio de masa húmeda para probetas expuestas *in situ*.

De los datos obtenidos, se observa que solo dos probetas tuvieron un comportamiento distinto: en una de ellas, la masa aumentó, mientras que en otra disminuyó. Se evaluó la función de daño obtenida para el cambio masa húmeda debido al depósito global (tabla 5.8) y se comparó con los resultados de cambio de masa *in situ*. Para calcularlo, se multiplicó el promedio de lluvia anual (L/año) para sustituir la variable de lluvia (en Litros) por tiempo

(en años). Se utilizó esta función y no la obtenida para masa seca porque las probetas se pesan a las condiciones ambientales del sitio. La diferencia entre los resultados de %m obtenidos para el tezontle son, en promedio, de 1.4% para la exposición de 361 días y 1.03% para la exposición durante 729 días. Los resultados se presentan en la tabla 5.12.

A pesar de que existe un biofilm, su presencia no afecta de manera importante los resultados obtenidos por intemperismo acelerado, lo que implica que la función de daño es útil para usarse en los sitios de estudio construidos con tezontle.

Tabla 5.12 Comparación resultados de función de daño por intemperismo acelerado y resultados <i>in situ</i>				
Tiempo de exposición	361 días		729 días	
	Probeta	%m <sub>0</sub>	Diferencia	%m <sub>0</sub>
1	0.9985	1.40%	1.0063	1.07%
2	0.9969	1.56%	1.0041	0.85%
3	0.9974	1.51%	1.0059	1.03%
4	0.9995	1.30%	1.0073	1.16%
5	0.9983	1.42%	1.0036	0.80%
6	0.9991	1.34%	1.0617	6.23%
7	0.9977	1.48%	1.0042	0.86%
8	0.9987	1.38%	1.0056	1.00%
9	0.9985	1.40%	0.9515	-4.63%
10	0.9986	1.39%	1.0037	0.81%
11	0.9993	1.31%	1.0047	0.91%
12	0.9991	1.34%	1.0120	1.63%
13	0.9997	1.28%	1.0136	1.78%
14	0.9990	1.35%	1.0036	0.80%
15	0.9994	1.31%	1.0065	1.09%
16	0.9990	1.35%	1.0069	1.13%

Al evaluar la función de daño obtenida, se esperaba una masa del 101.25% a los 361 días, y de 99.55% a los 729 días.

## 5.4 Mecanismos principales de deterioro

En la sección 5.2 *Resultados de intemperismo acelerado* se observan los resultados y su discusión. Sin embargo, aunque se sugieren los principales mecanismos de deterioro, no se concluye cuál de ellos es el más importante.

Sin embargo, los resultados sugieren que existen tres distintos mecanismos ocurriendo simultáneamente que participan en el deterioro del tezontle, una vez que la lluvia entra en contacto con el material y la solución penetra en el material a través de la red de poros:

- Inicia el mecanismo de recristalización de sales.
  - Los iones presentes en la solución pueden precipitar, especialmente aquellas que tienen solubilidad baja. Estos compuestos se quedan acumulados dentro de los poros del material, debido a que el agua terminó de escurrir por la roca o se evaporó del mismo.
  - Cuando la irrigación vuelve a ocurrir, estos compuestos se re disuelven, pero debido a que la solución tenía otros iones disueltos y al efecto de ion común, vuelven a precipitarse, esta vez formando cristales más grandes. Estas sales pueden producir un deterioro mecánico en el material después de repetir este proceso cíclicamente.
- Al estar expuesto a una solución, la roca está expuesta al intercambio catiónico debido también a las arcillas, que influye marginalmente en el cambio de masa. El intercambio catiónico desencadena la expansión de arcillas (Chen *et al*, 2022).
  - Es posible que la solución produjera el lavado de arcillas que, son transportadas a través de la roca (lo que se sugiere debido a la cantidad de compuestos insolubles encontrados en los filtros previos al análisis químico). Debido a que estos minerales se hinchan en presencia de agua, tanto absorbida como adsorbida, pudiendo obstruir algunos poros y produciendo una

disminución de la porosidad abierta. Como las arcillas hacen parte de su estructura el agua, con enlaces fuertes y débiles, también disminuye la capacidad de absorción de agua.

- Algunos compuestos de la roca se disuelven.

Para identificar el principal de los mecanismos de deterioro, se utilizó la ecuación 5.3, porque relaciona la transformación del basalto en soluciones y se cuenta con los datos de concentración en solución de algunos de los iones de la ecuación ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  y  $\text{HCO}_3^-$ ). Aunque suele hacerse énfasis en los aniones como causantes del deterioro, ya sea porque se trata de compuestos que pueden lixiviar el material o recristalizar dentro del mismo, Graue *et al* (2013) demostró la importancia que tiene el  $\text{Ca}^{2+}$  para la formación de la costra de deterioro, porque, aunque la disponibilidad de sulfato es relativamente alta (por el depósito húmedo/seco), su formación sería imposible si no fuera porque el catión  $\text{Ca}^{2+}$  también está disponible. Aunque en esa investigación mencionan que algunas fuentes de ion calcio son los materiales ricos en él (como morteros o cemento), es pertinente incluir como fuente importante el depósito atmosférico húmedo, pues su concentración es, en promedio, de alrededor de 76  $\mu\text{eq/L}$  de lluvia.

Por lo tanto, se compararon las concentraciones de  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{HCO}_3^-$  que se deberían haber obtenido a partir de la reacción estequiométrica (ecuación 5.3). El  $\text{Mg}^{2+}$  no se comparó debido a que su concentración es considerablemente más baja que la del  $\text{Ca}^{2+}$ . Para poder comparar los valores, primero se calculó la masa de calcio disuelta y se presenta en la tabla 5.13: se sabe que de la masa molar del basalto (125 g/mol; Navarre-Sitchler, 2007), el calcio representa el 9.62% en masa, y debido a la falta de otros datos, se asumió que todo el calcio se debe a la disolución del basalto ( $\text{Ca}_{\text{disuelto}}$ ). Una vez obtenida, se dividió entre el volumen irrigado para cada tipo de depósito (24.4 L para depósito global, 19.1 L para no ácido y 5.3 L para ácido) para conocer la composición promedio esperada ( $[\text{Ca}^{2+}]_{\text{teórica}}$ ). Este valor se

comparó con la concentración de calcio promedio experimental obtenido de todas las probetas del grupo ( $[Ca^{2+}]_{exp}$ ). Después se calculó su diferencia, restando el valor experimental al teórico ( $\Delta Ca^{2+} = [Ca^{2+}]_{exp} - [Ca^{2+}]_{teórica}$ ) y se convirtió a mol.

Tipo de depósito	Ca disuelto (mg)	$[Ca^{2+}]_{teórica}$ (ppm)	$[Ca^{2+}]_{exp}$ (ppm)	$\Delta Ca^{2+}$ (mg/L)	$\Delta Ca^{2+}$ (mol/L)
Global	5.6950	0.2334	0.4235	0.1901	0.0002
No Ácido	2.2286	0.1167	0.4040	0.2873	0.0003
Ácido	4.3033	0.8120	0.2463	-0.5657	-0.0006

Tipo de depósito	$[Ca^{2+}]_{exp} / [Ca^{2+}]_{teórica}$ (ppm)	$\Delta HCO_3^-$ experimental ( $\mu$ mol)	$\Delta HCO_3^-$ exp. (mol)	CO <sub>2</sub> disolución. (mol)	CO <sub>2</sub> disolución. / CO <sub>2</sub> exp. (mol)
Global	2.2364	0.3950	0.0004	0.0012	2.9977
No Ácido	5.0001	0.7964	0.0008	0.0005	0.5818
Ácido	0.3106	0.1322	0.0001	0.0009	6.7684

La relación  $[Ca^{2+}]_{exp} / [Ca^{2+}]_{teórica}$  se calculó para saber si la concentración de calcio en las muestras de lixiviado era más alta o baja que la esperada. Para los depósitos global y no ácido, se observa que la relación es mayor de uno, lo que significa que, además del mineral disuelto, existen otras fuentes de calcio dentro del basalto rojo, probablemente las arcillas que intercambian cationes con la solución. Esto se ve reforzado por la esporádica disminución en la concentración de algunos iones, como amonio, potasio y magnesio (tabla 5.10).

Por otro lado, la tabla 5.10 también compara la diferencia promedio de concentración de  $HCO_3^-$  entre muestras de disolución y los blancos ( $\Delta HCO_3^-$  experimental). Para calcular el CO<sub>2</sub> consumido por la reacción de deterioro (CO<sub>2</sub> disolución.), se consideró que el basalto rojo no tiene bicarbonato en su red de poros, y se calculó estequiométricamente (2.5 mol de CO<sub>2</sub> por cada mol de calcio disuelto). La estequiometría del bicarbonato/ CO<sub>2</sub> es 1:1, por lo que se dividió el CO<sub>2</sub> disolución./ CO<sub>2</sub> exp.. Los resultados permitieron corroborar la importancia del

sistema ácido carbónico/bicarbonato/carbonato, pues mostraron que se consume más dióxido de carbono que el teórico, porque a los pH de las soluciones, el ácido carbónico libera CO<sub>2</sub> a la atmósfera.

En general, aunque el modelo propuesto por Navarre-Sitchler (2007) subestima el deterioro causado, funciona bien para el caso del tezontle. Además, confirma que el deterioro del basalto, pese a suceder simultáneamente a procesos físicos (como la expansión de arcillas), puede ser modelado como un proceso químico casi exclusivamente: la disolución del material.

## 5.5 Medidas de prevención, minimización y control

- Evitar la presencia de fuentes de emisión, especialmente de los contaminantes de importancia. Esto incluye la emisión de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), especialmente, por lo que sería ideal reducir la circulación en las inmediaciones del museo y sitio arqueológico, especialmente en la calle Justo Sierra, porque la división que existe es una reja que de ningún modo impide el transporte de los contaminantes emitidos por las fuentes móviles. Esto además incentivaría el uso de medios de transporte alternativos, lo que puede facilitar la apropiación por la sociedad del inmueble e incentivar la economía local.
- La implementación de medidas para las obras llevadas a cabo por la industria de la construcción. Aunque existen medidas para la industria de la construcción, no existe reglamentación acerca de la emisión de contaminantes, especialmente partículas, en los sitios donde se están llevando a cabo obras ya sea de construcción, remodelación o reparación de un inmueble, lo que puede terminar impactando directamente en el sitio de estudio porque provoca la neutralización de la lluvia. Esto, aunque desde el punto de vista químico puede parecer positivo, en realidad tiene como consecuencia que la

salinidad del depósito atmosférico húmedo sea mayor, facilitando la recristalización de sales dentro del material y el crecimiento microbiológico.

- Las medidas de control de emisiones en fuentes viento arriba, especialmente para  $\text{SO}_2$ , como el corredor industrial Tula-Vito-Apasco, y especialmente la termoeléctrica “Francisco Pérez Ríos” y la refinería “Miguel Hidalgo”. Aunque este gas tiene un tiempo de vida medio menor al que les toma a las parcelas de aire ser transportadas desde el lugar de la emisión hasta el sitio de estudio, es precursor del ion principal en el depósito ácido, el  $\text{SO}_4^{2-}$ , presente en la atmósfera tanto como partículas suspendidas como en aerosoles, y que finalmente es lavado por el depósito atmosférico húmedo, acidificándolo y aumentando el daño que el depósito atmosférico tendrá sobre la conservación del tezontle.
- La continuidad del sistema de monitoreo atmosférico de la Ciudad de México, especialmente las redes: automática de monitoreo atmosférico (RAMA), red de depósito atmosférico (REDDA) y red manual (REDMA), para conocer las condiciones a las que ha sido expuesto el material históricamente.
- El estudio de mecanismos de deterioro que pueden ser importantes para el material, como el termoclastismo, debido a que la cantidad de días a los que el material está expuesto a la radiación solar es muy alta, así como la medición de ese parámetro.



## 6. Resultados y discusión: piedra *múcar* de San Juan de Ulúa

La *múcar* o *múcara* es una caliza que se forma a partir del exoesqueleto de los corales madreporicos, cuyas especies fueron identificadas por Carricar-Ganivet (1998), y fue caracterizada por Zamudio-Zamudio *et al* (2003). Debido a su abundancia, fue muy utilizada en toda la ciudad de Veracruz (incluido el puerto), especialmente durante la Colonia. Por lo tanto, es un material de construcción de patrimonio histórico importante. Algunos de los sitios importantes de Veracruz son.

El Museo Fuerte de San Juan de Ulúa está localizada en el puerto de Veracruz, en el estado de Veracruz de Ignacio de la Llave, México. En la figura 6.1 se puede observar una fotografía y su ubicación (19° 12' 33.732" N y 96° 07' 52.932" W). Este lugar se llama así porque el islote fue “descubierto” por Juan de Grijalva en el día de San Juan (24 de junio). Este islote era el lugar de adoración por los moradores de Culúa al dios Tezcatlipoca, por lo que, al unir el día del descubrimiento con el nombre del poblado, se castellanizó como San Juan de Ulúa (INAH, 2020b).

La construcción del fuerte se inició en 1535, con el fin de consolidar militar y socialmente el puerto de Veracruz, y posteriormente se transformó en un sistema defensivo permanente con cuatro baluartes. El fuerte de San Juan de Ulúa fue el último reducto español en ser liberado después de la Independencia, y funcionó como prisión hasta 1914, cuando fue designado como residencia presidencial en el mandato de Venustiano Carranza (INAH, 2020b). Cabe mencionar que sufrió muchas modificaciones desde mediados del siglo XVII hasta el siglo XX.

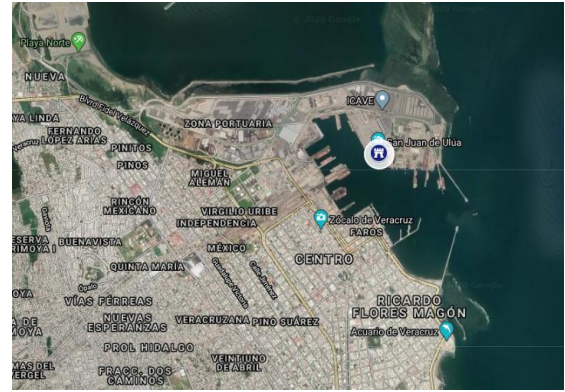


Figura 6.1 Izquierda: Vista de la Fortaleza de San Juan de Ulúa. Fuente: <https://www.bestday.com.mx/Editorial/Fuerte-de-San-Juan-de-Ulua/> Derecha: Ubicación de la fortaleza.

El puerto de Veracruz tiene una larga historia, que comenzó con su fundación en 1519 por Hernán Cortés (Pérez-Montfort, 2004). Desde esa época su importancia como punto de embarque de personas y mercancías era importante, y dicha importancia no ha decaído en sus cinco siglos de historia, además de haber sido escenario de muchos eventos importantes en la historia del estado mexicano. En el 2016 (último anuario estadístico del transporte marino publicado, con datos no solo preliminares; Coordinación General de Puertos y Marina Mercante, 2018) fue el tercero en cantidad de exportaciones e importaciones, pues a través de él se transportaron (tanto en importación como exportación) 22 066 922 toneladas, entre los que se encuentran más del 50% de los cereales y 60% de los vehículos que se importan o exportan (PMDP, 2017) Además, el puerto de Veracruz está en un proceso de ampliación desde 2013, cuya etapa actual está descrita en PMDP (2017) con el fin de cuadruplicar su capacidad de carga comercial de 23 a 95 millones de toneladas, convirtiéndolo en el puerto más importante de México, con lo que se espera que aumente el arribo de buques de marina mercante que, como consecuencia, pueden tener un efecto

negativo en la calidad del aire del puerto de Veracruz, especialmente porque el puerto está localizado viento arriba de la ciudad (figura 6.2). Con el fin de minimizar este tipo de efectos no solo en la población, sino en el medio ambiente en general, APIVER (la empresa paraestatal Administración Portuaria Integral de Veracruz) planeó desde un inicio que, con la ampliación del puerto, este pudiera certificarse como Puerto Verde (es decir, que su operación cause el mínimo daño posible en su entorno).

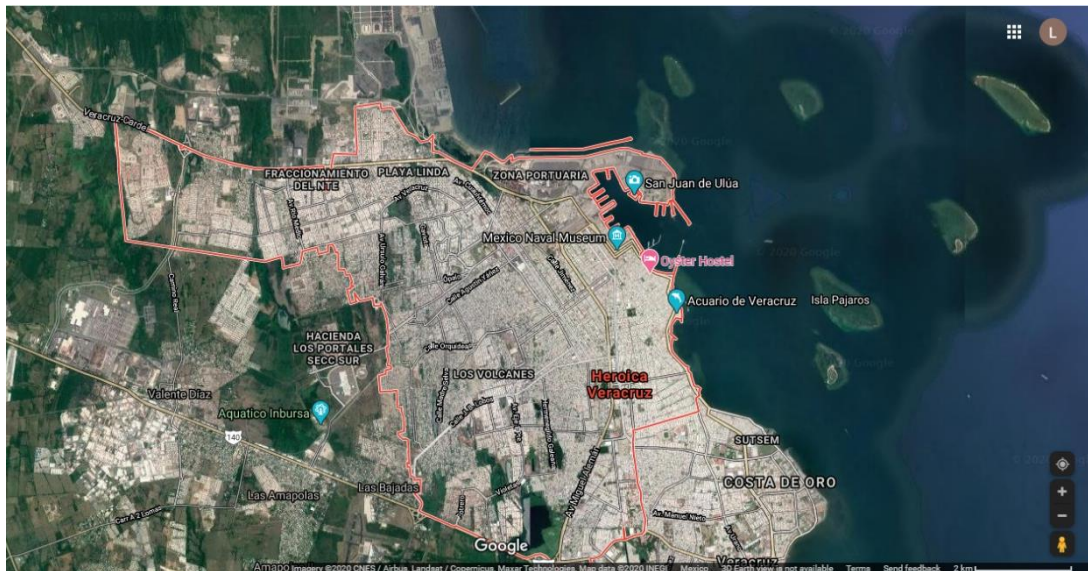


Figura 6.2 Mapa de la ubicación del recinto portuario, las áreas de ampliación y la ciudad de Veracruz. Fuente: Google Maps.

## 6.1 Condiciones meteorológicas, de calidad del aire y depósito atmosférico.

El puerto de Veracruz presenta un clima tropical con invierno seco (Aw), es decir, que no se trata de un clima B (donde la precipitación media anual es inferior a la evapotranspiración potencial anual), el promedio de Temperatura del mes más frío es mayor o igual a 18°C, su

mes más seco no presenta precipitación mayor a 60 mm y es menor a 100-precipitación media anual entre 25 (Beck *et al*, 2018), con dos estaciones: el estiaje (de noviembre a mayo) y la húmeda (de junio a octubre).

El vector resultante del viento sopla en dirección Sureste (138°), aunque dependiendo la estación puede soplar más hacia el Sur. El vector de viento promedio tiene una velocidad baja (2 m/s), pero puede tener rachas de hasta 20 m/s. Las condiciones atmosféricas del recinto portuario de Veracruz son resumidas en la tabla 6.1.

No se encontraron datos de monitoreo de calidad del aire previos en el puerto de Veracruz para el periodo de estudio. Los únicos datos disponibles son los que obtuvo la estación ubicada en el recinto portuario como parte del programa para la certificación del puerto verde, operada por la SCA- ICAyCC -UNAM, por lo que los datos disponibles son a partir de 2017. Sin embargo, y debido a que la estación entró en operación antes de que se inaugurara la primera etapa de ampliación del puerto, es posible conocer las condiciones “de fondo” y poder comparar las condiciones de calidad del aire y compararlas con la actividad del puerto con información que APIVER posee.

Las condiciones de contaminación atmosférica en Veracruz por lo tanto son desconocidas previo al monitoreo automático; sin embargo, se ha observado que las operaciones de ampliación del puerto sí han tenido una influencia significativa en la calidad del aire de la ciudad. Además, como se mencionó previamente la fortaleza de San Juan de Ulúa está ubicada dentro del recinto portuario, por lo que el deterioro en la calidad del aire tendría un efecto prácticamente inmediato, especialmente porque el material es una roca carbonatada, con una porosidad relativamente alta. A partir de los datos obtenidos, y como se puede observar en la tabla 6.1, la concentración de SO<sub>2</sub> es baja.

Tabla 6.1 Condiciones atmosféricas del recinto portuario de Veracruz 2017-2018, estación APIVER.						
Año	T <sub>promedio</sub> (°C)	RH (%)	Velocidad promedio viento (m/s)	Dirección promedio viento (°)	Lluvia acumulada (mm)	Radiación promedio (W/m <sup>2</sup> )
2017	26.3	82.6	4.0	143.5	1630.0	200.7
2018	25.9	81.6	3.6	134.3	941.7	205.2
Promedio	26.1	82.1	3.8	138.8	1382.3	203.1
Año	SO <sub>2</sub> min (ppb)	SO <sub>2</sub> prom. (ppb)		SO <sub>2</sub> max (ppb)		
2017	0.0	0.8		16.1		
2018	0.0	0.7		32.5		
Promedio	0.0	0.8		24.3		

El mar es una fuente importante de Na<sup>+</sup> y Cl<sup>-</sup>, pero también puede considerarse una fuente importante de azufre porque el fitoplancton produce como parte de su fotosíntesis sulfuro de dimetilo (DMS, por sus siglas en inglés), en realidad su contribución al aire ambiente debido a que se produce en una gran superficie es del orden de ppt (Sosa-Echeverría *et al*, 2020). Otra fuente importante de SO<sub>2</sub> podría ser la combustión producida por los buques. De hecho, sobre este tema se ha trabajado mucho y se tienen factores de emisión no solo para el tipo de buque, sino para el combustible que usa y la actividad (es decir, si se encuentra en alta mar, puerto o fase maniobra). En el futuro podría ser importante, debido al aumento de tráfico marítimo en Veracruz, especialmente porque las obras están siendo llevadas al norte de la ciudad y el viento sopla predominantemente hacia el Sur, aunque por el momento esto no representa un problema grave de calidad del aire más que en algunos días específicos (figura 6.3). Por el contrario, las PM<sub>10</sub> son un problema, en gran medida provocado por las obras de ampliación del recinto portuario, especialmente por las obras de dragado, como fue discutido por Sosa-Echeverría *et al* (2020).

El depósito atmosférico húmedo muestreado en el sitio de estudio para el periodo de estudio (2016-2018) fue, en total de 921.5 mm de lluvia, de los cuales 553 correspondieron al depósito ácido y 368.5 al no ácido. En la evolución del depósito atmosférico húmedo (figura 6.4) no se

observa un cambio importante en la cantidad de lluvia ácida respecto a la lluvia no ácida. La mayor parte del volumen muestreado corresponde a depósito ácido, y el promedio anual es ligeramente superior respecto al volumen no ácido muestreado, y es especialmente importante mencionar que la mayor parte del volumen ácido muestreado corresponde a la temporada de lluvias (en estos meses, más del 60% del volumen muestreado corresponde al depósito ácido), lo que no es intuitivo: se esperaría que el lavado de la atmósfera fuera más alto en los meses en los que el volumen de lluvia es menor, concentrando los contaminantes. Sin embargo, este comportamiento puede deberse a que en este periodo existe una mayor actividad portuaria, o a que existe más transporte de fuentes externas en este periodo.

La concentración de iones en el depósito atmosférico sigue el orden (tabla 6.2, figura 6.5):  $[\text{Cl}^-] > [\text{Na}^+] > [\text{SO}_4^{2-}] > [\text{Ca}^{2+}] > [\text{Mg}^{2+}] > [\text{HCO}_3^-] > [\text{NH}_4^+] > [\text{NO}_3^-] > [\text{H}^+] > [\text{K}^+] > [\text{F}^-]$  y  $[\text{NO}_2^-]$ . Está principalmente compuesto de cloruro de sodio, además de concentraciones relativamente altas de sulfato, bicarbonato, magnesio y calcio. El mar es la fuente (además de  $\text{Na}^+$  y  $\text{Cl}^-$ ) de  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{HCO}_3^-$ , cuyas concentraciones son de 1.28, 0.41 y 0.10 % masa/masa respectivamente (Millero *et al*, 2008). El  $\text{SO}_4^{2-}$  es probablemente emitido durante la operación del puerto, por la quema de azufre contenido en el combustible de las embarcaciones. Además, las operaciones de dragado pueden contribuir en el depósito de  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{HCO}_3^-$ , pues la arena del puerto de Veracruz, debido a su origen geológico, es rica en areniscas de grano fino a medio con intercalaciones de lutitas, cuerpos aislados de conglomerados y estratos carbonatados (Rodríguez-Elizarrarás y Morales Barrera, 2010).

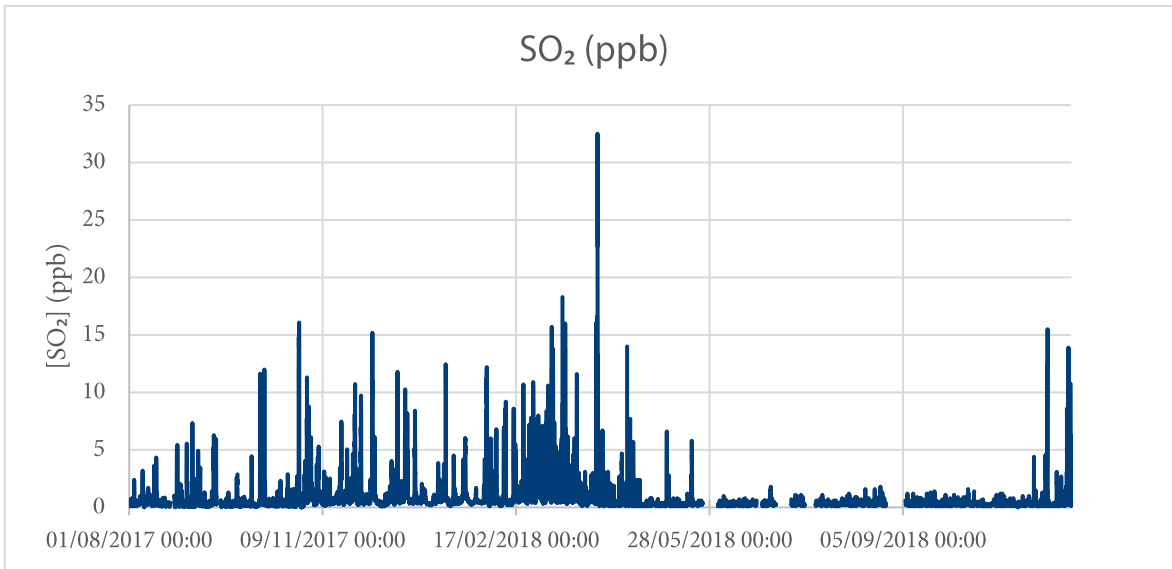


Figura 6.3 Medición de concentración de SO<sub>2</sub> en la estación APIVER. Se observa que no existen días en los que se rebase la NOM.

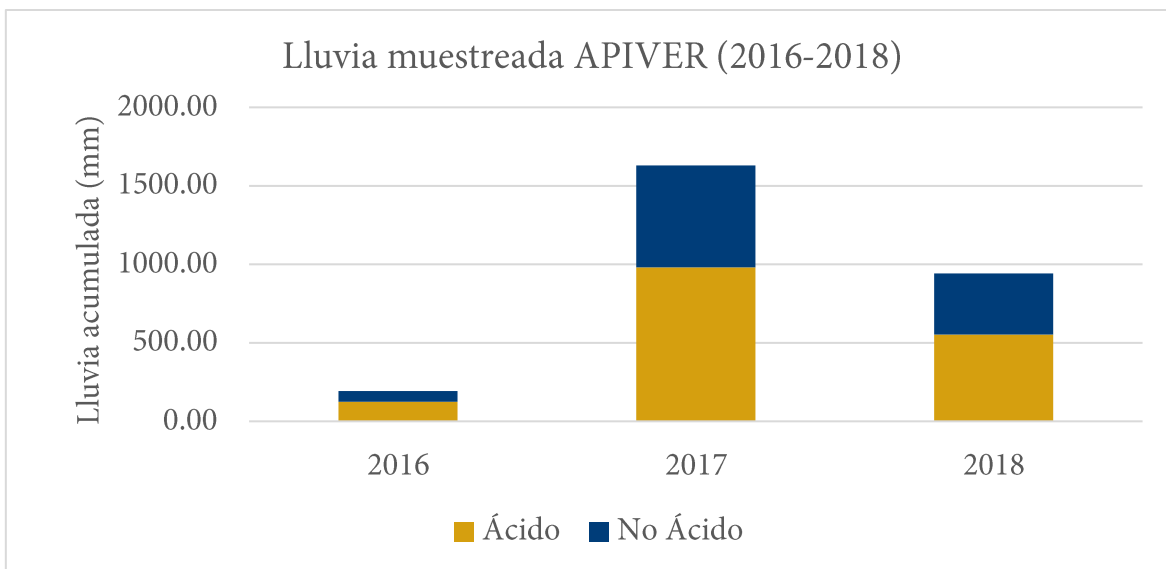
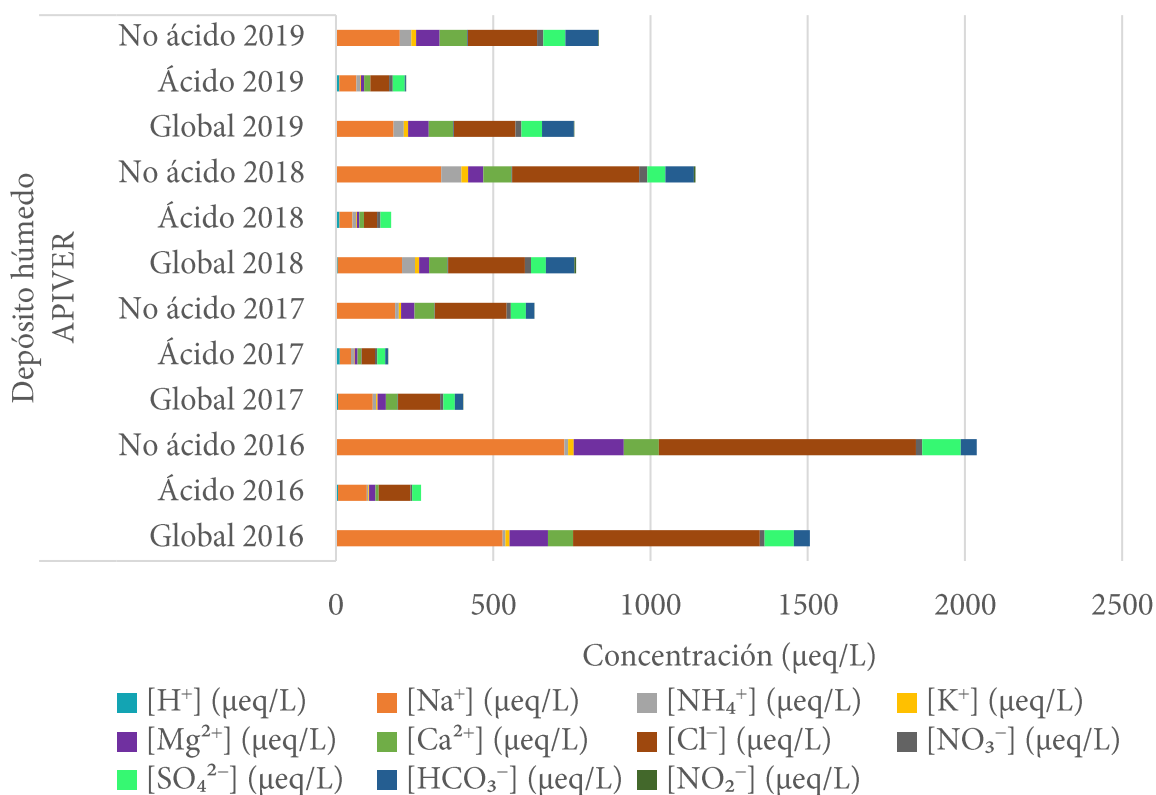


Figura 6.4 Evolución por tipo de depósito en la estación APIVER para el periodo 2016-2018. Los datos de 2016 corresponden al periodo de Octubre a Diciembre.

### Concentración promedio depósito húmedo APIVER



### 6.5 Composición química promedio para el depósito húmedo de la estación APIVER

Tabla 6.2 Concentración promedio de para la estación APIVER					
Depósito	Vol (mm)	[F <sup>-</sup> ]	[Cl <sup>-</sup> ]	[NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ]	[SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ]
Global	917.51	1.56	224.35	16.21	52.38
Ácido	473.00	0.95	47.32	9.14	30.91
No ácido	444.99	1.64	329.07	20.40	65.08
Depósito	[HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ]	[NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> ]	[H <sup>+</sup> ]	[Na <sup>+</sup> ]	[NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> ]
Global	77.03	2.91	4.54	194.08	30.06
Ácido	5.34	0.85	11.13	43.47	10.74
No ácido	78.53	3.13	0.68	282.55	39.95
Depósito	[K <sup>+</sup> ]	[Mg <sup>2+</sup> ]	[Ca <sup>2+</sup> ]	pH ponderado	[SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ] / [NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ]
Global	10.88	46.27	59.33	5.34	3.23
Ácido	2.19	9.32	13.93	4.95	3.38
No ácido	15.73	15.73	65.67	6.17	3.19
Todos los valores de concentración están en µeq/L					



La cantidad de  $\text{NH}_4^+$  puede atribuirse a las fuentes móviles (que en este caso incluyen tanto a las embarcaciones como a los vehículos automotores que circulan por el puerto, como vehículos de carga o particulares; Sosa *et al*, 2019). La relación  $\text{SO}_4^{2-}/\text{NO}_3^-$  (en equivalentes) es, en todos los casos, mayor a 3, por lo que la aportación del nitrato a la acidez es mínima. La composición de la solución utilizada para el intemperismo se muestra en la tabla 6.3.

Tabla 6.3 Composición química ponderada para la estación APIVER					
Depósito	Vol (mm)	[F <sup>-</sup> ]	[Cl <sup>-</sup> ]	[NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ]	[SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ]
Global	917.51	0.05	62.20	5.99	21.08
Ácido	472.53	0.02	30.75	5.69	20.68
No ácido	444.98	0.09	95.60	6.32	21.52
Depósito	[HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ]	[NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> ]	[H <sup>+</sup> ]	[Na <sup>+</sup> ]	[NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> ]
Global	7.03	0.04	5.96	54.95	4.93
Ácido	0.40	0.02	10.98	27.66	3.91
No ácido	14.07	0.06	0.62	83.93	6.01
Depósito	[K <sup>+</sup> ]	[Mg <sup>2+</sup> ]	[Ca <sup>2+</sup> ]	pH ponderado	[SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ] / [NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ]
Global	2.18	12.60	17.16	5.23	3.52
Ácido	1.29	5.80	8.00	4.96	3.64
No ácido	3.13	19.81	26.88	6.21	3.41
Todos los valores de concentración están en µeq/L					

El orden general de concentraciones es el siguiente:  $[\text{Cl}^-] > [\text{Na}^+] > [\text{SO}_4^{2-}] > [\text{Ca}^{2+}] > [\text{Mg}^{2+}] > [\text{NO}_3^-] > [\text{NH}_4^+] > [\text{K}^+] > [\text{F}^-] > [\text{NO}_2^-]$ , con  $[\text{H}^+]$  y  $[\text{HCO}_3^-]$  variable. En apariencia la concentración de precursores de lluvia ácida no es muy alta, pero el volumen de lluvia ácida es ligeramente superior al de lluvia no ácida. Los iones  $[\text{Cl}^-]$  y  $[\text{Na}^+]$  Son el principal en todos los casos, pero en el depósito ácido su fracción es mucho menor respecto a los otros tipos de depósito: es la tercera parte del depósito no ácido y la mitad del ponderado, lo que podría indicar que, en ellos, la proveniencia de los vientos es diferente. Los compuestos necesarios para recrear cada uno de los tipos de lluvia se muestran en la tabla 6.4

Tabla 6.4 Compuestos necesarios para lluvia artificial

<b>Global</b>		<b>Ácido</b>			<b>No Ácido</b>			
Volumen total colectado de lluvia (mm)	917.51	Volumen total colectado de lluvia (mm)	472.53	Volumen total colectado de lluvia (mm)	444.98			
Volumen anual promedio por probeta (L)	2.33	Volumen anual promedio por probeta (L)	1.20	Volumen anual promedio por probeta (L)	1.13			
Volumen Total (L)	140.00	Volumen Total (L)	72.00	Volumen Total (L)	68.00			
pH	5.2	pH	5.0	pH	6.2			
<b>Compuesto</b>	<b>Masa (g)</b>	<b>Volumen (mL)</b>	<b>Compuesto</b>	<b>Masa (g)</b>	<b>Volumen (mL)</b>	<b>Compuesto</b>	<b>Masa (g)</b>	<b>Volumen (mL)</b>
NaCl	0.450		NaCl	0.116		MgSO <sub>4</sub>	0.324	
MgSO <sub>4</sub>	0.201		CaSO <sub>4</sub>	0.157		CaCO <sub>3</sub>	0.192	
CaSO <sub>4</sub>	0.323		Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0.122		CaCl <sub>2</sub>	0.193	
CaCO <sub>3</sub>	0.197		KHCO <sub>3</sub>	0.003		NaCl	0.318	
CaCl <sub>2</sub>	0.051		KCl	0.005		NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	0.033	
KCl	0.023		NH <sub>4</sub> Cl	0.008		KNO <sub>3</sub>	0.002	
NH <sub>4</sub> Cl	0.026		MgCl <sub>2</sub>	0.002		KCl	0.014	
HNO <sub>3</sub>	0.053		H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.179	0.098	NaSO <sub>4</sub>	0.021	
			NH <sub>4</sub> OH	0.009	0.0001	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.008	0.0045

## 6.2 Resultados de intemperismo acelerado

Después del intemperismo acelerado, el deterioro en ninguno de los tres lotes fue evidente. Sin embargo, la masa cambió significativamente en todos ellos, lo que significa que el material es proclive al deterioro debido al depósito atmosférico húmedo, aunque las propiedades de absorción de agua no tuvieron cambios significativos, por lo que su uso no es recomendable para monitorear el deterioro en este material de construcción.

### 6.2.1 Propiedades de absorción de agua

Se esperaba que la porosidad abierta y la capacidad de absorción de agua aumentara para todos los casos después del intemperismo (Tuğrul, 2004). En la tabla 6.5 y la figura 6.6 se observan la masa húmeda y seca de las probetas, la CAA y la PA.

Los tres grupos simulados en la CIA presentaron una distribución estadística normal, según la prueba Shapiro-Wilk (Tabla 6.5). Se observa que, para todos los casos, las propiedades de absorción de agua se redujeron, comportamiento contrario a lo que se esperaba. Sin embargo, esta reducción no es en ningún caso estadísticamente significativa. Esta diferencia se debe probablemente a que todas las probetas tenían arena, compuesta principalmente por  $\text{SiO}_2$  (como la de Alvarado, zona cercana al sitio de estudio, Susunaga *et al*, 2020), es decir, minerales cuya solubilidad es baja, y que pudieron haber obstruido la red de poros del material. Además, debido al origen coralino de la roca y a que parece no estar litificada, algunos fragmentos del material pudieron penetrar en el material sin haber sido disueltos, debido a que la resistencia mecánica producida por la humedad se reduce considerablemente, facilitando la fractura (Beck *et al*, 2007).

Por lo tanto, para este material, las propiedades de absorción de agua no son buenas alternativas al cambio de masa para el monitoreo del deterioro.

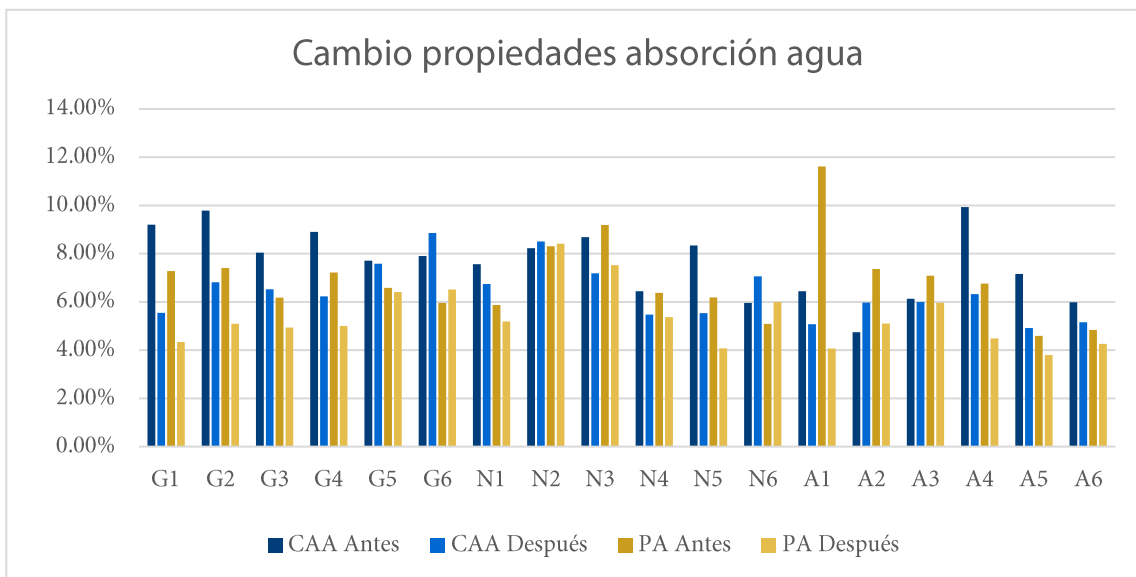


Figura 6.6. Cambio en propiedades de absorción de agua antes y después del intemperismo por tipo de depósito

Tabla 6.5 Pruebas estadísticas en propiedades de absorción de agua						
Porosidad abierta						
Prueba Shapiro Wilk				Prueba t pareada		
Depósito	W	p	Distribución	t	P	¿Dif. significativa?
Global	0.93311	0.6043	Normal	-2.5021	0.05435	No
No Ácido	0.97506	0.9246	Normal	-1.6293	0.1642	No
Ácido	0.99309	0.9954	Normal	-1.8363	0.1257	No
Capacidad de Absorción de Agua						
Prueba Shapiro Wilk				Prueba t pareada		
Depósito	W	p	Distribución	t	P	¿Dif. significativa?
Global	0.93714	0.6362	Normal	-2.2857	0.07103	No
No Ácido	0.93994	0.6587	Normal	-1.0898	0.3255	No
Ácido	0.9986	0.9999	Normal	-1.6912	0.1516	No

## 6.2.2 Cambio de masa

Se esperaba una pérdida de masa estadísticamente significativa en todos los casos, y eso fue observado.

### *Masa húmeda*

Con el fin de comparar el cambio de masa de las muestras húmedas, fue necesario normalizar los datos, utilizando para ello la masa inicial. Los resultados se muestran en la figura 6.7.

Se observa que, en todos los casos, la tendencia de la masa húmeda es cíclica, aunque en ningún caso, la humedad provocó que la masa fuera mayor a la inicial. Además, aunque al inicio de la prueba (año 2) la masa disminuyó, conforme avanzó la prueba, esa disminución comenzó a ser menos perceptible, y finalmente aumentó, aunque sin llegar a igualar la masa inicial. Esto probablemente sea debido a que, como se mencionó en la sección anterior, el material siguió disolviéndose (especialmente el  $\text{CaCO}_3$ ), aunque también fragmentos de este obstruyeron los poros, impidiendo el lavado de minerales arcillosos.

Como se mencionó en la sección anterior, la mayor pérdida de masa fue provocada debido al depósito global, seguido por los depósitos ácido y no ácido. Las ecuaciones obtenidas a partir de la correlación polinómica entre volumen irrigado y el porcentaje de masa inicial, son presentadas en el Anexo I. En ellas se puede observar que existe una relación directa entre el volumen de solución irrigada y la pérdida de masa: el que mayor pérdida provoca es el depósito global, seguido del ácido y finalmente, el no ácido, lo que significa que, más que el pH, el parámetro que más incide en el deterioro es el volumen del depósito atmosférico húmedo.

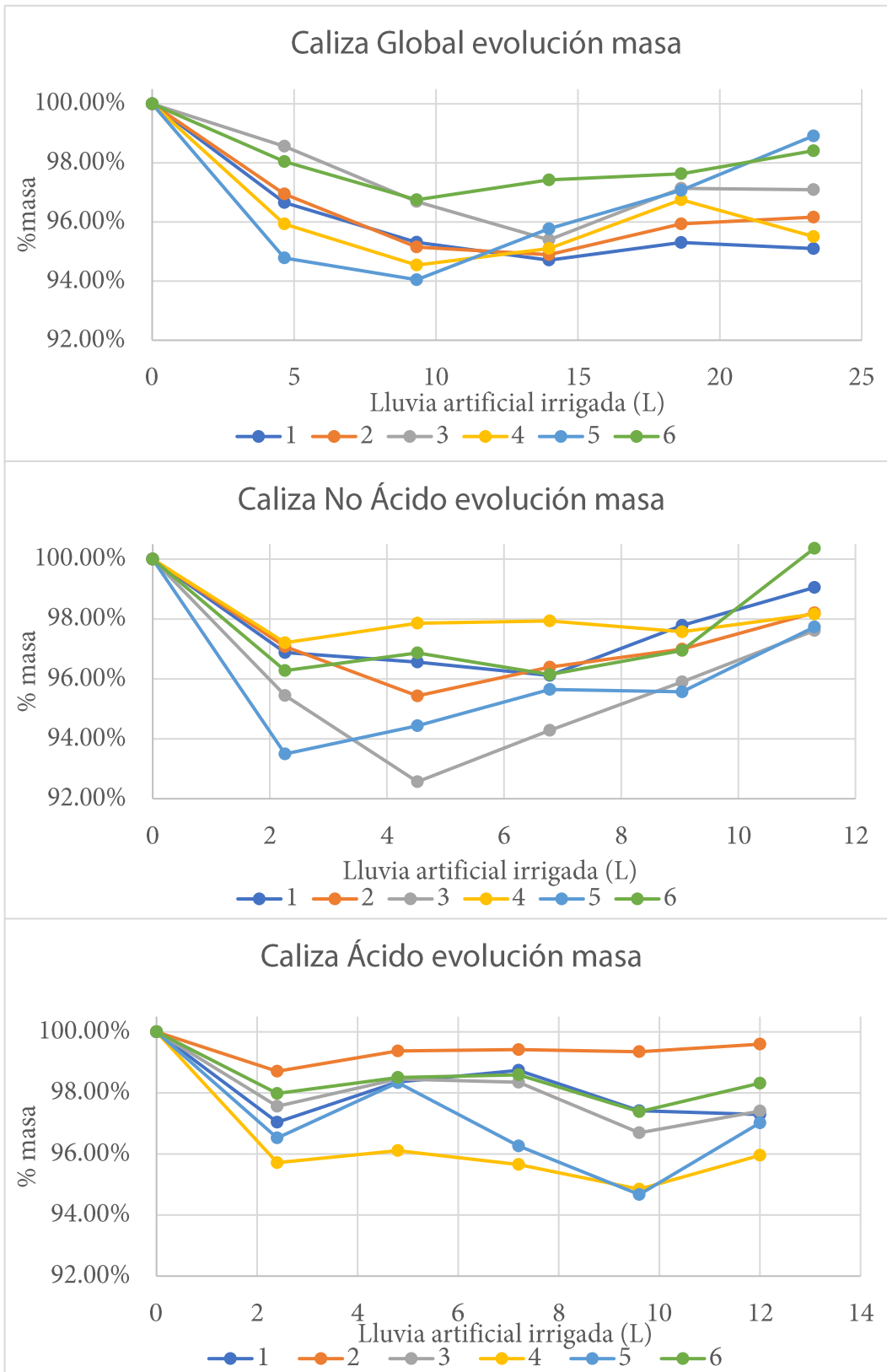
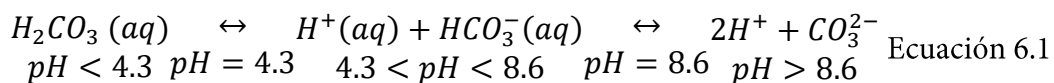


Figura 6.7. Evolución de masa húmeda durante el intemperismo acelerado por tipo de depósito. Cada punto equivale a dos años de exposición.

De cualquier forma, observando las ecuaciones obtenidas (Anexo I) se observa que, por litro, los depósitos ácido y no ácido son más peligrosos para el material que para el global. Esto probablemente se deba a los equilibrios que tiene el sistema de carbonatos (ecuación 6.1)



Aunque en todos los casos el depósito atmosférico está en el equilibrio entre ácido carbónico y el sistema hidronio/bicarbonato, entre más ácida sea la solución, más sencillo es que el ácido carbónico libere más dióxido de carbono a la atmósfera y, por lo tanto, la concentración de ácido carbónico aumente y más material se disuelva. En el caso del depósito no ácido, el equilibrio está más cerca del carbonato/bicarbonato, haciendo que la cantidad de material disuelto también aumente, pero en este caso formando carbonato e hidronio en lugar de ácido carbónico. Por lo tanto, un ambiente más neutro no necesariamente significa un menor impacto en el material de construcción. El sistema presentado en la ecuación 6.1 presenta por qué existe el efecto Karst: la disolución debida al pH “natural” de la lluvia, y en algunas funciones de daño (como Lipfert, 1989) se considera el principal responsable del deterioro.

### ***Masa seca***

El resultado esperado para las mediciones de masa seca era una disminución significativa, debido principalmente a la disolución del material, como se ha reportado en la literatura (por ejemplo, Bonazza *et al*, 2009a, Sabbioni *et al*, 2012, Roussel *et al*, 2021). Sin embargo, tales resultados son presentados como pérdida de masa y no recesión superficial, debido a la alta porosidad del material en la figura 6.8.

En la tabla 6.6 se muestran los resultados estadísticos por tipo de depósito. En todos los casos, hay una pérdida de masa significativa.

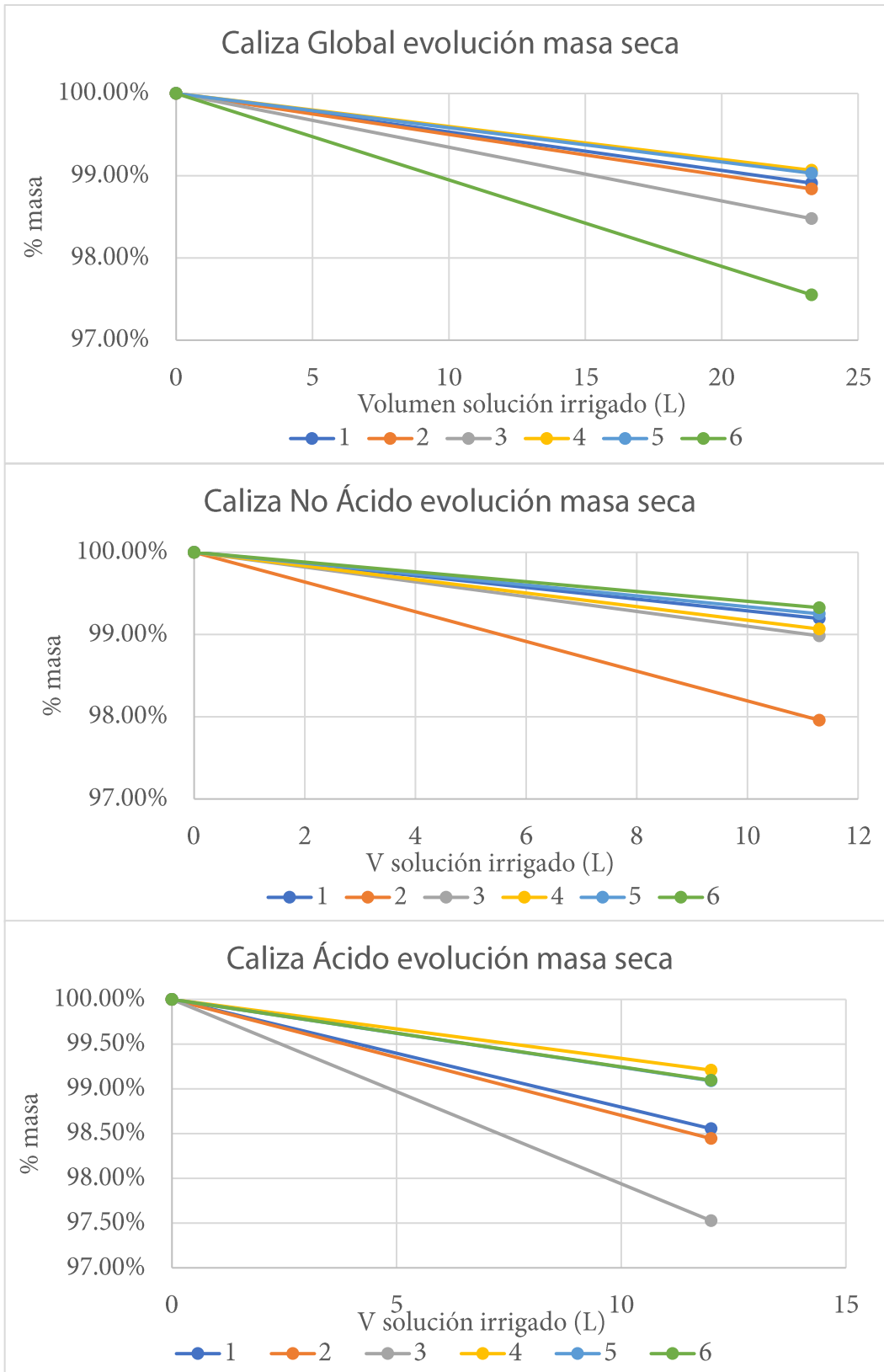


Figura 6.8. Evolución de masa seca antes y después del intemperismo acelerado por tipo de depósito. Cada punto equivale a dos años de exposición.



Prueba Shapiro Wilk				Prueba t pareada		
Depósito	W	p	Distribución	t	p	¿Dif. significativa?
Global	0.91994	0.5050	Normal	-6.9910	0.0009	Sí
No Ácido	0.90737	0.4193	Normal	-4.0123	0.0102	Sí
Ácido	0.95616	0.7897	Normal	-9.6010	0.0002	Sí

El comportamiento del deterioro fue ajustado a la ecuación de una recta para comparar con publicaciones previas (como Bonazza *et al*, 2009, Delalieux, 2002). Se relacionó la pérdida de material con el volumen de solución irrigado para cada probeta (Anexo I). Todas las ecuaciones tienen una pendiente de aproximadamente el mismo orden de magnitud. Para obtener una sola ecuación que sirva como representativa del cambio de masa tanto húmeda como seca, provocado por tipo depósito atmosférico húmedo, los coeficientes de las seis ecuaciones obtenidas fueron promediados y se obtuvieron las funciones presentadas en la tabla 6.7.

Depósito	Masa	Función de daño obtenida
Ácido	Seca	$\%m_0 = 1 - 0.00112V$
	Húmeda	$\%m_0 = 1 - 0.0000042V^5 + 0.00015V^4 - 0.0023V^3 + 0.014V^2 - 0.035V$
No Ácido	Seca	$\%m_0 = 1 - 0.00092V$
	Húmeda	$\%m_0 = 1 - 0.0000025V^5 + 0.000067V^4 - 0.00092V^3 + 0.0081V^2 - 0.032V$
Global	Seca	$\%m_0 = 1 - 0.00058V$
	Húmeda	$\%m_0 = 1 - 0.00000009V^5 + 0.000001V^4 - 0.000035V^3 + 0.00055V^2 - 0.0091V$

Los coeficientes de depósito ácido son prácticamente el doble respecto a la del depósito global. El depósito no ácido provoca mayor deterioro que el depósito global, por lo que el mínimo de deterioro debe estar en el rango de 5.2-6.2, y que, aunque el cambio de 0.2 unidades de pH no aparentan ser una diferencia grande, se produce un cambio muy significativo en la pérdida de material. Esto implica que es equivocado separar el efecto del depósito ácido y no ácido: su suma sobre cuantifica el daño que se aprecia en el lote de depósito global.

### 6.2.3 Cromatografía Iónica

El hecho de que la masa seca haya disminuido significativamente implica que existe un deterioro químico del material, probablemente disolución. Además, los resultados de propiedades de absorción de agua sugieren que el deterioro produce una disminución de la porosidad, por lo que hay un mecanismo físico que influye en el deterioro.

Los resultados del análisis de varianza de dos factores de Friedman con la corrección de Bonferroni se presentan en la tabla 6.8. De los lotes de lluvia artificial preparada, todos los del depósito global, y solo uno de los del no ácido tiene diferencias significativas con la composición objetivo. El depósito ácido presentó diferencias significativas en 3 de los seis lotes; sin embargo, la cantidad total de iones en el depósito no cambió y la diferencia puede deberse a que reaccionó en el concentrado. Las concentraciones globales de iones aumentaron en la mayoría de los casos: 54 de 102 muestras de lixiviado tuvieron una concentración diferente de la solución irrigada, y la concentración de casi todos los iones aumentó. Respecto al tipo de depósito que mayores diferencias presentó, fue el depósito global, seguido de los depósitos ácido y no ácido.

Los resultados detallados en los cambios de composición química se presentan en la tabla 6.9. En todos los casos, aumentó considerablemente la concentración de  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{HCO}_3^-$ , lo que significa que el principal mecanismo de deterioro es la disolución del carbonato de calcio que

forma iones bicarbonato y calcio. Además, se observa un comportamiento cíclico en las concentraciones de  $\text{Na}^+$  y  $\text{Cl}^-$ , lo que significa que el cloruro de sodio (cuya concentración en el aire ambiente es aún más alto debido a los aerosoles marinos) puede formar eflorescencias en el material, aunque en cuanto el depósito húmedo pase a través del material, se pueden lavar. También es importante mencionar que el material contenía una concentración baja, de iones  $\text{K}^+$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  y  $\text{NO}_3^-$  que fueron disueltos conforme avanzó la prueba., lo que significa que el material no tiene sulfatos ni nitratos dentro de su microestructura y probablemente se trata de sales recristalizadas dentro del material debido a su cercanía al mar.

Finalmente, la concentración de  $\text{Ca}^{2+}$  no fue continuo, lo que significa que la cinética de reacción de disolución es variable, implicando que existen equilibrios dentro del material, como la recristalización de carbonato de calcio, que hacen que la velocidad de deterioro probablemente tenga un comportamiento logarítmico.

Tabla 6.8 Diferencias significativas de blanco con el objetivo y lixiviado con el blanco.							
Años simulados	Blanco	G1	G2	G3	G4	G5	G6
0	N	A	A	A	A	A	A
2	N	N	A	N	A	A	A
4	N	A	N	A	N	N	N
6	N	N	N	N	N	N	N
8	N	A	N	N	A	A	A
10	N	A	A	N	A	A	A
Años simulados	Blancos	N1	N2	N3	N4	N5	N6
0	N	A	A	A	A	A	N
2	N	N	A	A	N	N	A
4	N	N	N	N	N	N	N
6	A	N	N	A	A	N	N
8	N	A	A	A	N	A	A
10	N	N	N	A	N	A	N
Años simulados	Blancos	A1	A2	A3	A4	A5	A6
0	-	-	-	-	-	-	-
2	N	A	A	A	N	N	A
4	A	A	A	A	A	A	A
6	N	A	N	N	N	N	A
8	A	A	N	A	N	N	A
10	A	N	N	A	N	N	N
N significa "Hipótesis nula". A significa "Hipótesis Alternativa"							

Tabla 6.9 Tendencias de lixiviados al compararlos con los blancos.

Depósito	Años simulados	Hipótesis	Probetas	Tendencias
Global	0	Alternativa	G1, G2, G3, G4, G5, G6	Incremento considerable de Na <sup>+</sup> , Mg <sup>2+</sup> , Cl <sup>-</sup> . Aumento leve de K <sup>+</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> .
		Nula	-	-
	2	Alternativa	G2, G4, G5, G6	Incremento leve de Cl <sup>-</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ; disminución leve de NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
		Nula	G1, G3	Incremento leve de Na <sup>+</sup> ; disminución leve de Mg <sup>2+</sup>
	4	Alternativa	G1, G3	Incremento leve de Na <sup>+</sup> , K <sup>+</sup> , Cl <sup>-</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ; disminución leve de Mg <sup>2+</sup>
		Nula	G2, G4, G5, G6	Incremento leve de K <sup>+</sup> , Cl <sup>-</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> . Disminución leve de Na <sup>+</sup> , Mg <sup>2+</sup>
	6	Alternativa	-	-
		Nula	G1, G2, G3, G4, G5, G6	Incremento leve de K <sup>+</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> . Disminución leve de Na <sup>+</sup> , Mg <sup>2+</sup> , Cl <sup>-</sup>
	8	Alternativa	G1, G4, G5, G6	Incremento leve de Na <sup>+</sup> , K <sup>+</sup> , Cl <sup>-</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> . Disminución leve de Mg <sup>2+</sup>
		Nula	G2, G3	Disminución leve de Na <sup>+</sup> , Mg <sup>2+</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ; incremento leve de SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
	10	Alternativa	G1, G2, G4, G5, G6	Incremento leve de Na <sup>+</sup> , K <sup>+</sup> , NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> , Cl <sup>-</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
		Nula	G3	Disminución leve de Na <sup>+</sup> , Mg <sup>2+</sup> ; incremento leve de K <sup>+</sup> , NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> , Cl <sup>-</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>

Tabla 6.12 Tendencias de lixiviados al compararlos con los blancos (continuación)

Depósito	Años simulados	Hipótesis	Probetas	Tendencias
No Ácido	0	Alternativa	N1, N2, N3, N4, N5	Aumento medio de $\text{Cl}^-$ , aumento leve de $\text{Na}^+$ , $\text{NH}_4^+$ , $\text{K}^+$ , $\text{NO}_3^-$ , $\text{SO}_4^{2-}$
		Nula	N6	Aumento medio de $\text{Cl}^-$ , aumento leve de $\text{K}^+$ , $\text{SO}_4^{2-}$ ; disminución leve de $\text{Na}^+$ , $\text{Mg}^{2+}$
	2	Alternativa	N2, N3, N6	No hay tendencia clara
		Nula	N1, N4, N5	Disminución leve de $\text{Na}^+$ , $\text{NH}_4^+$ , $\text{NO}_3^-$
	4	Alternativa	-	-
		Nula	N1, N2, N3, N4, N5, N6	Disminución media de $\text{Na}^+$
	6	Alternativa	N3, N4	Aumento leve de $\text{Cl}^-$ , $\text{SO}_4^{2-}$
		Nula	N1, N2, N5, N6	Sin tendencia clara
	8	Alternativa	N1, N2, N3, N5, N6	Aumento leve de $\text{Na}^+$ , $\text{Cl}^-$ , $\text{SO}_4^{2-}$
		Nula	N4	Aumento medio de $\text{Cl}^-$ , leve de $\text{SO}_4^{2-}$ y disminución leve de $\text{Na}^+$
	10	Alternativa	N3, N5	Aumento leve de $\text{Na}^+$ , $\text{Cl}^-$ , $\text{SO}_4^{2-}$
		Nula	N1, N2, N4, N6	Aumento leve de $\text{Na}^+$ , $\text{Cl}^-$ ; disminución leve de $\text{NH}_4^+$

Tabla 6.12 Tendencias de lixiviados al compararlos con los blancos (continuación)

Depósito	Años simulados	Hipótesis	Probetas	Tendencia
Ácido	0	Alternativa	-	La muestra de blanco se perdió debido a que la botella se rompió después de filtrarse.
		Nula	-	
	2	Alternativa	A1, A2, A3, A6	Aumento leve de Na <sup>+</sup> ; disminución leve de Cl <sup>-</sup>
		Nula	A4, A5	Sin tendencia clara
	4	Alternativa	A1, A2, A3, A4, A5, A6	Aumento leve de Na <sup>+</sup> , Cl <sup>-</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
		Nula	-	-
	6	Alternativa	A1, A6	Sin tendencia clara
		Nula	A2, A3, A4, A5	Reducción leve de Cl <sup>-</sup>
	8	Alternativa	A1, A3, A6	Aumento leve de Na <sup>+</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
		Nula	A2, A4, A5	Reducción leve de Cl <sup>-</sup>
	10	Alternativa	A3	Sin tendencia clara
		Nula	A1, A2, A4, A5, A6	Aumento leve de Na <sup>+</sup> , Cl <sup>-</sup>

### 6.3 Resultados intemperismo *in situ*

En la figura 6.9 se observa el comportamiento de la masa de las probetas expuestas *in situ*. En general, las probetas tienden a perder masa, de manera uniforme. Sin embargo, una de ellas, entre la penúltima y la última medición aumentó su masa: esto puede deberse a un error de medición, o al hecho de que se está acumulando material al interior, porque no existe una evidencia observable macroscópicamente de recristalización de sales, aunque no es imposible debido a los resultados de intemperismo acelerado.

Es importante mencionar que estas probetas no muestran deterioro en una inspección visual. De hecho, no existe crecimiento microbiológico, probablemente porque el material que se intemperizó no está litificado aún, y la matriz del material no presenta un sustrato adecuado para su crecimiento.

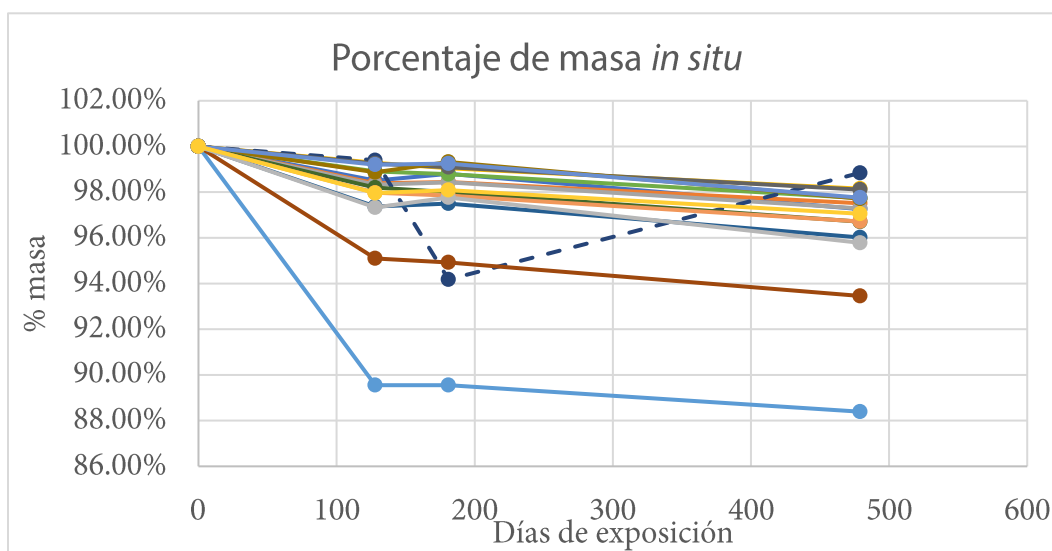


Figura 6.9. Evolución de masa húmeda durante el intemperismo *in situ*. Cada línea representa una probeta.



Se compararon los resultados de intemperismo *in situ* con los resultados obtenidos en las pruebas de intemperismo acelerado. Para ello, se utilizó la ecuación de depósito global para masa húmeda de la tabla 6.7. Para facilitar el cálculo, se utilizó el volumen promedio y se convirtió la ecuación en una ecuación que relaciona el tiempo de exposición con la pérdida de material. Entonces la ecuación se convirtió en la ecuación 6.2a.

$$\%m_0 = 1 - 0.000002V^5 + 0.00004V^4 - 0.00025V^3 + 0.003V^2 - 0.0212V \quad \text{Ecuación 6.2a}$$

El volumen de depósito utilizado fue, por probeta, de 23.3 L. Entonces, se multiplicó la ecuación por el volumen irrigado y se dividió entre 10, que fueron los años simulados y se convirtió en la ecuación 6.2b:

$$\%m_0 = 0.0000047A^5 + 0.000093A^4 - 0.00058A^3 + 0.007A^2 - 0.0494A \quad \text{Ecuación 6.2b}$$

Donde A significa el tiempo, en años, que estuvo la muestra expuesta. Los tiempos de exposición se evaluaron para el tiempo de exposición de las probetas y se compararon. Las comparaciones se muestran en la tabla 6.10.

En general, las ecuaciones pueden servir para tener una idea del comportamiento, aunque se debe ajustar la ecuación a las condiciones reales, porque en 14 de los 16 casos, el material perdió menos masa de la que se calculó, lo que significa que el modelo sobre cuantifica el deterioro, aunque esto puede deberse a que el volumen de lluvia es diferente del promedio para el periodo de trabajo. Por eso la importancia de utilizar el volumen de depósito en lugar del tiempo de exposición.

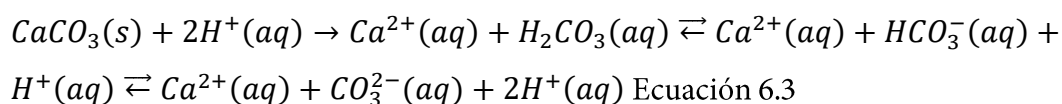
De cualquier manera, la función de daño obtenida es muy útil para conocer el comportamiento general del material, y estimar el daño que el material de construcción sufrirá.

Tabla 6.10. Comparación valores obtenidos <i>in situ</i> contra valores estimados a partir de ecuación de daño									
Días exposición	128 días			181 días			479 días		
Probeta	Campo	Calculado	Diferencia	Campo	Calculado	Diferencia	Campo	Calculado	Diferencia
1	18.4550	18.4250	0.0016	18.5100	18.3070	0.2030	18.2200	17.7262	0.4938
2	17.9200	17.9127	0.0004	17.9300	17.7979	0.1321	17.7600	17.2333	0.5267
3	18.9600	18.9649	-0.0003	18.9800	18.8434	0.1366	18.7600	18.2456	0.5144
4	18.9150	18.7374	0.0093	18.8700	18.6174	0.2526	18.7000	18.0268	0.6732
5	13.8700	15.2323	-0.0880	13.8700	15.1347	-1.2647	13.6900	14.6546	-0.9646
6	16.1100	16.0192	0.0056	16.0900	15.9166	0.1734	15.9200	15.4116	0.5084
7	17.0550	16.8757	0.0105	16.1600	16.7676	-0.6076	16.9600	16.2357	0.7243
8	13.6250	14.0909	-0.0325	13.6000	14.0007	-0.4007	13.3900	13.5565	-0.1665
9	15.2150	15.0767	0.0090	15.1900	14.9801	0.2099	15.0400	14.5049	0.5351
10	15.3800	15.2989	0.0052	15.4500	15.2009	0.2491	15.2000	14.7186	0.4814
11	15.0800	15.2313	-0.0098	15.1000	15.1337	-0.0337	14.8700	14.6537	0.2163
12	15.1500	15.1735	-0.0015	15.1200	15.0763	0.0437	14.9200	14.5981	0.3219
13	20.6200	20.4429	0.0085	20.6300	20.3119	0.3181	20.3200	19.6676	0.6524
14	15.5900	15.6499	-0.0038	15.5700	15.5497	0.0203	15.3900	15.0564	0.3336
15	12.2650	12.3935	-0.0102	12.3200	12.3141	0.0059	12.0700	11.9234	0.1466
16	15.1700	15.2306	-0.0039	15.1900	15.1330	0.0570	15.0300	14.6530	0.3770
Todos los valores obtenidos se reportan en gramos.									

## 6.4 Mecanismos principales de deterioro

A partir de los resultados presentados en la sección 6.2 se pueden caracterizar las principales variables de deterioro, así como identificar los mecanismos que lo producen; los resultados presentados en las tablas 6.5 y 6.10 permitieron comprobar que la variable principal de deterioro provocado por el depósito atmosférico húmedo es el volumen, y en segundo lugar la composición química cuando las composiciones químicas se clasifican por pH.

El mecanismo principal de deterioro es la disolución del compuesto principal ( $\text{CaCO}_3$ ) presente en la caliza, siguiendo la ecuación 6.3:



La disolución del carbonato de calcio como iones bicarbonato y calcio pudo provocar la cementación debido a la recristalización del carbonato de calcio cuando el agua de la solución dejó de fluir y se evaporó (Yang *et al*, 2020). Sin embargo, esta disminución también puede estar relacionada con la disminución del magnesio en las muestras respecto a la solución irrigada, donde el magnesio se acumula en el material, como átomo sustitucional del calcio en la red cristalina, lo que se conoce como dolomitización (Yang *et al*, 2020).

Sin embargo, generalmente la ecuación 6.3 ha sido presentada solamente como la disolución del calcio, y se ha centrado en las fuentes del ion hidronio que reacciona con el material de construcción, pero la discusión de la importancia de los equilibrios respecto a su potencial como variables para el monitoreo del deterioro no ha sido propuesto. Se sugiere, en el futuro, el estudio a profundidad de este equilibrio porque, aunque la cuantificación de la pérdida de material es posible, la comprensión detallada de posibles mecanismos específicos, como la posible transformación del carbonato de calcio en bicarbonato de calcio, la cementación que puede producir, la disminución de la solubilidad a mayor concentración de alguno de los iones o la recristalización de sales.

La acidificación del depósito húmedo es un problema en el puerto de Veracruz que afecta la conservación de los inmuebles construidos con *múcara*. Debido a la tasa  $\text{SO}_4^{2-}/\text{NO}_3^-$  es de alrededor de 4.9 (en equivalentes), el mayor problema se debe a las fuentes de dióxido de azufre que, como Kahl *et al* (2007) expresaron, se debe a la quema de combustibles ricos en azufre en el Golfo de México. Además, el puerto de Veracruz se encuentra en labores de ampliación, lo que significa un) aumento en el tráfico marítimo. A eso hay que añadirle el hecho de que los Estados Unidos Mexicanos no se han adherido al convenio MARPOL (International Convention for the Prevention of Pollution from Ships), lo que significa que las embarcaciones no tienen la obligación de utilizar combustibles con bajos contenidos de azufre en las costas mexicanas. El efecto que tienen estos problemas no solo en el puerto de Veracruz, sino también en todo el sureste mexicano, cuyo patrimonio inmueble está principalmente construido de caliza es grave. Además, en la figura 6.3 se observa que la concentración de  $\text{SO}_2$  no es alta, por lo que para poder estudiar de mejor manera el deterioro del patrimonio es importante conocer la composición química del contaminante secundario responsable de la concentración de  $\text{SO}_4^{2-}$  en el depósito atmosférico húmedo: las partículas suspendidas.

El papel de las partículas como responsable de deterioro ha sido mencionado, pero muy rara vez su estudio ha sido formal. Por ejemplo, en Graue *et al* (2013) se menciona que las partículas tienen un papel importante, y en Sabbioni *et al* (2012) se incluye una función de daño, pero en ambos casos se trata la concentración de las partículas como un indicativo de su daño, cuando es en realidad la composición química de las mismas las que determinan su efecto en el material. Incluso cuando se han hecho campañas (como en Ghedini *et al*, 2011) para evaluar a los contaminantes principales, no se hace especiación de la composición química. Apenas en algunos trabajos se menciona la importancia de la composición química (por ejemplo, Vidović, *et al*, 2022), pero el interés no ha llegado al punto de cuantificar ese daño.

Otro mecanismo que parecía ser importante es la recristalización de sales, especialmente halita. Esto debido a que las concentraciones de  $\text{Na}^+$  y  $\text{Cl}^-$  tienen un comportamiento cíclico en las muestras de disolución, aunque debido a la naturaleza del ensayo, no se observó que representara una amenaza comparable a la disolución del carbonato de calcio. Además, la literatura especializada menciona que, debido al tamaño y distribución de los poros, la recristalización de sales no representa una amenaza (Manohar, 2020).

La función de daño obtenida funciona bien respecto al intemperismo *in situ* porque la diferencia de masa porcentual se encuentra en todos los casos, en el orden de las unidades de por ciento en masa.

## 6.5 Medidas de prevención, minimización y control

El depósito atmosférico húmedo ácido es el más dañino para la caliza. Con el fin de disminuir su volumen, es crucial realizar acciones para disminuir la concentración de sus precursores.

Entre estas medidas, algunas pueden ser:

- Promover el uso de combustibles a nivel regional en el Golfo de México con menor contenido de azufre. En estudios previos (como Kahl *et al*, 2007) se demostró que las fuentes principales de deterioro para caliza provienen de otros países de la región, especialmente Cuba, debido a que utilizan combustibles con alto contenido de azufre.
- El puerto de Veracruz está siendo ampliado, pero el deterioro de la calidad del aire debido a esta ampliación fue abruptamente interrumpido. Es necesario monitorear la evolución de la calidad del aire y la composición química del depósito atmosférico si se desea estimar el deterioro que puede sufrir el patrimonio edificado. Estudios como los de Fuentes *et al* (2022) son importantes por la estimación de emisiones, pero no pueden sustituir en realidad la medición en el sitio de estudio.

- México no es parte aún del convenio MARPOL, paso necesario si se desea reducir las emisiones debido al tráfico marítimo, máxime que el puerto de Veracruz es el segundo en importancia por el volumen de mercancías transportadas.
- La medición de  $\text{HCO}_3^-$  en el depósito atmosférico y sus precursores son importantes porque es el ion que controla el pH de la lluvia. Sin duda, una de las fuentes principales es la arena, cuya composición tiene que ser rica tanto en carbonato de calcio como en dióxido de silicio.
- El estudio de la recristalización de sales en el material es crucial. Debido a la presencia de bicarbonatos y cloruros en el aire ambiente, la recristalización de sales puede ser un mecanismo de deterioro importante, especialmente en las áreas donde la humedad puede acumularse.
- Poco se ha hablado de una posible corrosión básica que, aunque es poco probable debida al depósito atmosférico húmedo, puede suceder localmente en distintas zonas del inmueble, especialmente en aquellas donde existe la presencia de carbonatos acumulados por medio del depósito seco y con una fuente de agua distinta al depósito húmedo, como aerosoles marinos, agua que entra por capilaridad al material o por una fuente antropogénica de agua potable (como los procesos de limpieza). De cualquier forma, este fenómeno tendría que ser estudiado a más profundidad.

# 7. Resultados y discusión: mortero de cemento de Ciudad Universitaria de la UNAM

La Ciudad Universitaria de la Universidad Nacional Autónoma de México (o C. U.) está principalmente construida con concreto, que es un material compuesto formado por cemento y varilla. Debido a la naturaleza de este estudio, y a que el material suministrado fue un mortero, se fabricó un mortero con cemento Portland, arena sílica negra y agua, cuya proporción semeja a las usadas como adhesivo para losetas, por ser la recomendada por Tahuiton Mora (2018).

La C. U. de la UNAM es uno de los 35 sitios considerados patrimonio cultural de la humanidad por la UNESCO, porque “constituye un ejemplo único del modernismo del siglo XX, exhibiendo la integración de urbanismo, arquitectura, ingeniería, diseño del paisaje y bellas artes, combinados con referencias a tradiciones locales” (UNESCO, 2007). Una imagen del sitio y su ubicación (19° 19' 58.512" N 99° 11' 6.72" W) se pueden observar en la figura 7.1. Tiene sus orígenes en 1928, cuando el proyecto para su construcción fue presentado como parte de una tesis de grado, pero fue hasta 1943 cuando se eligió el Pedregal de San Ángel como su sede; el anteproyecto elegido fue el presentado por la Escuela Nacional de Arquitectura, y las primeras obras de infraestructura comenzaron en 1948, aunque fue hasta 1950 que se colocó la primera piedra de la Ciudad Universitaria, y la mudanza de escuelas comienza en 1953 y en 1954 iniciaron las actividades escolares (UNAM, n.d).





La temperatura promedio del sitio es de 16.9°C, con una humedad de 57%, y una velocidad promedio del viento de 1.66 m/s, que sopla predominantemente desde el Oeste. Recibe, en promedio, una radiación de 220.64 W/m<sup>2</sup>.

Las condiciones meteorológicas y de calidad del aire se resumen en la tabla 7.1.

Tabla 7.1 Condiciones meteorológicas y de calidad del aire en la estación ICAYCC						
Año	T promedio (°C)	RH (%)	Velocidad promedio viento (m/s)	Dirección promedio viento (°)	Lluvia acumulada(mm)	Radiación promedio (W/m <sup>2</sup> )
2014	16.1	65.8	1.59	337.5	987.80	189.34
2015	16.9	59.8	1.65	270.0	798.90	216.87
2016	16.8	56.8	1.70	0.0	1148.28	221.22
2017	16.5	53.9	1.67	270.0	1529.70	238.25
2018	16.6	57.8	1.61	270.0	1729.40	225.76
2019	17.3	55.4	1.63	270.0	834.8	241.10
2020	16.9	54.0	1.72	270.0	739.5	245.86
<b>Promedio</b>	<b>16.9</b>	<b>57.1</b>	<b>1.66</b>	<b>270 (W)</b>	<b>1329.3</b>	<b>231.49</b>
Año	NO <sub>2</sub> min (ppb)	NO <sub>2</sub> prom (ppb)	NO <sub>2</sub> max (ppb)	SO <sub>2</sub> min (ppb)	SO <sub>2</sub> prom (ppb)	SO <sub>2</sub> max (ppb)
2014	4	22.96	113.00	<LD	3.40	58.00
2015	3	25.26	109.00	<LD	3.74	88.00
2016	3	21.94	101.00	<LD	3.67	93.00
2017	2	21.86	91.00	<LD	3.73	128.00
2018	4	22.18	93.00	<LD	3.58	86.00
2019	1	20.96	102.00	<LD	2.66	84.00
2020	1	17.11	86.00	<LD	2.89	67.00
<b>Promedio</b>	<b>2.5</b>	<b>23.18</b>	<b>99.29</b>	<b>&lt;LD</b>	<b>3.39</b>	<b>86.29</b>

Como se mencionó previamente, las condiciones de calidad del aire han cambiado considerablemente en los últimos veinte años. En general, la concentración de la zona sur es menor respecto al centro y norte de la ciudad. Sin embargo, aunque el viento sopla en dirección Este, existen muchos eventos de vientos del Norte, los contaminantes emitidos principalmente en la zona norte, son arrastrados hacia esta zona.

En la figura 7.2 se observa la concentración diaria de NO<sub>2</sub> y SO<sub>2</sub> para la estación ICAyCC. Se puede observar que la concentración SO<sub>2</sub> es relativamente baja y su concentración hace pensar que no representa un problema para el material de construcción del sitio; además, en las cercanías no existen fuentes importantes de SO<sub>2</sub>, por lo que se piensa que (además de las fuentes locales que aportan muy poco), los picos pueden estar explicados por fuentes como el Popocatepetl o las zonas externas, especialmente en los eventos en los que el viento sopla hacia el Norte.

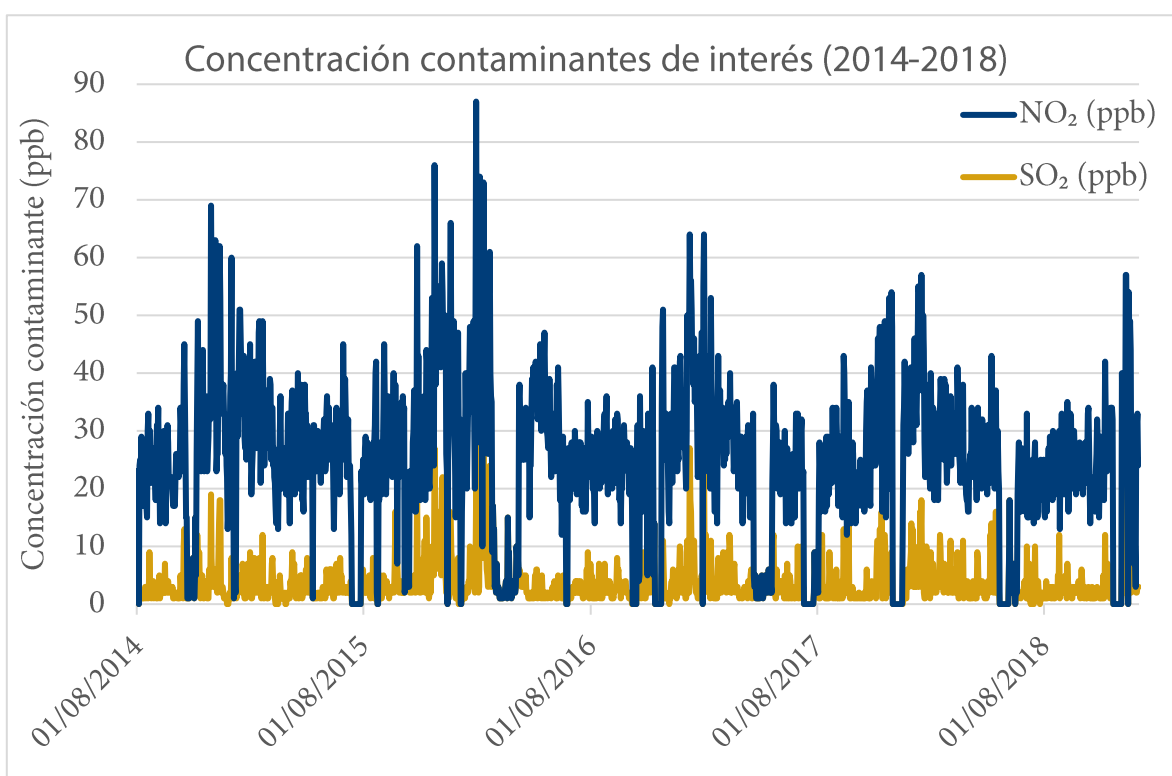


Figura 7.2 Evolución de la concentración de SO<sub>2</sub> y NO<sub>2</sub> para el periodo 2014-2018 en la estación CCA.

Respecto al depósito atmosférico Sosa *et al* (2019) mostraron que el depósito húmedo es más ácido en el sur de la CDMX respecto al centro y norte. Los promedios aritméticos se muestran en la tabla 7.2 y la figura 7.3.

Tabla 7.2 Concentración promedio de iones para la estación ICAyCC					
Depósito	Vol (mm)	[F <sup>-</sup> ]	[Cl <sup>-</sup> ]	[NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ]	[SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ]
Global	766.05	0.77	18.02	58.71	78.55
Ácido	260.45	0.75	18.88	60.48	86.75
No ácido	505.61	0.77	17.60	57.85	74.53
Depósito	[HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ]	[NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> ]	[H <sup>+</sup> ]	[Na <sup>+</sup> ]	[NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> ]
Global	25.01	153.92	8.58	9.62	97.92
Ácido	0.46	240.52	24.73	7.47	85.86
No ácido	37.06	111.41	0.66	10.62	103.88
Depósito	[K <sup>+</sup> ]	[Mg <sup>2+</sup> ]	[Ca <sup>2+</sup> ]	pH ponderado	[SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ] / [NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ]
Global	5.76	10.61	63.69	5.07	1.34
Ácido	5.52	9.37	50.73	4.61	1.43
No ácido	5.87	11.22	70.05	6.18	1.29

Todos los valores están en µeq/L.

La concentración de los iones presentes en mayor concentración sigue el siguiente orden: [NO<sub>2</sub><sup>-</sup>] > [NH<sub>4</sub><sup>+</sup>] > [SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>] > [Ca<sup>2+</sup>] > [NO<sub>3</sub><sup>-</sup>]. Con mucha menor concentración están los iones [HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>] > [Cl<sup>-</sup>] > [Mg<sup>2+</sup>] > [Na<sup>+</sup>] > [K<sup>+</sup>] > [F<sup>-</sup>] > [H<sup>+</sup>]. Las fuentes principales de los iones nitrito y nitrato es la conversión a partir de los óxidos de nitrógeno (NO<sub>x</sub>), mientras que el amonio tiene como fuente principal el amoniaco atmosférico, cuyas fuentes son muchas, principalmente la producción de alimentos y distintas fuentes naturales (Smith *et al*, 2007). Las posibles fuentes de calcio son probablemente el suelo y el cemento de la construcción. La tasa de sulfato/nitrato es mayor de 1, y sin embargo es menor de 1.5 en todos los casos, lo que significa que, entre el centro de la ciudad y el sur, hay más fuentes de NO<sub>x</sub>, provocando que el HNO<sub>3</sub> sea un precursor más importante de acidez. Además, aunque el pH del depósito atmosférico es más ácido en el sur (Sosa-Echeverría *et al*, 2019), la presencia de Ca<sup>2+</sup> y NH<sub>4</sub><sup>+</sup> han neutralizado en cierta medida los compuestos ácidos.

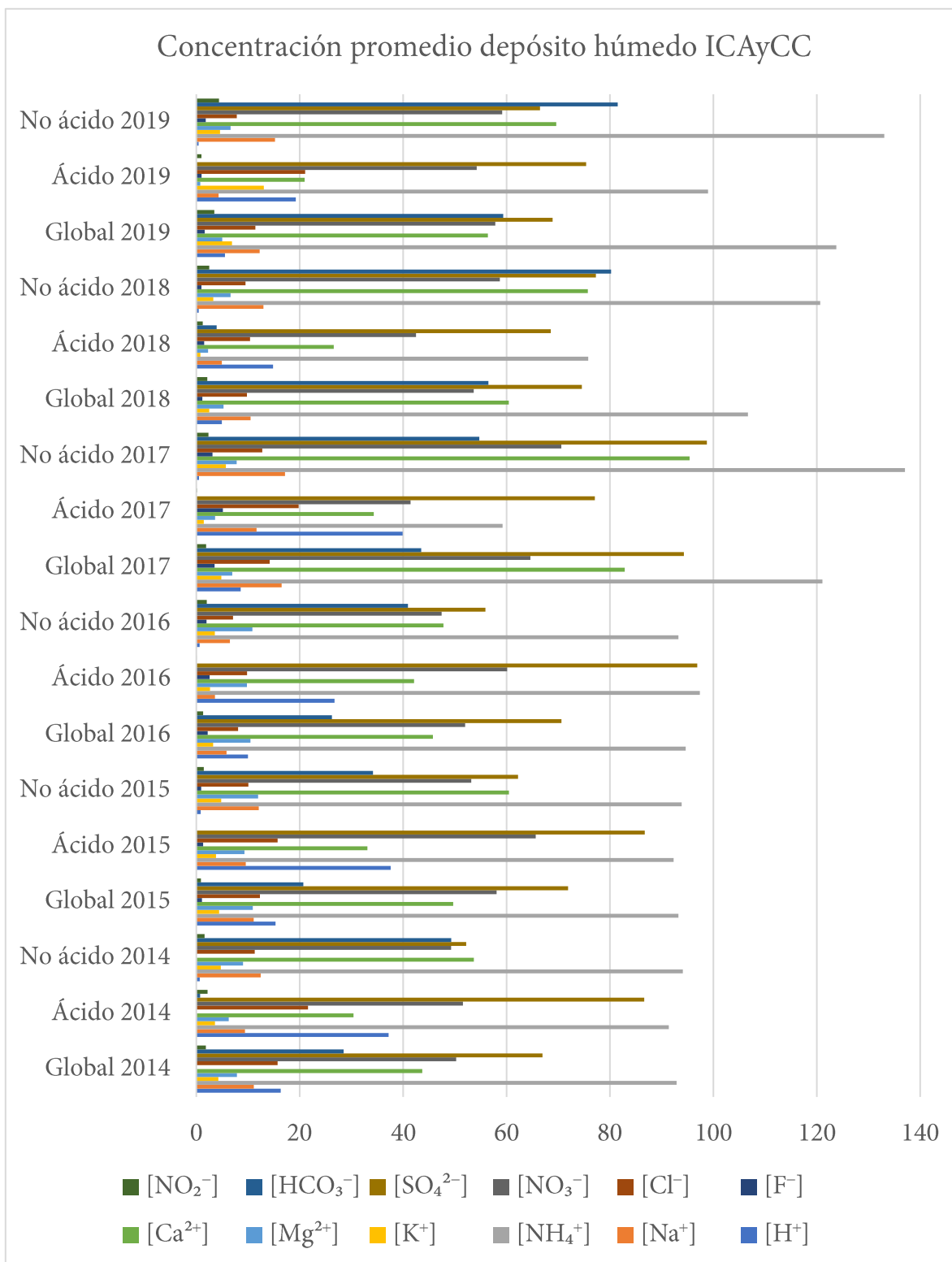


Figura 7.3 Concentración de iones el periodo 2014-2019 en la estación ICAyCC.

Al igual que con el muestreo de la estación MCM, es probable que la mayor parte de los precursores de lluvia ácida provengan de fuentes externas a la ciudad, pero debido a la cercanía de la Sierra del Ajusco-Chichinauhtzin, el volumen de lluvia es mayor, lavando en mayor medida la atmósfera y produciendo una solución con un pH más ácido. Respecto al volumen de cada tipo de depósito, sólo el 33% de las muestras corresponden al depósito ácido.

En general, las muestras de depósito ácido fueron colectadas en mayor volumen (que nunca representó más del 40%) en la temporada de lluvias, como puede observarse en la figura 7.4, probablemente debido a que la reactividad de la atmósfera provoca que la reactividad de contaminantes sea mayor, y del mismo modo, la solubilidad de estos. El volumen de las muestras no ácidas colectadas es prácticamente el doble respecto a las muestras ácidas, y la tendencia muestra que, cada vez, hay una menor cantidad de volumen ácido, pero no significa que se deba a una menor cantidad de iones arrastrados, sino a que existen más iones que neutralicen la acidez.

La composición de las soluciones utilizadas para la cámara de intemperismo acelerado se presentan en la tabla 7.3. En ella, se observa que la diferencia entre pH del depósito ponderado y no ácido no es mucha, porque estas últimas tienen mayor peso en el promedio ponderado. Los compuestos usados para recrear el depósito atmosférico húmedo se presentan en la tabla 7.4.

Tabla 7.3 Composición química ponderada para la estación ICAYCC					
Depósito	Vol (mm)	[F <sup>-</sup> ]	[Cl <sup>-</sup> ]	[NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ]	[SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ]
Global	766.05	0.58	14.21	41.94	61.68
Ácido	260.45	0.53	13.79	46.57	68.09
No ácido	505.61	0.61	14.42	39.55	58.38
Depósito	[HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ]	[NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> ]	[H <sup>+</sup> ]	[Na <sup>+</sup> ]	[NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> ]
Global	17.66	110.39	7.05	5.70	76.83
Ácido	0.55	174.31	19.49	4.86	68.99
No ácido	26.47	77.47	0.65	6.14	80.87
Depósito	[K <sup>+</sup> ]	[Mg <sup>2+</sup> ]	[Ca <sup>2+</sup> ]	pH ponderado	[SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ] / [NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ]
Global	3.96	8.03	44.73	5.15	1.47
Ácido	4.06	7.15	39.90	4.71	1.46
No ácido	3.90	8.48	47.23	6.19	1.48
Todos los valores están en µeq/L.					

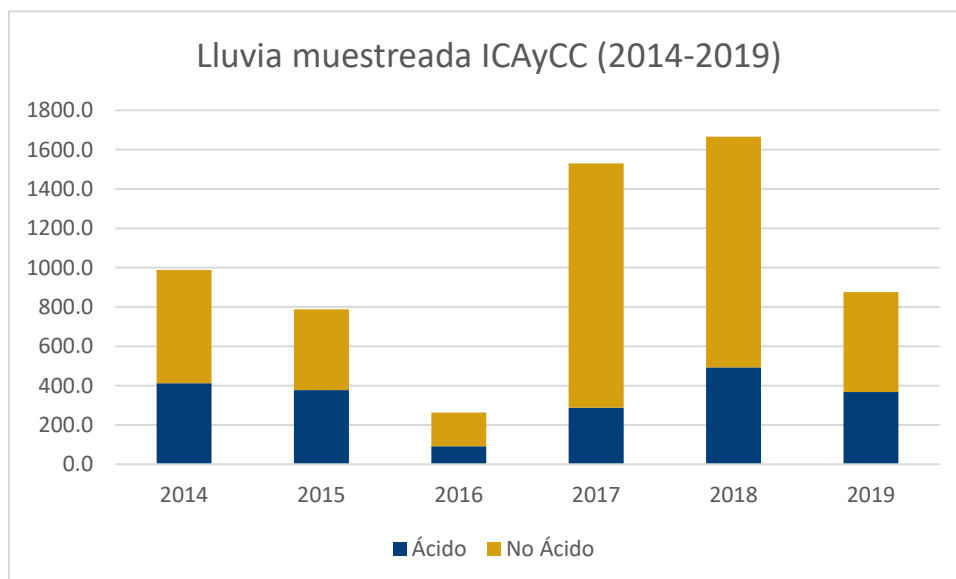


Figura 7.4. Volumen de depósito ácido y no ácido muestreado en la estación ICAYCC para el periodo 2014-2019.

**Tabla 7.4 Compuestos necesarios para lluvia artificial**

Global		Ácido			No Ácido			
Volumen total colectado de lluvia (mm)	766.05	Volumen total colectado de lluvia (mm)	260.45	Volumen total colectado de lluvia (mm)	505.61			
Volumen anual promedio por probeta (L)	1.92	Volumen anual promedio por probeta (L)	0.65	Volumen anual promedio por probeta (L)	1.27			
Volumen Total (L)	116.00	Volumen Total (L)	40.00	Volumen Total (L)	76.00			
pH	5.2	pH	4.7	pH	6.2			
Compuesto	Masa (g)	Volumen (mL)	Compuesto	Masa (g)	Volumen (mL)	Compuesto	Masa (g)	Volumen (mL)
NH <sub>4</sub> Cl	0.064		Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0.524		NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	0.137	
NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	0.389		Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0.085		CaCO <sub>3</sub>	0.403	
Citrato de amonio	0.346		Citrato de amonio	0.175		Citrato de amonio	0.214	
CaCl <sub>2</sub>	0.096		HCl	0.019	0.016	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0.426	
CaSO <sub>4</sub>	1.295		HNO <sub>3</sub>	0.006	0.004	MgCl <sub>2</sub>	0.123	
NaNO <sub>2</sub>	0.007		K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.057		KCl	0.022	
MgCO <sub>3</sub>	0.157		H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (18.4 M)	0.496	0.273	CaSO <sub>4</sub>	0.077	
NaHCO <sub>3</sub>	0.056		NH <sub>4</sub> OH (1.4 M)	0.177	0.361	NaCl	0.009	
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0.063					NaNO <sub>2</sub>	0.005	
MgSO <sub>4</sub>	0.246					Oxalato de sodio	0.097	
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (18.4 M)	0.551	0.30				H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (18.4 M)	0.815	0.448
NH <sub>4</sub> OH (1.4 M)	0.168	0.34				NH <sub>4</sub> OH (1.4 M)	0.291	0.594

## 7.2 Resultados de intemperismo acelerado

Después de la exposición en la CIA, ningún lote presenta un deterioro apreciable a simple vista. Sin embargo, en todos los casos, tanto las propiedades de absorción de agua como la masa seca y húmeda presentan diferencias significativas. Contrario a lo que se esperaba, y aunque la humectación del mortero es un catalizador importante, el depósito atmosférico húmedo no parece ser el mecanismo que controla el deterioro de este material.

### 7.2.1 Propiedades de absorción de agua

En las rocas naturales el intemperismo provoca que las propiedades de absorción de agua aumenten y se esperaba un resultado similar para el mortero. En todos los casos, las propiedades de absorción de agua disminuyeron después de la exposición. Esto se debe probablemente a la carbonatación, que fue el fenómeno que terminó controlando el deterioro, porque acidifica el material, disminuye la porosidad y, por lo tanto, la facilidad de disolución iónica. A un pH menor, la solubilidad de los iones aumenta, pero ese efecto es despreciable comparado con la dificultad de transporte de los iones debido a que la red de poros se cierra conforme aumenta la carbonatación (Van Gerven *et al*, 2007). En la figura 7.5 se muestran los cambios de PA y CAA.

Los resultados estadísticos se muestran en la tabla 7.5. Las propiedades de absorción de los grupos no ácido y ácido siguen una distribución normal según la prueba de Shapiro-Wilk, pero el depósito global sigue una distribución no paramétrica, por lo que se aplicó una prueba de Wilcoxon y para el resto, una prueba t pareada. En todos los casos, la prueba dio como resultado una diferencia significativa, por lo que la prueba de medición de capacidades de absorción de agua *in situ* es útil para monitorear el cambio del material. Sin embargo, debido a que la porosidad disminuyó, a que las propiedades mecánicas aumentaron y a que la disolución de iones es más complicada después de la prueba, en este material el mecanismo que controla el cambio del material es la carbonatación.



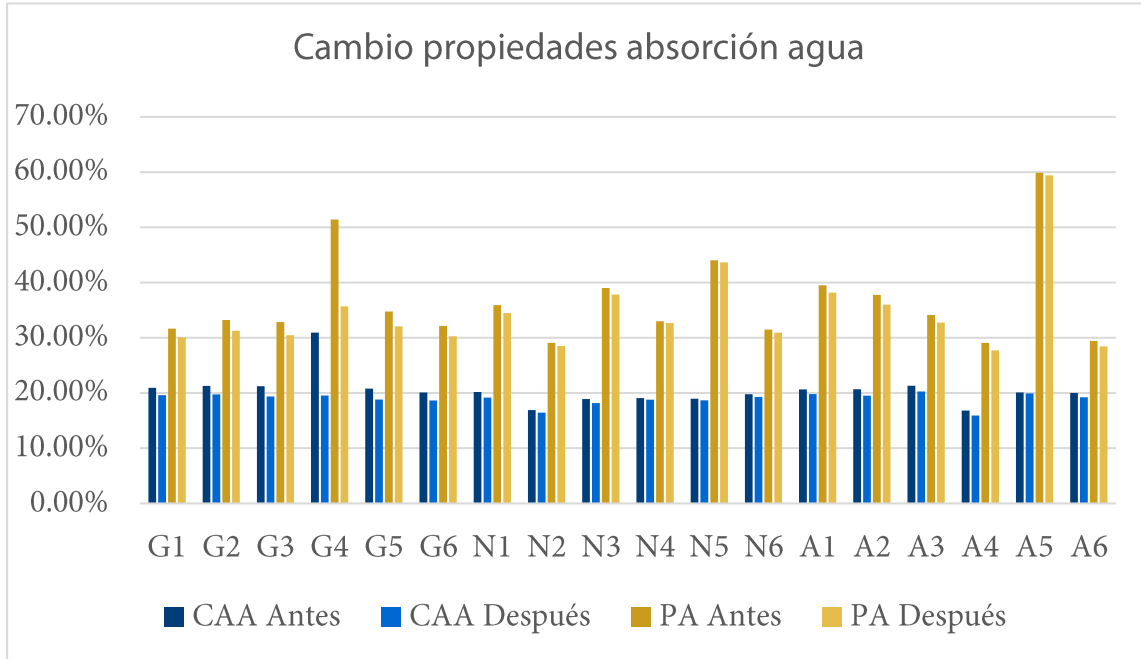
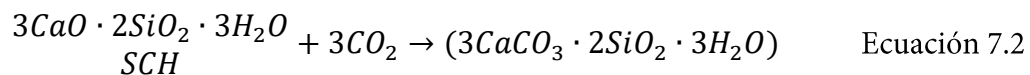
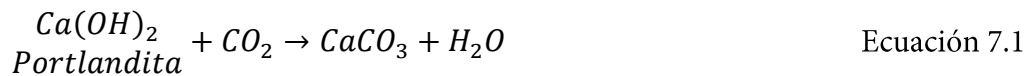


Figura 7.5. Cambio en propiedades de absorción de agua antes y después del intemperismo por tipo de depósito

Tabla 7.5 Pruebas estadísticas en propiedades de absorción de agua						
Porosidad abierta						
Prueba Shapiro Wilk				Prueba Wilcoxon / t pareada		
Depósito	W	p	Distribución	t	p	¿Dif. significativa?
Global	0.5619	0.0002	No paramétrico	0	0.0313	Sí
No Ácido	0.8551	0.1728	Normal	-3.946	0.0109	Sí
Ácido	0.9171	0.4849	Normal	-6.801	0.0011	Sí
Capacidad de Absorción de Agua						
Prueba Shapiro Wilk				Prueba Wilcoxon / t pareada		
Depósito	W	p	Distribución	t	p	¿Dif. significativa?
Global	0.55318	0.0001198	No paramétrico	0	0.0313	Sí
No Ácido	0.88679	0.3017	Normal	-4.532	0.0062	Sí
Ácido	0.8181	0.08479	Normal	-5.556	0.0026	Sí

Tanto la PA como la CAA disminuyeron, lo que probablemente está relacionado con dos reacciones químicas sucediendo simultáneamente en el material: su carbonatación y posterior deterioro. La carbonatación del mortero de cemento sucede mediante la reacción de los distintos minerales presentes con el dióxido de carbono. Estas reacciones se presentan para portlandita (ecuación 7.1) y para tobermorita para ilustrar la carbonatación de los silicatos cálcicos (ecuación 7.2).



Las reacciones presentadas están simplificadas, pero es importante mencionar que los equilibrios mencionados en la ecuación 6.3, en la que los iones carbonato, bicarbonato y el ácido carbónico coexisten. Esto produce que el carbonato reaccione con los iones calcio, precipite dentro de los poros como carbonato de calcio, sea re disuelto y el ciclo se repita (von Greve-Dierfeld *et al*, 2020). El primer mineral en carbonatarse es la portlandita, seguido por los silicatos cálcicos (alita y belita); estas reacciones producen esfuerzos internos en el material, porque los productos tienen un mayor volumen que los reactivos (von Greve-Dierfeld *et al*, 2020). Dentro de estos productos, se encuentran fases como etringita, monocarbonato, monosulfato, entre otros.

Debe mencionarse que el proceso de carbonatación es también un proceso de decalcificación, porque el calcio dentro de la portlandita o el SCH se pierde y polimerización, porque parte de ese calcio participa en la reticulación de los productos formados. Se ha demostrado que la decalcificación puede provocar la reducción de tamaño de las pastas de cemento (Wu y Ye, 2016). La carbonatación de los minerales produce la ruptura del Silicato Cálcico Hidratado (SCH) y un alótropo no especificado de carbonato de calcio, porque la forma cristalina está controlada por la relación Ca/Si en el mortero: vaterita (Ca/Si < 0.87) o vaterita y calcita

(Ca/Si > 1.02; Li *et al*, 2019), aunque también pueden formarse otro tipo de fases, incluso amorfas (von Greve-Dierfeld *et al*, 2020).

Dentro de los muchos estudios que se han hecho a este tipo de materiales, se ha observado que los poros cuyo volumen es menor son más propensos a obstruirse cuando existe el deterioro del material (especialmente con ataque ácido), debido a que tanto la disolución de la portlandita como la descomposición del SCH, producen la consecuente recristalización y/o formación de productos cuyo volumen es mayor que los reactivos (como los mencionados anteriormente), haciendo que la PA y CAA disminuyan, pero que también puede producir microfisuras que hagan que el material sea más susceptible al ataque por solución (Ortega *et al*, 2019).

## 7.2.2 Cambio de masa

El material se intemperiza, porque al igual que con las propiedades de absorción de agua, se esperaba una pérdida de masa. Análogamente a dichas propiedades, la masa aumentó en lugar de disminuir. Esto puede deberse como ya se mencionó, a la carbonatación de los compuestos del mortero (You *et al*, 2014), o a que los minerales del material absorbieron agua (es decir, que una fracción del agua irrigada pasó a formar parte de su estructura cristalina).

### ***Masa húmeda***

El tipo de lluvia que más cambio provocó en las probetas fue la no ácida, mientras que tanto la lluvia global como la ácida no parecen deteriorar el material (figura 7.6). En esos casos, parece que la diferencia se debe más a la absorción y adsorción de agua que a la carbonatación, que se retomará en la sección *Cromatografía iónica*.

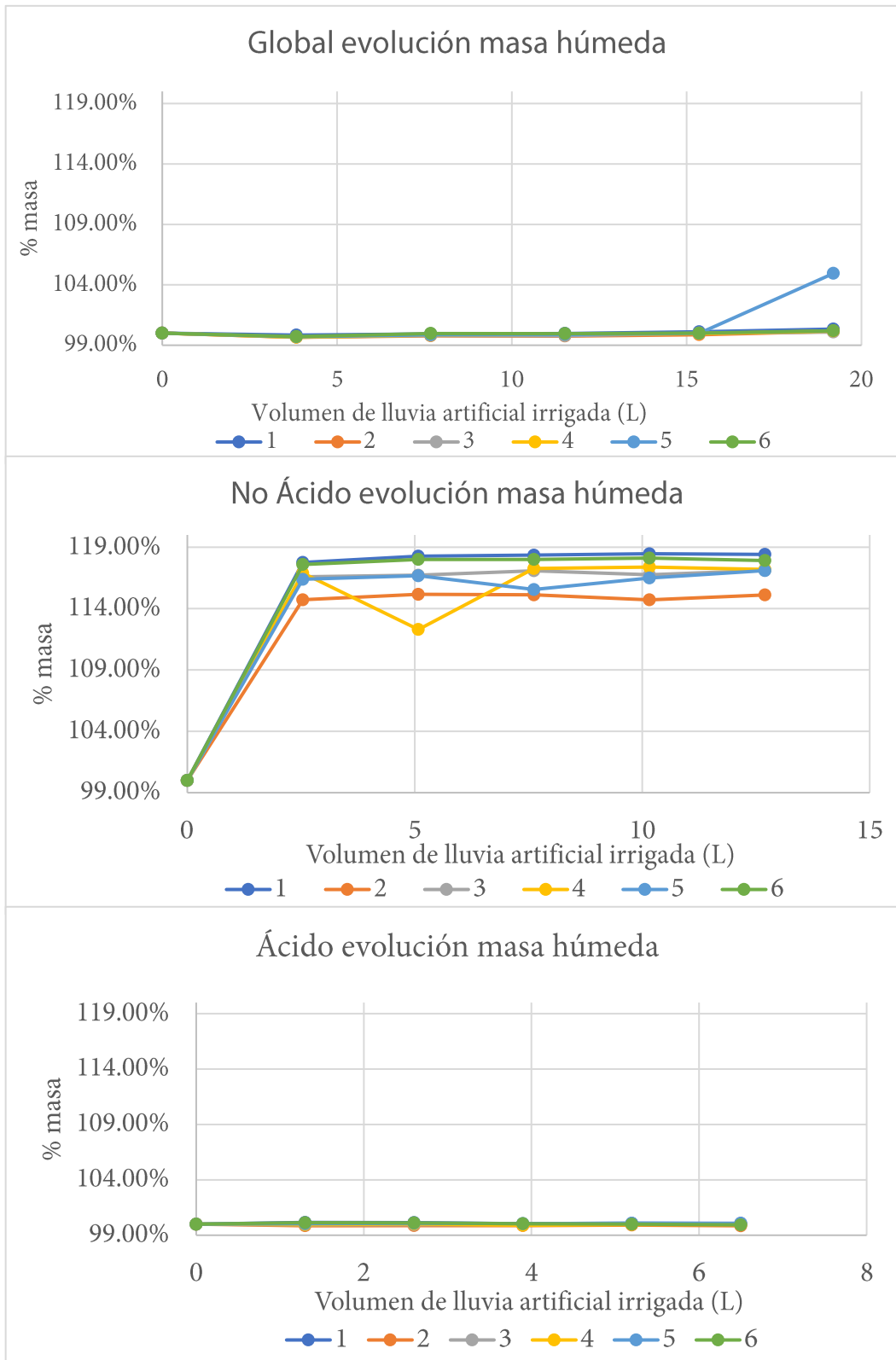


Figura 7.6. Evolución de masa húmeda durante el intemperismo acelerado por tipo de depósito. Cada punto equivale a dos años de exposición.

Este comportamiento probablemente se debe a que, al pH del depósito no ácido, la carbonatación es más sencilla debido al equilibrio de carbonatos/bicarbonatos. En cambio, en los depósitos global y ácido se debe primero formar el bicarbonato para que el proceso de carbonatación inicie.

### ***Masa seca***

En el caso de la masa seca, los cambios se observan en la figura 7.7. El depósito global es el que más cambio provoca en el material, mientras que el ácido es el que menor cambio de masa provocó, probablemente debido a que los carbonatos recristalizados reaccionaron con los iones hidronio de la solución. Los grupos global y no ácido presentan una distribución no paramétrica, mientras que el grupo ácido tiene una distribución normal, como se observa en la tabla 7.6. Según las pruebas de Wilcoxon (grupos global y no ácido) y de t pareada (grupo ácido), en todos los casos hay una diferencia significativa positiva para la masa antes y después del intemperismo. Como ya se mencionó, eso se debe tanto a la carbonatación del material como a la absorción y adsorción de agua.

Tabla 7.6. Pruebas estadísticas para el cambio de masa seca por tipo de depósito						
Prueba Shapiro Wilk				Prueba Wilcoxon / t pareada		
Depósito	W	p	Distribución	t	p	¿Dif. significativa?
Global	0.5627	0.00016	No paramétrica	21.00	0.03125	Sí
No Ácido	0.7388	0.01544	No paramétrica	21.00	0.03125	Sí
Ácido	0.8937	0.33790	Normal	4.27	0.007921	Sí

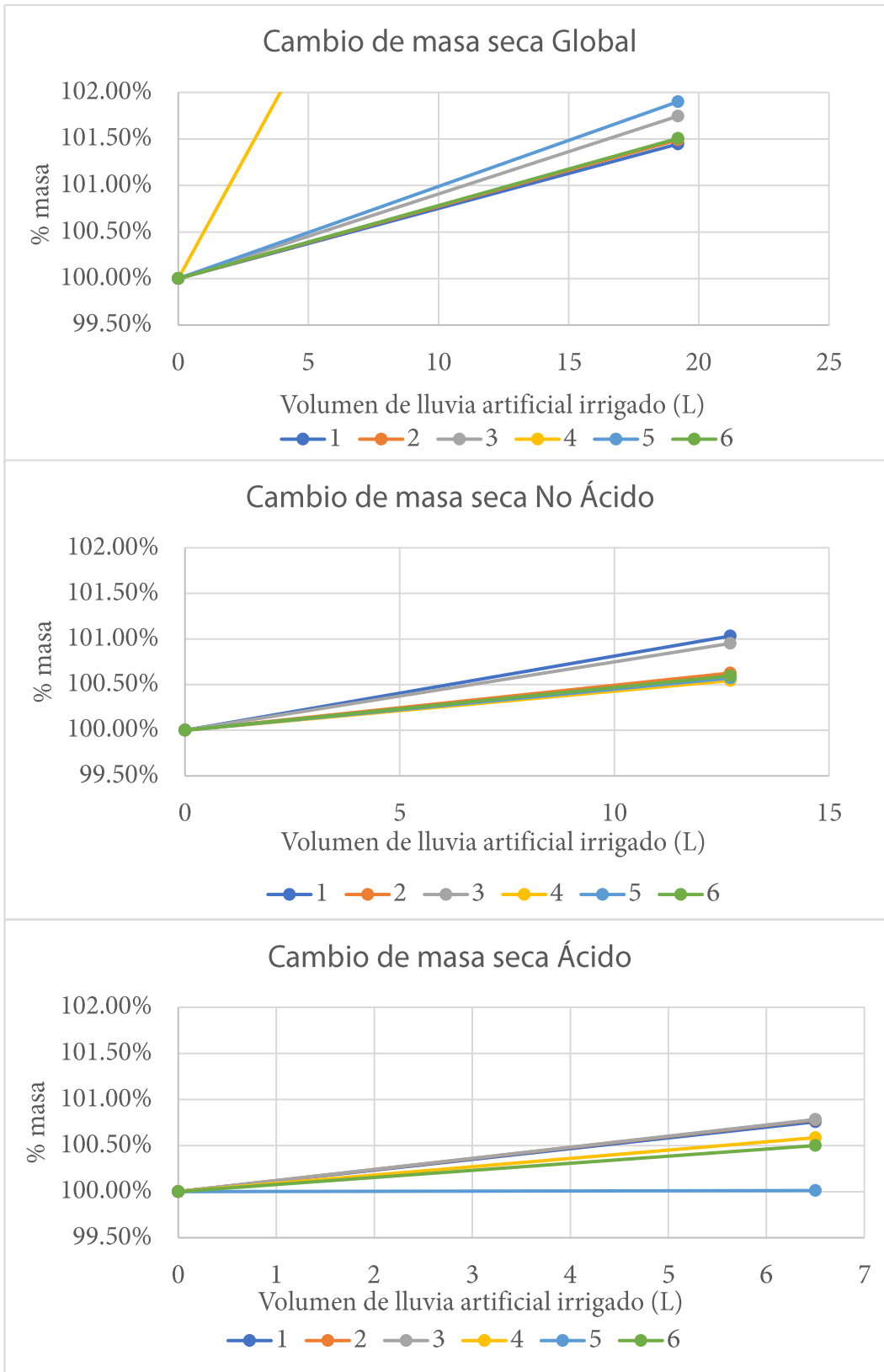


Figura 7.7. Evolución de masa seca antes y después del intemperismo acelerado por tipo de depósito.

Las funciones para depósito global y no ácido tienen el mismo orden de magnitud, mientras que es muy variable para el depósito ácido (Anexo I). Las funciones representativas se presentan en la tabla 7.7.

Tabla 7.7 Funciones representativas de deterioro para mortero de cemento relacionando masa húmeda y masa seca por tipo de depósito		
Depósito	Masa	Función de daño obtenida
Ácido	Seca	$\%m_0 = 1 + 8.76x10^{-4}V$
	Húmeda	$\%m_0 = -1.42x10^{-6}V^5 + 3.33x10^{-5}V^4 - 2.77x10^{-4}V^3 + 9.53x10^{-4}V^2 - 9.17x10^{-4}V + 1$
No Ácido	Seca	$\%m_0 = 1 + 5.67x10^{-4}V$
	Húmeda	$\%m_0 = 1.73x10^{-5}V^5 - 6.5x10^{-4}V^4 + 8.95x10^{-3}V^3 - 5.63x10^{-2}V^2 + 1.61x10^{-1}V + 1$
Global	Seca	$\%m_0 = 1 + 1.55x10^{-3}V$
	Húmeda	$\%m_0 = -2.33x10^{-8}V^5 + 3.17x10^{-6}V^4 - 7.5x10^{-5}V^3 + 7x10^{-4}V^2 - 2.6x10^{-3}V + 1$

### 7.2.3 Cromatografía Iónica

Debido a que la concentración de CO<sub>2</sub> ambiental no varió, el deterioro no fue igual porque la composición química de las soluciones irrigadas cambió. Además, en esta sección se explica por qué las propiedades de absorción de agua disminuyeron y la masa aumentó en todos los casos significativamente.

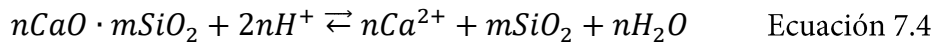
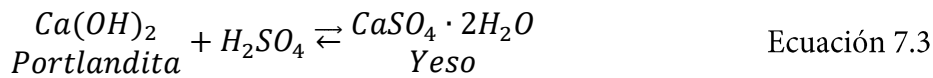
En la tabla 7.8 se presentan los resultados del análisis de varianza de dos factores de Friedman con la corrección de Bonferroni. En ella se comparan los blancos con la composición objetivo y las muestras de lixiviado con los blancos irrigados.

Tabla 7.8 Diferencias significativas de blanco con el objetivo y lixiviado con el blanco.							
Años simulados	Blanco	G1	G2	G3	G4	G5	G6
0	N	A	A	A	A	A	A
2	N	A	A	A	A	A	A
4	N	N	A	N	N	A	A
6	N	A	A	A	A	A	A
8	N	A	A	A	A	A	A
10	N	A	A	A	A	A	A
Años simulados	Blancos	N1	N2	N3	N4	N5	N6
0	N	A	A	A	A	A	A
2	N	A	N	A	A	A	A
4	N	A	A	A	A	A	A
6	N	N	N	N	A	N	N
8	A	A	A	N	N	N	A
10	A	N	N	N	N	N	A
Años simulados	Blancos	A1	A2	A3	A4	A5	A6
0	-	-	-	-	-	-	-
2	A	N	A	A	A	A	A
4	N	N	N	N	N	N	N
6	A	N	N	A	N	N	N
8	N	N	N	N	N	N	N
10	N	N	N	N	N	N	N
N significa "Hipótesis nula". A significa "Hipótesis Alternativa"							

El pH de los tres grupos de depósito irrigados tiene un pH menor a 7. Esto tiene implicaciones en las reacciones que suceden dentro del material: el ion hidronio va a neutralizar, en todos los casos, con iones y compuestos básicos, especialmente los óxidos de calcio del SCH y el



hidróxido de la portlandita. Además, se sabe que el principal precursor de lluvia ácida es el sulfato, por lo que estas reacciones se presentan en las ecuaciones 7.3 y 7.4 (Guo *et al*, 2023).



Debido a que el volumen de los productos formados a partir de la neutralización de la solución ácida es mayor que la de los reactivos, y a que la solución penetra en los poros del material que, por la arena silica usada como agregado, son probablemente pequeños, los poros cuyo volumen sean pequeños van a obstruirse, reduciendo efectivamente la porosidad abierta y la capacidad de absorción de agua. Entonces, cualquier lluvia irrigada, independientemente del grupo al que pertenezca, provocará una disminución de la microporosidad y aumento de masa, incrementando sus propiedades mecánicas (Guo *et al*, 2023). Además, los productos de deterioro formados se unirán a los productos de carbonatación formados previamente, haciendo que el deterioro del material sea aún más lento, porque se forma en las superficies de los minerales una especie de capa pasiva, que dificultará la formación de más yeso y algunos otros productos de deterioro del cemento, como etringita o taumasita (Cheng *et al*, 2022). Es importante mencionar que, en caso de que el material siga expuesto a la solución y al CO<sub>2</sub>, estos productos de deterioro se formarán y producirán que los esfuerzos dentro de los poros que obstruían sean tan grandes que se generen microgrietas, haciendo que la resistencia mecánica del material disminuya abruptamente (Guo *et al*, 2023).

Los resultados de la tabla 7.8 comprueban estos resultados, porque muestran que, aunque se esperaba una mayor disolución para el caso del depósito ácido, la diferencia significativa solo sucede para el principio del intemperismo, y se puede explicar porque las sales solubles presentes en el material se pueden disolver más fácilmente. Después los iones disminuyen su concentración en las muestras obtenidas, lo que significa que el proceso de carbonatación fue

más lento, provocado probablemente por la obstrucción de los poros debido tanto a la carbonatación como a la neutralización de los compuestos en la lluvia.

En el caso del depósito no ácido, sí existe una diferencia significativa en la mayoría de los casos, y la concentración de los lixiviados es, en casi todos los casos, mayor que en el blanco, lo que significa que, por la mayor alcalinidad de la solución, el material se descalcifica. El caso del depósito global es más complejo porque, aunque en general la concentración de iones aumenta, existen algunos casos donde la concentración disminuyó. Las tendencias se muestran a detalle en la tabla 7.9.

En todos los casos, hubo un aumento importante en la concentración de iones calcio y bicarbonato, lo que significa que el material se está carbonatando, provocando la decalcificación y neutralización del mortero de cemento. Además, es importante mencionar el incremento en la concentración de sulfato, por su presencia como plastificante en el cemento y a su formación (ecuación 7.3). También es pertinente mencionar que los dos iones que forman halita aumentan y disminuyen su concentración respecto al lixiviado, lo que significa que el material es propenso a la recristalización de sales, especialmente en los macroporos, porque la red de microporos ha disminuido.

La carbonatación del material y su neutralización se pudieron comprobar mediante esta técnica, porque las soluciones después de atravesar el mortero se enriquecen en iones calcio y bicarbonato, y sucede independientemente del pH.

Tabla 7.9 Tendencias de lixiviados al compararlos con los blancos.

Depósito	Año	Hipótesis	Probetas	Tendencias
Global	0	Alternativa	G1, G2, G3, G4, G5, G6	Disminución importante de los iones, especialmente Na <sup>+</sup> , Ca <sup>2+</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> y HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
		Nula	-	
	2	Alternativa	G1, G2, G3, G4, G5, G6	Aumento medio de SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> y leve de Na <sup>+</sup> y Mg <sup>2+</sup>
		Nula	-	
	4	Alternativa	G2, G5, G6	Aumento medio de SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> y NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> y disminución leve de Na <sup>+</sup> y Cl <sup>-</sup> .
		Nula	G1, G3, G4	
	6	Alternativa	G1, G2, G3, G4, G5, G6	Aumento medio de SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> y Na <sup>+</sup> , leve de Cl <sup>-</sup> .
		Nula	-	
	8	Alternativa	G1, G2, G3, G4, G5, G6	Aumento medio de SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , leve de NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> .
		Nula	-	
	10	Alternativa	G1, G2, G3, G4, G5, G6	Aumento medio de SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> y NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , leve de Na <sup>+</sup> , NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> , K <sup>+</sup> , Mg <sup>2+</sup> .
		Nula	-	

Tabla 7.9 Tendencias de lixiviados al compararlos con los blancos (continuación)

Depósito	Año	Hipótesis	Probetas	Tendencias
No Ácido	0	Alternativa	N1, N2, N3, N4, N5, N6	Aumento importante de $\text{SO}_4^{2-}$ , medio de $\text{Na}^+$ , $\text{NO}_3^-$ , $\text{Cl}^-$ .
		Nula	-	-
	2	Alternativa	N1, N3, N4, N5, N6	Aumento importante de $\text{SO}_4^{2-}$ , medio de $\text{K}^+$ , $\text{NO}_3^-$ , $\text{Cl}^-$ , $\text{Na}^+$
		Nula	N2	Aumento importante de $\text{SO}_4^{2-}$ , medio de $\text{K}^+$ , $\text{NO}_3^-$ , $\text{Na}^+$
	4	Alternativa	N1, N2, N3, N4, N5, N6	Aumento importante de $\text{SO}_4^{2-}$ , medio de $\text{Na}^+$ , $\text{NO}_3^-$ , $\text{Cl}^-$ .
		Nula	-	
	6	Alternativa	N4	Aumento importante de $\text{SO}_4^{2-}$ , medio de $\text{NO}_3^-$ , $\text{Mg}^{2+}$ , $\text{Cl}^-$ , disminución media de $\text{NH}_4^+$
		Nula	N1, N2, N3, N5, N6	Aumento importante de $\text{SO}_4^{2-}$ , medio de $\text{NO}_3^-$ , disminución media de $\text{NH}_4^+$ , $\text{K}^+$
	8	Alternativa	N1, N2, N6	Aumento importante de $\text{SO}_4^{2-}$ , medio de $\text{K}^+$ , $\text{NO}_3^-$ , $\text{Cl}^-$ , $\text{Na}^+$
		Nula	N3, N4, N5	Aumento medio de $\text{SO}_4^{2-}$ , $\text{K}^+$ y disminución media de $\text{NO}_3^-$
	10	Alternativa	N6	Aumento medio de $\text{SO}_4^{2-}$ , $\text{Na}^+$ , $\text{K}^+$
		Nula	N1, N2, N3, N4, N5	Disminución media de $\text{NH}_4^+$ , $\text{NO}_3^-$

Tabla 7.9 Tendencias de lixiviados al compararlos con los blancos (continuación)

Depósito	Año	Hipótesis	Probetas	Tendencias
Ácido	0	Alternativa	-	-
		Nula	-	-
	2	Alternativa	A2, A3, A4, A5, A6	
		Nula	A1	Aumento importante de $\text{SO}_4^{2-}$ medio de $\text{Na}^+$ , $\text{K}^+$
	4	Alternativa	-	Disminución importante de $\text{SO}_4^{2-}$ , media de $\text{NO}_3^-$ , $\text{NH}_4^+$ , aumento medio de $\text{Na}^+$
		Nula	A1, A2, A3, A4, A5, A6	
	6	Alternativa	A3	Aumento importante de $\text{SO}_4^{2-}$ , medio de $\text{Na}^+$ , $\text{NO}_3^-$
		Nula	A1, A2, A4, A5, A6	Disminución importante de $\text{SO}_4^{2-}$ , media de $\text{NO}_3^-$ , aumento medio de $\text{Na}^+$
	8	Alternativa	-	-
		Nula	A1, A2, A3, A4, A5, A6	Disminución media de $\text{SO}_4^{2-}$ , $\text{NO}_3^-$ , aumento medio de $\text{Na}^+$ .
	10	Alternativa	-	-
		Nula	A1, A2, A3, A4, A5, A6	Aumento medio de $\text{SO}_4^{2-}$ , $\text{NH}_4^+$ , $\text{Cl}^-$ , disminución media de $\text{NO}_3^-$

### 7.3 Resultados intemperismo *in situ*

En la figura 7.8 se observa la evolución de la masa de las probetas. Se observa que todas tuvieron un comportamiento similar: primero, aumentaron casi linealmente de masa, para después disminuir levemente la misma, y no volver a llegar al punto más alto. Esto puede explicarse de dos maneras: la primera, probablemente sucedió lo mismo que en el intemperismo acelerado: las probetas se carbonataron, produciendo que la PA y la CAA se redujeran, mientras que la masa aumentara por el aumento de volumen de los productos de deterioro. Sin embargo, después, el aumento en la cantidad de estos productos provocó que aumentara el esfuerzo mecánico al que estaban sujetos los microporos, se formaron microgrietas y esto hizo que algunos productos de deterioro se perdieran, produciendo una pérdida de masa, y después el ciclo vuelve a empezar. La segunda explicación posible es que el material es muy sensible a la humedad atmosférica, y es capaz de absorber y adsorber agua. Sin embargo, esta segunda explicación es poco probable, porque no explica la disminución de la masa después del día 314.

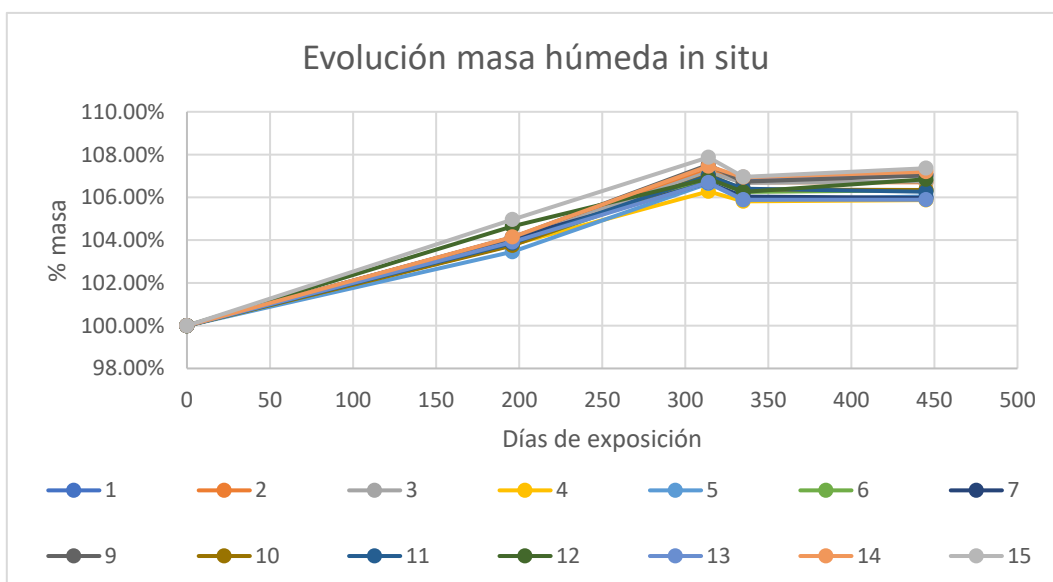


Figura 7.8. Cambio de masa para probetas expuestas *in situ*.

Tabla 7.10 Comparación función de daño y exposición *in situ*

Días exp.	Tabla 7.10 Comparación función de daño y exposición <i>in situ</i>												
	0	196			314			335			445		
Probeta	Masa	Campo	Teórico.	Dif.	Campo	Teórico.	Dif.	Campo	Teórico.	Dif.	Campo	Teórico.	Dif.
1	49.8500	49.7495	49.6162	0.1333	49.7154	49.5020	0.2134	49.7110	49.4833	0.2277	49.6945	49.3922	0.3023
2	41.6500	41.5661	41.4547	0.1114	41.5376	41.3593	0.1783	41.5339	41.3436	0.1902	41.5201	41.2675	0.2526
3	49.0500	48.9512	48.8200	0.1312	48.9176	48.7076	0.2100	48.9132	48.6892	0.2240	48.8970	48.5995	0.2975
4	38.4000	38.3226	38.2199	0.1027	38.2963	38.1319	0.1644	38.2929	38.1175	0.1754	38.2802	38.0473	0.2329
5	48.9000	48.8015	48.6707	0.1308	48.7680	48.5586	0.2094	48.7637	48.5403	0.2233	48.7475	48.4509	0.2966
6	43.7500	43.6618	43.5448	0.1170	43.6319	43.4446	0.1873	43.6280	43.4282	0.1998	43.6135	43.3482	0.2653
7	54.8500	54.7395	54.5928	0.1467	54.7019	54.4671	0.2348	54.6971	54.4466	0.2505	54.6789	54.3463	0.3327
8	33.0000	32.9335	32.8452	0.0883	32.9109	32.7696	0.1413	32.9080	32.7573	0.1507	32.8971	32.6969	0.2001
9	32.9000	32.8337	32.7457	0.0880	32.8112	32.6703	0.1409	32.8083	32.6580	0.1503	32.7974	32.5978	0.1995
10	50.2500	50.1487	50.0144	0.1344	50.1144	49.8992	0.2151	50.1099	49.8804	0.2295	50.0933	49.7885	0.3048
11	63.9000	63.7712	63.6003	0.1709	63.7275	63.4539	0.2736	63.7218	63.4300	0.2918	63.7007	63.3131	0.3876
12	53.7000	53.5918	53.4482	0.1436	53.5550	53.3251	0.2299	53.5503	53.3050	0.2453	53.5325	53.2068	0.3257
13	43.5000	43.4123	43.2960	0.1163	43.3826	43.1963	0.1862	43.3787	43.1800	0.1987	43.3643	43.1005	0.2638
14	47.3000	47.2047	47.0782	0.1265	47.1723	46.9698	0.2025	47.1681	46.9521	0.2160	47.1525	46.8656	0.2869
15	35.6000	35.5283	35.4331	0.0952	35.5039	35.3515	0.1524	35.5007	35.3381	0.1626	35.4890	35.2731	0.2159
16	54.1000	53.9910	53.8463	0.1447	53.9540	53.7223	0.2316	53.9492	53.7021	0.2471	53.9313	53.6031	0.3281

Todos los valores se reportan en gramos

La ecuación obtenida para modelar el deterioro de masa húmeda para depósito global fue multiplicada por el volumen anual promedio de lluvia (1.92 L) con la intención de convertir la ecuación de la tabla 7.7 en la ecuación 7.5 para evaluar su utilidad.

$$\%m_0 = 1 + 0.000000045A^5 + 0.0000061A^4 - 0.00014A^3 + 0.0013A^2 - 0.005A \quad \text{Ec. 7.5}$$

Al compararse los resultados obtenidos a partir de la exposición *in situ* con los resultados del modelo obtenido del intemperismo acelerado, la diferencia que se puede observar en la tabla 7.10. La diferencia fue, en promedio, de 0.61%. Esa desviación, aunque sea de un orden de magnitud, conforme aumente el volumen al que esté expuesto el material, será más grande, porque al proyectarse a futuro, la masa disminuirá. Por lo tanto, lo ideal sería continuar con la observación de las probetas *in situ* para monitorear la evolución a futuro de las probetas y conocer cuál es el comportamiento del material a largo plazo.

Es importante mencionar que las probetas presentan, en todos los casos, crecimiento microbiológico, que puede ser una de las causas por las que el material tiene un comportamiento diferente al proyectado. De cualquier forma, el papel que tiene parece ser más protector que causante de deterioro, porque en todos los casos el modelo obtenido dio como resultado una masa menor aún de la medida, aunque la literatura sugiera lo contrario (Gu *et al*, 1998). Este es un tema que debe estudiarse a futuro. Además, las probetas presentan en todos los casos cuarteaduras, lo que significa carbonatación y la exfoliación que la misma conlleva (Peter *et al*, 2008).

## 7.4 Causas principales de deterioro

El pH tiene un efecto más importante que el volumen del depósito atmosférico húmedo: las probetas de depósito no ácido presentaron mayor deterioro, pese a haber sido expuestas al 66% del volumen de depósito global. Esto se debe a que el pH tiene un papel crucial en los dos mecanismos de deterioro identificados: la neutralización de la lluvia al reaccionar con el material y la carbonatación.



Los fenómenos que suceden cuando el mortero entra en contacto con el depósito atmosférico húmedo son:

- La lluvia entra en contacto con el material. Además de la humectación superficial, la solución penetra el material a través de la red de poros, de todos los tamaños.
- La presencia de agua como lo provoca la lluvia (es decir, no se saturan los poros, pero facilitando la difusión de  $\text{CO}_2$ ) permite que los compuestos presentes en el material, principalmente alita, belita, portlandita y Silicato Cálcico Hidratado, se carbonaten (Ho *et al*, 2018).
  - La presencia de ion bicarbonato, debida a la disolución de algunos de estos compuestos, previa a su carbonatación, actúa como catalizador en este proceso (Seo *et al*, 2021).
  - Las reacciones de carbonatación para cada fase se propusieron por Peter *et al* (2008): portlandita (Ecuación 7.1), Silicato de calcio hidratado (presentado como tobermorita,  $3\text{CaO}\cdot 2\text{SiO}_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , porque es un mineral no estequiométrico ecuación 7.2). Sin embargo, no se especifica el alótropo del carbonato de calcio formado porque, como se menciona en Li *et al* (2019), la tasa de Ca/Si en el material controla si se trata de vaterita (Ca/Si<0.87) o una mezcla de vaterita y calcita (Ca/Si>1.02).
  - Esta cristalización de carbonato de calcio produce la decalcificación de la matriz, porque este ion es retirado de la portlandita y SCH para formarse como efluorescencia dentro de los poros, o incluso puede salir de la matriz.
  - La carbonatación de los distintos minerales sucede en distintas capas de reacción (Peter *et al*, 2008). Esto produce esfuerzos en el material que hace que localmente existan fracturas, y lleva a la exfoliación del material.
- Los iones  $\text{H}^+$  del depósito atmosférico húmedo reaccionan con la matriz del material, especialmente con la portlandita y el SCH, y forman distintos productos de deterioro,

como yeso, etringita o tobermorita (por ejemplo, Ingham, 2013, Rahman y Bassuoni, 2014). Estos productos de deterioro tienen mayor volumen que los reactivos que los precedieron y cierran poros en la red (preferentemente los más pequeños), haciendo que la masa aumente, la porosidad disminuya y las resistencias mecánicas aumenten.

- En menor medida, pero simultáneamente, los compuestos del material se disuelven, aunque la cinética de disolución sea lenta. Especialmente se disuelven los compuestos con calcio y silicio (Arribas *et al*, 2018; Castellote *et al*, 2003), es decir, alita ( $C_3S$ ), belita ( $C_2S$ ), portlandita ( $Ca(OH)_2$ ) y silicato cálcico hidratado (SCH).

Es importante mencionar que la literatura ha mencionado la dificultad de estudiar estos fenómenos termodinámicamente, pues se han observado comportamientos que, según los cálculos y simulaciones fisicoquímicos, no deberían ocurrir, como la decalcificación.

Se ha demostrado que la cinética de carbonatación depende del contacto del material con  $CO_2$ , que normalmente llega a través de la difusión en depósito atmosférico húmedo (Ferretti y Bažant, 2006).

Un problema que no se estudió porque está fuera de los alcances de este trabajo de investigación, pero debe mencionarse es que el deterioro del cemento produce la disminución del pH. Esto es crítico porque cuando se habla de concreto armado, en un pH de entre 8 y 9, el hierro del material de refuerzo ya no presenta una capa pasiva, y es más propenso a fallar en el caso de un sismo, por ejemplo (Merah y Krobba, 2017).

La rapidez de carbonatación depende directamente de la humedad a la que esté expuesto el material, y se ha observado que la carbonación al 57% de humedad relativa es más veloz (Thiel *et al*, 2022), lo que significa que las condiciones de la ciudad de México son ideales para acelerar este proceso. Además, muchas estructuras donde se usa el cemento como material de construcción están expuestas a niveles locales altos de  $CO_2$  debidos a las emisiones de las fuentes móviles, lo que también acelera el proceso de carbonatación. Por lo tanto, el depósito

atmosférico juega un papel importante en la carbonatación del cemento, porque aumenta el tiempo de mojado y facilita la penetración del CO<sub>2</sub> en el material, permitiendo la reacción de carbonatación y produciendo el deterioro del cemento (Elsalamawy *et al*, 2019). Existen modelos de carbonatación, como el de Peter *et al* (2008) que pueden ser evaluados para tener una idea del deterioro.

Existen otros mecanismos que pueden ser importantes, como la recristalización de sales, pero no fueron observados en las probetas *in situ* ni en las de intemperismo acelerado, aunque probablemente se debió al lavado de las probetas en las propiedades de absorción de agua. En las probetas *in situ* se observó crecimiento microbiológico, por lo que el biodeterioro debe ser estudiado más a fondo.

## 7.5 Medidas de prevención, minimización y control

- Debido a que los inmuebles dentro del campus central tienen más de 70 años de antigüedad, es imperativo llevar a cabo procedimientos que aumenten la tenacidad del material de construcción para que sean más seguros para su uso.
- La carbonatación del cemento está influenciada por la presencia de CO<sub>2</sub>; disminuir en la medida de lo posible las fuentes móviles, al menos para los automóviles particulares, en el campus central de la Ciudad Universitaria de la UNAM sería un buen paso para avanzar en la conservación del sitio.
- La presencia de carbonato y bicarbonato en el ambiente es uno de los principales problemas a los que se enfrenta el material; sin embargo, hay poco que se pueda hacer debido a que su más probable fuente sea la resuspensión de suelos.
- El biodeterioro puede ser un problema grave para el material. Sin embargo, para estudiarlo a fondo es necesario caracterizar las especies de microorganismos que se encuentran en el área y su efecto en la matriz.

## 8. Discusión general

Después del análisis de cada uno de los sitios de estudio, se discuten varios patrones que comparten los materiales estudiados, así como las particularidades de cada uno de ellos.

El deterioro es inevitable: aunque las condiciones medioambientales a las que está expuesto el material de construcción fueran las óptimas para su conservación, eso no significa que el material sea inerte y no vaya a cambiar; solamente a que, en tales condiciones, su deterioro es más lento.

El depósito atmosférico húmedo tiene un papel crucial en el deterioro de los materiales de construcción estudiados. En la literatura hay evidencia (por ejemplo, Alves *et al*, 2021) de que el agua por sí misma es un iniciador de distintos mecanismos de deterioro, dependiendo del material, y en este estudio esto se comprueba: en todos los casos, hay una correlación directa entre el daño cuantificable en el material (ya sea a través del cambio de masa o de las propiedades de absorción de agua) y el volumen del depósito húmedo.

En todos los casos, el depósito atmosférico húmedo produjo la pérdida del material de construcción, mediante la disolución de minerales (o de algunos compuestos dentro de él). Es una buena variable para parametrizar el daño, porque en este caso, el deterioro puede ser presentado en una ecuación y sería más sencillo de cuantificar. Además, permite observar el efecto de distintos mecanismos de deterioro. Por ejemplo, permite comparar el daño que sufrieron los tres materiales estudiados, aunque la disolución solo fue el mecanismo principal de deterioro para el caso de la caliza y para el basalto rojo, mientras que para el mortero de cemento, el principal mecanismo de deterioro fue la carbonatación.

Los tres materiales presentaron el lavado de compuestos insolubles; sin embargo, este fue un mecanismo importante de deterioro solamente para el caso del tezontle, aunque en todos los casos, se perdieron compuestos que contienen  $\text{SiO}_2$ . El estudio de su expansión,

polimerización, disolución y cementación es crítico para el futuro del estudio del deterioro de los materiales de construcción en México, porque además de ser uno de los compuestos más comunes en la corteza terrestre, los materiales de construcción estudiados son ricos en minerales que contienen silicatos, y su estudio no ha sido una prioridad hasta ahora.

El pH tiene un papel importante en el deterioro de los materiales estudiados; en dos casos, el tezontle y la piedra múcar, este papel está limitado por el volumen precipitado, mientras que en el mortero de cemento, importa más el pH de la solución que su volumen. El pH puede propiciar condiciones preferentes para algún o algunos tipos de deterioro. En general, la lluvia ácida es la más perjudicial para los materiales, aunque por distintas razones. Por ejemplo, la solubilidad de compuestos del basalto depende directamente del pH de la solución (con un mínimo alrededor de  $\text{pH}=5.6$ ); el equilibrio que determina la solubilidad del carbonato de calcio depende del pH de la lluvia (como se observó en la ecuación 6.3); entre más ácida sea la solución, mayor será la neutralización de compuestos del mortero de cemento.

Además, el pH de la lluvia depende directamente de los compuestos presentes en la atmósfera; sin embargo, los contaminantes más importantes que no son gases se ha demostrado que tienen un papel importante, especialmente los aerosoles y las partículas suspendidas (Sosa-Echeverría *et al*, 2019).

La cromatografía iónica es una herramienta poderosa que debe ser más aprovechada como técnica analítica para conocer el estado de conservación de un material. Generalmente, la CI se utiliza solamente para conocer cualitativamente algunos compuestos presentes en el material, como productos de deterioro, pero la técnica ofrece mucho más que eso: a través de ella se pueden conocer los mecanismos activos de deterioro, como disolución, recristalización de sales y lavado de compuestos poco solubles, especialmente si se desarrolla un método analítico de  $\text{SiO}_2$  disuelto y se compara con depósito atmosférico húmedo de la región de estudio.

En general, en todos los sitios de estudio hay tres contaminantes principales que afectan al material: CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub> y partículas. Las fuentes principales para CO<sub>2</sub> son las fuentes móviles; para SO<sub>2</sub>, el uso de combustibles con alto contenido de azufre, mientras que las partículas tienen distintas fuentes dependiendo el sitio de estudio: pueden ser resuspensión de suelos o formarse a partir de los aerosoles atmosféricos con ayuda de los gases presentes en la atmósfera. Por lo tanto, las medidas en las fuentes deben estar directamente relacionadas con limitar su emisión, ya sea con mecanismos de control de emisiones, como el uso de filtros, o la eliminación de tales fuentes, como puede ser el cambio de combustibles a unos con menor contenido de azufre. Sin embargo, actualmente es complicado proponer soluciones novedosas, porque ya se han intentado y puesto en marcha políticas públicas que, eficientes o no, pueden producir otros problemas. Un ejemplo es la disminución de plomo en las gasolinas: aunque la concentración de plomo ha disminuido tanto en el aire ambiente de la Ciudad de México que el gobierno local ya no lo considera contaminante de interés y, de hecho, ya no se mide, su sustitución en las gasolinas ha provocado la crisis de ozono que afecta la ciudad actualmente.

*In situ*, las medidas más efectivas son la eliminación de las fuentes de contaminación del aire ambiente, especialmente de las fuentes móviles, aunque es todavía más importante identificar fuentes de emisión que, sin estar localizadas en la cercanía, pueden tener un impacto significativo. Es con esa intención que realizar un estudio análogo a la evaluación de impacto ambiental, en el que se considere el deterioro que puede provocar una nueva actividad, obra o proyecto importante en el patrimonio edificado de una zona o región sería un buen primer paso para responsabilizar a quienes lleven a cabo esa obra de la conservación, especialmente a través del pago de obras dedicadas a la conservación de los sitios de estudio. Un ejemplo sería la refinería de Dos Bocas, localizada en un área con una gran cantidad de sitios patrimoniales.

Finalmente, con el fin de poder llevar a cabo estudios de mayor envergadura acerca del deterioro del patrimonio edificado, es importante utilizar materiales “sanos” con composiciones y tratamientos que, además de no tener los daños que ha sufrido algún bien patrimonial, permitan el estudio estadístico de los resultados. Trabajar con material original es crucial para comprender aspectos como la técnica de manufactura, condiciones a las que ha estado expuesto el bien, o la identificación de materiales constitutivos, pero para poder llevar a cabo estudios que cuantifiquen el daño, es importante que no se exponga solamente una probeta de cada material a cada cara, sino más probetas a condiciones estandarizadas que nos den una idea del deterioro del material. Solo de esa manera se pueden realizar mapas de deterioro esperado y se puede pedir la aplicación y desarrollo de políticas públicas enfocadas ya no solo a un sitio de estudio, sino al patrimonio edificado en su conjunto.

## 9. Conclusiones

Este es un trabajo pionero en incluir conocimiento de distintas áreas de la Ingeniería para la interpretación del deterioro de tezontle y mortero de cemento como materiales de construcción del patrimonio edificado, ayudando al desarrollo de funciones de daño que no fueron encontradas en la literatura.

El depósito atmosférico fue evaluado y, para cada caso de estudio, los principales mecanismos de deterioro fueron identificados. Los tres materiales sufren deterioro químico. El mecanismo más común observado, y el más importante para caliza y tezontle, fue la pérdida de material debido a la disolución, aunque debe estudiarse más a fondo la relación entre disolución, lavado de compuestos no solubles y pérdida de material.

El estado del arte del papel de la ingeniería ambiental en el deterioro del patrimonio edificado se presenta en la sección 3.4, e incluye una revisión bibliográfica exhaustiva y los criterios de conservación como parte importante. La revisión bibliográfica mostró un sesgo respecto a los materiales y mecanismos de deterioro estudiados, porque se ha centrado en ciertas zonas de Europa, cuyas condiciones no son compartidas en todo el mundo.

Los parámetros atmosféricos que controlan el deterioro se identificaron: principalmente fueron el volumen de lluvia y su pH. Cuál de ellos es más importante depende del caso de estudio. Además, los principales contaminantes que impactan los materiales de construcción son  $\text{CO}_2$ ,  $\text{SO}_2$  y partículas.

Las reacciones que controlan el daño en los materiales a partir del depósito atmosférico húmedo incluyen, en todos los casos, la presencia de  $\text{CO}_2$ . Debido a la mayor proporción de sulfato en la lluvia ácida, el  $\text{SO}_2$  es su principal precursor, lo que lo convierte en un contaminante de interés para todos los casos.



El monitoreo de los contaminantes del aire ambiente y el depósito atmosférico húmedo son clave para la realización de investigaciones como esta: la atmósfera es un sistema en constante cambio, y su estudio es crucial para la conservación de patrimonio edificado.

Los resultados obtenidos mediante el intemperismo acelerado permitieron computar funciones de daño que mostraron una modelación adecuada del daño, con resultados muy similares al ser comparadas con el intemperismo *in situ*.

Para las probetas *in situ*, se observó crecimiento microbiológico en el tezontle y mortero de cemento. No se observó evidencia de recristalización de sales en ningún material, pero el cemento mostró signos de exfoliación.

El tipo de depósito húmedo que mayor deterioro provocó, así como su efecto en la masa, porosidad abierta y la capacidad de absorción de agua, depende del caso de estudio. Estos resultados se detallan, por caso de estudio, en los apartados en esta sección.

El efecto del depósito atmosférico húmedo en los materiales de construcción del patrimonio edificado, aunque tradicionalmente se ha cuantificado a través de periodos de tiempo, es mejor relacionarlo con volumen de lluvia debido a los periodos de sequía o años especialmente lluviosos.

Las propiedades de absorción de agua, aunque con resultados prometedores para los tres materiales, no fueron contundentemente confirmadas como una variable adecuada para el monitoreo del deterioro. En este sentido es urgente el desarrollo de variables para monitorear deterioro que puedan ser medidas en los sitios de estudio, como puede ser el cambio de composición química de los lixiviados por cromatografía iónica.

La cromatografía iónica demostró ser una herramienta útil para la identificación del estado de conservación y la identificación de los mecanismos de deterioro: permite conocer los mecanismos de deterioro activos, los principales iones lixiviados y no provoca daño en el material de construcción si se colecta muestra *in situ*.

A través del estudio de las patologías de deterioro, se identificaron los parámetros que los provocan, y a su vez, es posible sugerir, en cada caso, cuáles son las fuentes más probables de deterioro.

Las medidas propuestas de prevención son extensas, y se presentan en el capítulo posterior. Se espera que sean consideradas por los tomadores de decisiones.

La conservación del patrimonio edificado es una responsabilidad social compartida, pero es importante iniciar a incluir los efectos de fuentes determinadas como parte de los estudios previos a la autorización de obras grandes, con el fin de obtener recursos para intervenciones que ayuden a la conservación de los bienes.

## 9.1 Conclusiones para tezontle

El deterioro se debe principalmente a dos mecanismos: disolución de la matriz e intercambio catiónico de la lluvia con las arcillas (que también produce la expansión de tales minerales por adsorción y absorción de agua). Por lo tanto, el deterioro puede ser modelado como un proceso casi exclusivamente químico.

La variable principal que controla el deterioro del tezontle como parte del patrimonio edificado es el volumen de lluvia.

La composición química, en general es la segunda variable en importancia en el deterioro del basalto rojo. Entre los iones que tienen más importancia están  $H^+$ ,  $HCO_3^-$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $SO_4^{2-}$ .

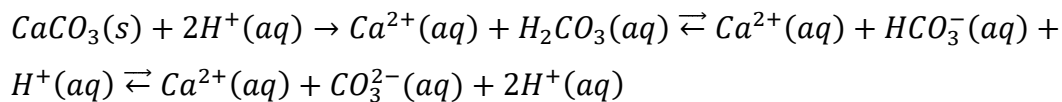
Aunque la capacidad de absorción de agua y la porosidad abierta pueden ser utilizadas cuidadosamente como variables para monitorear el deterioro, la masa sigue siendo la mejor variable para tal fin, especialmente cuando se trata de depósito húmedo no ácido.

La función de daño propuesta presenta buenos resultados, con una diferencia de menos de 1.5% respecto a 16 probetas expuestas *in situ*, y la presencia de biofilm no afecta su desempeño.

## 9.2 Conclusiones para *múcara*

La variable principal de deterioro provocado por el depósito atmosférico húmedo es el volumen, y en segundo lugar la composición química cuando las composiciones químicas se clasifican por pH.

El mecanismo principal de deterioro es la disolución del  $\text{CaCO}_3$ , de acuerdo con el equilibrio:



Lo que es una aportación de este trabajo, porque en la bibliografía se presenta solamente como la disolución del carbonato de calcio. Se sugiere, en el futuro, el estudio a profundidad de este equilibrio.

El principal precursor de lluvia ácida es el  $\text{SO}_4^{2-}$ , cuya fuente más probable es la quema de combustibles ricos en azufre por la actividad portuaria.

Debido a la naturaleza de la red de poros del material, la recristalización de sales no presenta un problema clave para el deterioro de la piedra *múcara*.

La función de daño calculada a partir de los resultados de intemperismo acelerado tiene buenos resultados cuando se aplica a las probetas de intemperismo *in situ* porque la diferencia de masa porcentual se encuentra en todos los casos, en el orden de las unidades de por ciento en masa.

## 9.3 Conclusiones para mortero de cemento

El pH tiene un efecto más importante que el volumen del depósito atmosférico húmedo. Esto se debe a que el pH tiene un papel crucial en los dos mecanismos de deterioro identificados: la neutralización de la lluvia al reaccionar con el material y la carbonatación.

Los fenómenos que controlan de deterioro causados por el depósito atmosférico húmedo son:

- La carbonatación de los compuestos presentes en el material, principalmente alita, belita, portlandita y Silicato Cálcico Hidratado. Este fenómeno está influenciado por la concentración de CO<sub>2</sub>, la alcalinidad de la solución, y el volumen de lluvia. La carbonatación produce la decalcificación de los materiales.
- La neutralización de la acidez de la lluvia mediante la reacción con óxidos e hidróxidos del material. Esto forma productos de deterioro que, aunque en principio disminuyen la microporosidad del material, a largo plazo provocan esfuerzos internos en el material que pueden ocasionar microfracturas y provocar disminución de porosidad y pérdida de masa.

La literatura ha mencionado la dificultad de estudiar estos fenómenos termodinámicamente, pues se han observado comportamientos que, según los cálculos y simulaciones fisicoquímicos, no deberían ocurrir, como la decalcificación (Guo *et al*, 2023).

El deterioro del cemento puede provocar problemas estructurales.

Existen otros mecanismos que pueden ser importantes, como la recristalización de sales y el biodeterioro, que se recomienda estudiar a futuro.

# 10. Recomendaciones generales

Evitar, en la medida de lo posible la presencia de fuentes de emisión, especialmente de los contaminantes de importancia que para los tres materiales son:

- CO<sub>2</sub>. Su emisión se debe principalmente a la combustión, especialmente en fuentes móviles. Las medidas más eficaces son limitar en las cercanías el tráfico de vehículos.
- SO<sub>2</sub>. La fuente principal es la combustión y las zonas de emisión principales son: la zona industrial Tula-Vito-Apasco para los sitios de la Ciudad de México, y el tráfico marítimo para el puerto de Veracruz. Lo recomendable sería el uso de combustibles con un contenido de azufre muy bajo, así como la implementación de sistemas de control de emisiones, como los Scrubber o su burbujeo en agua para producir ácido sulfúrico.
- Partículas suspendidas: sus fuentes principales son la resuspensión de polvos, y los aerosoles y gases del aire ambiente, especialmente el SO<sub>2</sub> convertido en SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>. En este caso, solo se puede reducir la emisión de gases y partículas que facilitan el crecimiento de los aerosoles, mediante sistemas de control de emisiones, como filtros, ciclones o precipitadores. En el caso del Templo Mayor y del puerto de Veracruz es especialmente importante porque las más probables fuentes de emisión están relacionadas con procesos de combustión, lo que incluye fuentes móviles y actividad industrial, por ejemplo.

Además, es importante el desarrollo e implementación de medidas para las actividades llevadas a cabo por la industria de la construcción. Debido a la dificultad de aplicación de una reglamentación acerca de la emisión de contaminantes, especialmente partículas, en obras de construcción, remodelación o reparación de un inmueble, se sugiere al menos el desarrollo de un factor de emisión para este tipo de actividad. Este factor es difícil que lo desarrolle la

US-EPA que, debido a que los sistemas constructivos más utilizados en Estados Unidos son distintos.

La continuidad del sistema de monitoreo atmosférico de la Ciudad de México, especialmente las redes automáticas de monitoreo atmosférico (RAMA), red de depósito atmosférico (REDDA) y red manual (REDMA), para monitorear las condiciones a las que están expuestas los sitios patrimoniales y, más importante aún, la población de los sitios de estudio. En el caso de Veracruz, reiniciar o hacer públicas las mediciones de calidad del aire, debido a que no se cuenta con acceso a datos de contaminantes en el aire ambiente ni a composición y volumen del depósito atmosférico húmedo.

El monitoreo de la composición del depósito atmosférico húmedo, para conocer los más probables mecanismos de deterioro que sufrirán los sitios de estudio, en especial de  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  y  $\text{NO}_3^-$ .

El monitoreo continuo de la capacidad de absorción de agua de los materiales de construcción mediante el tubo Karsten. De esa forma, se puede conocer la evolución de las sales recristalizadas y los productos de deterioro del material.

El estudio de mecanismos de deterioro que no fueron estudiados en este proyecto, como el biodeterioro, la fatiga térmica, la expansión de arcillas o los desastres naturales.

El objetivo a largo plazo de este proyecto de investigación es promover la preservación del patrimonio edificado como conjunto, aunque la tendencia mundial es que el presupuesto para tal fin es siempre más reducido. Por lo tanto, a pesar de que una de las medidas más utilizadas en el campo de la conservación es la aplicación de recubrimientos, su uso no se recomienda porque, aunque funcionan bien, deben ser aplicados periódicamente, lo que significa que su aplicación está sujeta a disponibilidad presupuestaria, y es una mejor estrategia combatir el problema causado por la contaminación del aire ambiente de raíz.

# 11. Bibliografía

- Alonso, E. y Martínez, L. (2003), *The role of environmental sulfur on degradation of ignimbrites of the Cathedral in Morelia, Mexico*, Building and Environment 38, 861 – 867.
- Alves, C., Figueiredo, C. A. M., Sanjurjo-Sánchez, J., & Hernández, A. C. (2021). *Effects of Water on Natural Stone in the Built Environment—A Review*. Geosciences (Vol. 11, Issue 11, p. 459). MDPI AG. <https://doi.org/10.3390/geosciences11110459>
- Amodio, M.; Catino, S.; Dambruoso, P.R.; de Gennaro, G.; di Gilio, A.; Giungato, P.; Laiola, E.; Marzocca, A.; Mazzone, A.; Sardaro, A. y Tutino, M. (2014) *Atmospheric Deposition: Sampling Procedures, Analytical Methods, and Main Recent Findings from the Scientific Literature*, Advances in Meteorology. 2014 (2014). <https://doi.org/10.1155/2014/161730>.
- Araoz, G. (2011), *Preserving heritage places under a new paradigm*, Journal of Cultural Heritage Management and Sustainable Development, Vol. 1 Issue 1 pp. 55 – 60 DOI: <http://dx.doi.org/10.1108/20441261111129933>
- Arribas, I.; Vegas, I.; García, V.; Vigil de la Villa, R.; Martínez-Ramírez, S.; Frías, M. (2018). *The deterioration and environmental impact of binary cements containing thermally activated coal mining waste due to calcium leaching* Journal of Cleaner Production (Vol. 183, pp. 887–897). Elsevier BV. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.02.127>
- Ashworth, G. (2011) *Preservation, Conservation and Heritage: Approaches to the Past in the Present through the Built Environment*, Asian Anthropology, 10:1, 1-18, DOI: 10.1080/1683478X.2011.10552601
- ASTM (American Standard for Testing Materials) (2014) ASTM G59-97 (2014) *Standard Test Method for Conducting Potentiodynamic Polarization Resistance Measurements* en Book of standards 03.02

- Ausset, P., Crovisier, J. L., Del Monte, M., Furlan, V., Girardet, F., Hammecker, C., Jeannette, D. y Lefevre, R. A. (1996). *Experimental study of limestone and sandstone sulphation in polluted realistic conditions: The Lausanne Atmospheric Simulation Chamber (LASC)*. *Atmospheric Environment*, 30(18), 3197–3207. doi:10.1016/1352-2310(95)00495-5
- Azevedo Salomao, Eugenia María (2010) *Conservación y reutilización del patrimonio urbano-arquitectónico mexicano. Estudio de caso: el centro histórico de la ciudad de Morelia, Michoacán*. *Locus: revista de historia, Juiz de Fora, Minas Gerais, Brasil*, v. 16, n. 2, 53-77.
- Ba Cuong Nguyen; Sauveur Belviso; Nikolaos Mihalopoulos; Jacques Gostan; Paul Nival (1988). *Dimethyl sulfide production during natural phytoplanktonic blooms*. , 24(2), 133–141. doi:10.1016/0304-4203(88)90044-8
- Bacci, P.; Del Monte, M.; Sabbioni, C. y Zappia, G. (1991) *Black crusts as air pollution indicators en Science, Technology and European cultural heritage*, Commission of the European Communities, editors: Baer, N.S.; Sabbioni, C. y Sors, A.I., Butterworth-Heinemann Ltd, Oxford, 462-464.
- Baer N.S. and Berman S. (1983) In *Proceedings of the 76th Annual Meeting of the APCA*. Air Pollution Control Association, Atlanta, No. 5.7.
- Beck, H.E.; Zimmerman, N.E.; McVicar, T.R.; Vergopolan, N.; Berg, A. y Wood, E.F. (2018) *Data Descriptor: Present and future Köppen-Geiger climate classification maps at 1-km resolution*, *Scientific Data*, Vol. 5, Issue 1, 1-12 DOI: 10.1038/sdata.2018.214.
- Becker, S.; Potchter, O. y Yaakov Y.(2003). *Calculated and observed human thermal sensation in an extremely hot and dry climate*. 35(8), 747–756. doi:10.1016/s0378-7788(02)00228-1



- Behlen A., Wittenburg C, Steiger M. and Dannecker W. (1996) In *Proceedings of the 8th International Congress on Deterioration and Conservation of Stone*, ed. Riederer J. Moller Druck und Verlag, Berlin, Vol. 1, pp. 377-385.
- Bell, F. G. (1993). *Durability of carbonate rock as building stone with comments on its preservation*. *Environmental Geology*, 21(4), 187–200. doi:10.1007/bf00775905
- Berner, E., Berner, R., 2012. *Global environment: Water, air and geochemical cycles*. Princeton University Press
- Best, M. G. y Christiansen, E. H. (2001). *Igneous Petrology*. *Geol. Mag.* 139, 2002, DOI: 10.1017/S0016756802216507
- Bonazza, A., Brimblecombe, P., Grossi, C. M., y Sabbioni, C. (2007). *Carbon in Black Crusts from the Tower of London*. *Environmental Science & Technology*, 41(12), 4199–4204. doi:10.1021/es062417w
- Bonazza, Alessandra; De Nuntiis, Paola; Mandrioli, Paolo y Sabbioni, Cristina (2017) *Aerosol Impact on cultural heritage: Deterioration processes and strategies for preventive conservation*, in *Atmospheric Aerosols: Life cycles and effects on air quality and climate*, Tomasi, C.; Fuzzi, S. and Kokhanovsky, A. editors, Wiley, Germany, 645-670.
- Bonazza, A. y Sabbioni, Cristina (2016) *Composition and chemistry of crusts on stone in Urban Pollution and changes to materials and building surfaces*, Brimblecombe Peter, Editor. Imperial College Press, Singapore.
- Bonazza, A.; Messina, P.; Sabbioni, C.; Grossi, C.M. y Brimblecombe, P. (2009a) *Mapping the impact of climate change on surface recession of carbonate buildings in Europe*, *Science of the Total Environment*. 407 (2009) 2039–2050. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2008.10.067>.

- Bonazza, A., Sabbioni, C., Messina, P., Guaraldi, C., & De Nuntiis, P. (2009b). *Climate change impact: Mapping thermal stress on Carrara marble in Europe*. *Science of The Total Environment*, 407(15), 4506–4512. doi:10.1016/j.scitotenv.2009.04.008
- Borrelli, E. (1999) *Porosity*, ARC Laboratory Handbook, Conservation of architectural heritage historic structures and materials, ICCROM, Rome.
- Bortz, S.; Stecich, J.; Wonneberger, B., y Chin, I. (1993). *Accelerated weathering in building stone*. *International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences & Geomechanics Abstracts*, 30(7), 1559–1562. doi:10.1016/0148-9062(93)90156-8
- Bortz, S. y Wonneberger, B. (2000) "*Predicting the Durability of Building Stone Using Accelerated Weathering*," in *Durability 2000: Accelerated and Outdoor Weathering Testing*, ed. W. Ketola and J. Evans (West Conshohocken, PA: ASTM International, 2000), 116-132. <https://doi.org/10.1520/STP12478S>
- Bravo, H.; Soto, R.; Saavedra, M.I.; Torres, R.; Granada, L.M. y Sanchez, P. (1998) *Acid rain in Mexico case: Maya monuments*, in: C.A. Brebbia, C.F. Ratto, H. Power (Eds.), *Air Pollution IV (Advances in Air Pollution)*, WIT Press, Boston, 1998. [www.witpress.com](http://www.witpress.com), (accessed April 28, 2020).
- Bravo, A.H.; Sosa, E.R.; Sánchez, A.P.; Alarcón, J.A.L; Soto, A.R y Hernández T., J. (2005) *Importance of characterization of building material of heritage pre-hispanic and early Spanish monuments and the effects of acid deposition*. 98th Annual Conference & Exhibition of the Air & Waste Management Association, New Orleans, Louisiana, June.
- Bravo, A.H.; Soto, A.R; Sosa, E.R.; Sánchez, A.P.; Alarcón, J.A.L; Kahl, J.; Ruíz, B.J. (2006) *Effect of Acid rain on building material of the El Tajín Archaeological Zone, in Veracruz, México*. *Environmental Pollution*, Vol. 144, 655-660.

- Brimblecombe, P. (2003) *Background Controls on Urban Stone Decay: Lessons from Natural Rock Weathering* en *Air Pollution Reviews Vol. 2. The Effects of Air Pollution*, Brimblecombe, P. editor, Imperial College Press, Singapore, 1-30.
- Brimblecombe, P. (2011) *The Big Smoke. A history of air pollution in London since medieval times*, Routledge, New York, USA.
- Bujan, M. A. y Baharum, N. (2017) *A simplified guide to determination of sample size requirements for estimating the value of intraclass correlation coefficient: a review* Archives of Orofacial Sciences (2017), 12(1): 1-11.
- Camuffo, D. (2016) *Weathering of Building Materials*, in: 2016: pp. 19–64. [https://doi.org/10.1142/9781783268863\\_0002](https://doi.org/10.1142/9781783268863_0002)
- Caneva, G.; Nugari, M.P. y Salvadori, O. (2008) *Plant Biology for Cultural Heritage*, The Getty Conservation Institute, Los Angeles.
- Cardell-Fernández, C., Vleugels, .G., Torfs, .K. (2002). *The processes dominating Ca dissolution of limestone when exposed to ambient atmospheric conditions as determined by comparing dissolution models.* Env Geol 43, 160–171 (2002). <https://doi.org/10.1007/s00254-002-0640-x>
- Carricart-Ganivert, Juan P. (1998) Corales escleractinos, “piedra mucar” y San Juan de Ulúa, Veracruz Ciencia y Desarrollo, Volumen 141, Conacyt, 70-73.
- Cassar, J.; Winter, M. G.; Marker, B. R.; Walton, N. R.G.; Entwisle, D. C.; Bromhead, E. N. y Smith, J. W.N. (2014) *Introduction to stone in historic buildings: characterization and performance* Geological Society, London, Special Publications, 391, 1–5, <http://dx.doi.org/10.1144/SP391.10>.

- Castellote, M.; Llorente, I.; Andrade, C. (2003) *Accelerated leaching of ultra high performance concretes by application of electrical fields to simulate their natural degradation*. Mat. Struct. 36, 81–90 (2003). <https://doi.org/10.1007/BF02479521>
- Castillo-Miranda, Javier Omar; Torres-Jardón, Ricardo; García-Reynoso, José Agustín; Mar-Morales, Bertha E.; Rodríguez-Gómez, Francisco Javier y Ruiz-Suárez, Luis Gerardo (2017) *Mapping recession risk for cultural heritage stone in Mexico City due to dry and wet deposition of urban air pollutants*, *Atmósfera* 30(3), 189-207.
- Cement. (2011). *Building Materials in Civil Engineering*, 46–423. doi:10.1533/9781845699567.46
- Chen, W.L.; Grabowski, R.C. y Goel, S. (2022) *Clay Swelling: Role of Cations in Stabilizing/Destabilizing Mechanisms*, *ACS Omega* 2022, Vol. 7, No. 4, 3185–3191 <https://doi.org/10.1021/acsomega.1c04384>
- Cheng, S.; Wu, Z.; Wu, Q.; Chen, X.; Shui, Z.; Lu, J.-X. (2022). *Degradation characteristics of Portland cement mortar incorporating supplementary cementitious materials under multi-ions attacks and drying-wetting cycles*. *Journal of Cleaner Production* (Vol. 363, p. 132378). Elsevier BV. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.132378>
- Chi, J. M., Huang, R., & Yang, C. C. (2002). *Effects of Carbonation on Mechanical Properties and Durability of Concrete Using Accelerated Testing Method* *Journal of Marine Science and Technology* (Vol. 10, Issue 1). National Taiwan Ocean University. <https://doi.org/10.51400/2709-6998.2296>
- Ciantelli, C.; Palazzi, E.; von Hardenberg, J.; Vaccaro, C.; Tittarelli, F. y Bonazza, A. (2018) *How Can Climate Change Affect the UNESCO Cultural Heritage Sites in Panama?*, *Geosciences*. 8 (2018) 296. <https://doi.org/10.3390/geosciences8080296>

- Colman, Steven M. (1982) *Chemical weathering of basalts and andesites*, Geological Survey Professional Paper 1246, United States Government Printing Office, USA.
- CONACULTA, Consejo Nacional para la Cultura y las Artes (2010) Atlas de infraestructura y patrimonio cultural de México, Primera edición, 2010, CONACULTA, <http://sic.gob.mx/atlas2010/fo/ATLAS-1a-parte.pdf>
- Coordinación General de Puertos y Marina Mercante (2018) *Anuario Estadístico del Transporte Marítimo 2016*, Disponible en: <https://www.gob.mx/puertoymarinamercante/acciones-y-programas/anuario-estadistico-del-transporte-maritimo-152972>
- Corvo, F.; Reyes, J.; Valdes, C.; Villaseñor, F.; Cuesta, O.; Aguilar, D. y Quintana, P. (2010) *Influence of air pollution and humidity on limestone materials degradation in historical buildings located in cities under tropical coastal climates*, Water, Air, and Soil Pollution. 205 (2010) 359–375. <https://doi.org/10.1007/s11270-009-0081-1>.
- Crundwell, F. (2017) On the Mechanism of the Dissolution of Quartz and Silica in Aqueous Solutions ACS Omega 2017, 2, 3, 1116–1127. Publication Date: March 22, 2017 <https://doi.org/10.1021/acsomega.7b00019>
- De' Gennaro, M., Calcaterra, D., Cappelletti, P., Langella, A., & Morra, V. (2000). *Building stone and related weathering in the architecture of the ancient city of Naples*. Journal of Cultural Heritage, 1(4), 399–414. doi:10.1016/s1296-2074(00)01096-7
- de Foy, B., Krotkov, N. A., Bei, N., Herndon, S. C., Huey, L. G., Martínez, A.-P., Ruiz-Suárez, L. G., Wood, E. C., Zavala, M., and Molina, L. T. (2009) *Hit from both sides: tracking industrial and volcanic plumes in Mexico City with surface measurements and OMI SO<sub>2</sub> retrievals during the MILAGRO field campaign*, Atmos. Chem. Phys., 9, 9599–9617, <https://doi.org/10.5194/acp-9-9599-2009>, 2009.

- de Jong, Ferdinand (2007) *A Masterpiece of Masquerading: Contradictions of Conservation in Intangible Heritage en Reclaiming Heritage: Alternative Imaginaries of Memory in West Africa*. Editor sin especificar, pp. 161-84.
- De Marco, Alessandra; Screpantia, Augusto; Mircea, Mihaela, Piersanti, Antonio, Prietti, Chiara y Fornasiero, Francesca (2017). *High resolution estimates of the corrosion risk for cultural heritage in Italy*, Environmental Pollution Vol. 226, July 2017, Pages 260–267
- Delvigne, J. (1998) *Atlas of micromorphology of mineral alteration and weathering*, The Canadian mineralogist, Ontario, Canada.
- Del Monte M., Sabbioni C, Ventura A. and Zappia G. (1984) *Crystal growth from carbonaceous particles*, Science of The Total Environment Volume 361 July 1984 Pages 247-254
- Doehne, E. y Price, C.A. *Stone Conservation An Overview of Current Research* Second Edition, 2010. [www.gettypublications.org](http://www.gettypublications.org) (accessed April 16, 2020).
- Douglas-Jones, R., Hughes, J. J., Jones, S., & Yarrow, T. (2016). *Science, value and material decay in the conservation of historic environments*. Journal of Cultural Heritage, 21, 823–833. doi:10.1016/j.culher.2016.03.007
- Dümcke, C. y Gnedovsky, M. (2013) *The Social and Economic Value of Cultural Heritage: literature review*. European expert network on culture (EENC). Disponible en: <http://archive.interarts.net/descargas/interarts2557.pdf>
- Dungani, R., Aditiawati, P., Nazrul Islam, M., Sri Aprilia, N. A., Hartati, S., Sulaeman, A., ... Sutrisno. (2019). *Evaluation of the effects of decay and weathering in cellulose-reinforced fiber composites*. *Durability and Life Prediction in Biocomposites, Fibre-Reinforced Composites and Hybrid Composites*, 173–210. doi:10.1016/b978-0-08-102290-0.00009-x

- Dursun, Felat; Topal, Tamer (2019). *Durability assessment of the basalts used in the Diyarbakır City Walls, Turkey*. Environmental Earth Sciences, 78(15), 456–. doi:10.1007/s12665-019-8466-y
- D’Orville, Hans (2005), *Globalization and intangible cultural heritage: Opportunities, threats and challenges* en *International Conference: Globalization and Intangible Cultural Heritage 2004*, editado por UNESCO, Paris, pp. 32-39.
- Earle, S. (2015) *Chapter 3. Intrusive igneous rocks* en *Physical geology*. Second edition, British Columbia University, Canada, 65-97. Disponible en <https://opentextbc.ca/physicalgeology2ed/wp-content/uploads/sites/298/2019/08/Physical-Geology-2nd-Edition-Chapter-3-Intrusive-Igneous-Rocks.pdf>
- Elsalamawy, M., Mohamed, A. R., & Kamal, E. M. (2019). *The role of relative humidity and cement type on carbonation resistance of concrete*. Alexandria Engineering Journal (Vol. 58, Issue 4, pp. 1257–1264). Elsevier BV. <https://doi.org/10.1016/j.aej.2019.10.008>
- EUM, Estados Unidos Mexicanos (2018) *Ley federal sobre monumentos y zonas arqueológicas, artísticas e históricos*, 6 de mayo de 1972 (última reforma 16 de febrero de 2018), Diario Oficial de la Federación, México.
- EUM (1982) *Declaración de México sobre las Políticas Culturales* en Conferencia Mundial sobre las Políticas Culturales, disponible en <https://sic.cultura.gob.mx/documentos/927.pdf>
- Ferretti, D., & Bažant, Z. P. (2006). *Stability of ancient masonry towers: Moisture diffusion, carbonation and size effect*. Cement and Concrete Research (Vol. 36, Issue 7, pp. 1379–1388). Elsevier BV. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2006.03.013>

- Fuentes García, G.; Sosa Echeverría, R.; Baldasano Recio, J.M.; W. Kahl, J.D.; Granados Hernández, E.; Alarcón Jiménez, A.L.; Antonio Durán, R.E. (2021) Atmospheric Emissions in Ports Due to Maritime Traffic in Mexico. *J. Mar. Sci. Eng.* 2021, 9, 1186. <https://doi.org/10.3390/jmse9111186>
- García-Escalante, Jennifer Sandra; García-Reynoso, José Agustín; Jazcilevich-Diamant, Arón; Gerardo Ruiz-Suárez, Luis (2014). *The influence of the Tula, Hidalgo complex on the air quality of the Mexico City Metropolitan Area.* *Atmósfera*, 27(2), 215–225. doi:10.1016/S0187-6236(14)71111-7
- García-Romero, E. y Suárez, M. (2021) *The alteration of Miraflores Basalt (Panama): Mineralogical and textural evolution* *Applied Clay Science*. Volume 205, May 2021, 106036. Doi: 10.1016/j.clay.2021.106036
- Gauri, K. L. and Gwinn, J. A. (1982) *Deterioration of marble in air containing 5-10 ppm SO<sub>2</sub> and NO<sub>2</sub>.* *Durability Building Materials* 1, 217-223.
- Ghedini, N.; Sabbioni, C.; Bonazza, A. y Gobbi, G. (2006) *Chemical–Thermal Quantitative Methodology for Carbon Speciation in Damage Layers on Building Surfaces.* *Environmental Science & Technology*, 40(3), 939–944. doi:10.1021/es050164l
- Ghedini, N.; Ozga, I.; Bonazza, A.; Dilillo, M.; Cachier, H.; Sabbioni, C. (2011) *Atmospheric aerosol monitoring as a strategy for the preventive conservation of urban monumental heritage: The Florence Baptistery.* *Atmospheric Environ.* 2011, 45, 5979–5987.
- Gifkins, C.; Herrmann, W. y Large, R. (2005) *Altered Volcanic Rocks; A Guide to Description and Interpretation*, Centre for Ore Deposit Research, University of Tasmania.
- Giovannoni, G. (1931) *Il restauro dei monumenti*, consultado en <https://conservacion.inah.gob.mx/normativa/wp-content/uploads/Documento3011.pdf>



- Gomez-Heras, M. y McCabe, S. (2015) *Weathering of stone-built heritage: A lens through which to read the Anthropocene*, *Anthropocene*. 11 (2015) 1–13. <https://doi.org/10.1016/j.ancene.2015.12.003>.
- Graue, B.; Siegesmund, S. y Middendorf, B. (2011) *Quality assessment of replacement stones for the Cologne Cathedral: Mineralogical and petrophysical requirements*, *Environmental Earth Sciences*. 63 (2011) 1799–1822. <https://doi.org/10.1007/s12665-011-1077-x>.
- Graue, B.; Siegesmund, S.; Oyhantcabal, P.; Naumann, R.; Licha, T. y Simon, K. (2013) *The effect of air pollution on stone decay: The decay of the Drachenfels trachyte in industrial, urban, and rural environments-a case study of the Cologne, Altenberg and Xanten cathedrals*, *Environmental Earth Sciences*. 69 (2013) 1095–1124. <https://doi.org/10.1007/s12665-012-2161-6>.
- Griffin, P.S.; Indictor, N. y Koestler, R.J. (1991) *The Biodeterioration of Stone: a Review of Deterioration Mechanisms, Conservation Case Histories, and Treatment* *International Biodeterioration* 28 ( 1991 ) 187-207
- Grossi, C. M., Brimblecombe, P., Menéndez, B., Benavente, D., Harris, I., y Déqué, M. (2011). *Climatology of salt transitions and implications for stone weathering*. *Science of The Total Environment*, 409(13), 2577–2585. doi:10.1016/j.scitotenv.2011.03.029
- Gu, J.-D., Ford, T. E., Berke, N. S., & Mitchell, R. (1998). *Biodeterioration of concrete by the fungus Fusarium* *International Biodeterioration & Biodegradation* (Vol. 41, Issue 2, pp. 101–109). Elsevier BV. [https://doi.org/10.1016/s0964-8305\(98\)00034-1](https://doi.org/10.1016/s0964-8305(98)00034-1)
- Guan, P.; Ng, C. W.; Sun, M. y Tang, W. (2001). *Weathering indices for rhyolitic tuff and granite in Hong Kong*. *Engineering Geology*, 59(1-2), 147–159. doi:10.1016/s0013-7952(00)00071-5

- Gudbrandsson, S. (2013) *Experimental weathering rates of aluminium-silicates. Geochemistry*. Tesis doctoral, Université Paul Sabatier - Toulouse III, 2013. English.
- Guo, J.; Li, X.; Xu, Y.; Zhang, P.; Wang, K. (2023). *Neutralization evolution of concrete under acid rain and carbonation erosion: a review*. Journal of Materials Research and Technology (Vol. 25, pp. 1376–1405). Elsevier BV. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2023.06.040>
- Haldar, S. K., & Tišljarić, J. (2014). *Igneous Rocks*. Introduction to Mineralogy and Petrology, 93–120. doi:10.1016/b978-0-12-408133-8.00004-3
- Hazen, Robert M.; Sverjensky, Dimitri A.; Azzolini, David; Bish, David L.; Elmore, Stephen C.; Hinnov, Linda; Milliken, Ralph E. (2013) *Clay mineral evolution* American Mineralogist, Volume 98, pages 2007–2029.
- Hemond, H.F. y Fechner, E.J. (2015) *The Atmosphere in: Chemical Fate and Transport in the Environment*, Elsevier, 2015: pp. 311–454. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-398256-8.00004-9>.
- Henley KJ. (1967) en *Proceedings Clean Air Conference*. Blackpool, pp. 55-60
- Herrera, L. K., & Videla, H. A. (2004). *The importance of atmospheric effects on biodeterioration of cultural heritage constructional materials*. International Biodeterioration & Biodegradation, 54(2-3), 125–134. doi: 10.1016/j.ibiod.2004.06.002
- Ho, L. S.; Nakarai, K.; Ogawa, Y.; Sasaki, T.; Morioka, M. (2018). *Effect of internal water content on carbonation progress in cement-treated sand and effect of carbonation on compressive strength*. Cement and Concrete Composites (Vol. 85, pp. 9–21). Elsevier BV. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2017.09.016>
- Huang, Y.C.; Rao, A.; Huang, S.J.; Chang, C.Y.; Dreschsler, M.; Knaus, J.; Chan, J.C.C.; Raiteri, P.; Gale, J.D. y Gebauer, D. (2021) *Uncovering the Role of Bicarbonate in Calcium*

*Carbonate Formation at Near-Neutral pH*, Angewandte Chemie International Edition, Volume 60, Issue 30 July 19, 2021 Pages 16707-16713 10.1002/anie.202104002

INAH, Instituto Nacional de Antropología e Historia (2020a) *Zona Arqueológica de Templo Mayor*, <https://www.inah.gob.mx/zonas/120-zona-arqueologica-templo-mayor>

INAH (2020b) *Museo Local Fuerte de San Juan de Ulúa*, <https://www.sanjuandeulua.inah.gob.mx/>

Ingham, J. P. (2013). *Concrete*. In *Geomaterials Under the Microscope* (pp. 75–120). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-407230-5.50013-3>

Irwin, J.; Tidblad, J. y Kucera, V. (2009) *Air quality policy* en *The Effects of Air Pollution on Cultural Heritage*, Hamilton, R.; Kucera, V.; Tidblad, J. y Watt, J. <https://doi.org/10.1007/978-0-387-84893-8>

ISO, International Standard Organization (2012) *ISO 9225:2012. Corrosion of metals and alloys — Corrosivity of atmospheres — Measurement of environmental parameters affecting corrosivity of atmospheres*, 2<sup>nd</sup> edition.

Johansson, L. G., Lindqvist, O. and Mangio, R. E. (1988) *Corrosion of calcareous stones in humid air containing SO<sub>2</sub> and NO<sub>2</sub>*. *Durability Building Materials* 5, 439-449.

Kahl, J.D.W.; Bravo-Álvarez, H.; Sosa-Echeverría, R.; Sánchez-Álvarez, P. Alarcón-Jiménez, A.L. y Soto-Ayala, R. (2007) *Characterization of atmospheric transport to the El Tajín archaeological zone in Veracruz, México*, 2007 *Atmósfera* vol.20 no.4 México oct. 2007.

Karadağ, Ö. y Aktaş, S. (2012) *Optimal Sample Size Determination for the ANOVA Designs* *International Journal of Applied Mathematics & Statistics*, *Int. J. Appl. Math. Stat.*; Vol. 25; Issue No. 1; Year 2012, ISSN 0973-1377 (Print), ISSN 0973-7545 (Online).

- Kozłowski R., Magiera J., Weber J. y Haber J. (1990) *Decay and conservation of Pińczów porous limestone. 1. Lithology and weathering* Studies in Conservation 35, 205-221.
- Kumari, N., & Mohan, C. (2021). Basics of Clay Minerals and Their Characteristic Properties. IntechOpen. doi: 10.5772/intechopen.97672
- La Russa, Mauro F.; Belfiore, Cristina M.; Comite, Valeria; Barca, Donatella, Bonazza, Alessandra; Ruffolo, Silvestro A.; Crisci, Gino M. y Pezzino, Antonio (2013), *Geochemical study of black crusts as a diagnostic tool in cultural heritage*, Applied Physics A, 113:1151–1162.
- Lan, T.T.N.; Nishimura, R.; Tsujino, Y.; Satoh, Y.; Thoa, N.T.P; Yokoi, M. y Maeda, Y. (2005) *The effects of air pollution and climatic factors on atmospheric corrosion of marble under field exposure*, Corrosion Science. 47 (2005) 1023–1038. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2004.06.013>.
- Lee, C. H., Lee, M. S., Suh, M., & Choi, S.-W. (2004). *Weathering and deterioration of rock properties of the Dabotap pagoda (World Cultural Heritage), Republic of Korea*. Environmental Geology, 47(4), 547–557. doi:10.1007/s00254-004-1177-y
- Leonard, Kathleen M. (2001) *Brief History of Environmental Engineering "The World's Second Oldest Profession"* en *International Engineering History and Heritage: Improving Bridges to ASCE's 150th Anniversary*, Rogers, J. y Fredrich, A., editores, American Society of Civil Engineers, Estados Unidos, pp. 389-393.
- Le Bas, M.J.; Le Maitre, R.W.; Streckeisen, A. y Zanettin, B. (1986) *A chemical classification of volcanic rocks based on the total alkali-silica diagram* Journal of Petrology, VoL 27, P.rt 3, pp 745-750, 1986

- Li, J.; Yu, Q.; Huang, H.; Yin, S. (2019) *Effects of Ca/Si Ratio, Aluminum and Magnesium on the Carbonation Behavior of Calcium Silicate Hydrate*. *Materials* 2019, 12, 1268. <https://doi.org/10.3390/ma12081268>
- Linares-Londoño, O.J. (2010) *De héroes, naciones milenarias y guerras fratricidas. Tres mitos fundacionales en tres relatos historiográficos de la nación mexicana*. *Folios • Segunda época* • N.o 32 • Segundo semestre de 2010 • pp. 7-22. <http://www.scielo.org.co/pdf/folios/n32/n32a01.pdf>
- Liu, R., Liu, H., Sha, F., Yang, H., Zhang, Q., Shi, S., & Zheng, Z. (2018). *Investigation of the Porosity Distribution, Permeability, and Mechanical Performance of Pervious Concretes*. *Processes*, 6(7), 78. doi:10.3390/pr6070078
- Livingston RA. (1992) *Graphical methods for examining the effects of acid rain and sulfur dioxide on carbonate stones* en: Delgado Rodrigues J, Henriques F, Telmo Jeremias F, editors. *Proceedings of the 7th International Congress on Deterioration and Conservation of Stone*; 1992. p. 375–86
- Livingston, R.A. (2016) *Acid rain attack on outdoor sculpture in perspective*, *Atmospheric Environment*. 146 (2016) 332–345. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2016.08.029>
- Lonchez Bolaños, José (2015) *La Red Meteorológica (REDMET) y telemetría del Sistema de Monitoreo Atmosférico de la ciudad de México (SIMAT) Informe de trabajo profesional para titulación*, Facultad de Ingeniería, UNAM, consultada en <http://www.ptolomeo.unam.mx:8080/xmlui/bitstream/handle/132.248.52.100/7963/Informe%20de%20actividades%203.pdf?sequence=1>
- López Luján, Leonardo; Torres, Jaime y Montúfar, Aurora (2003) *Los materiales constructivos del Templo Mayor de Tenochtitlan en Estudios de cultura Náhuatl*. Volumen 34, UNAM, México, 137-166. Disponible en: <http://www.historicas.unam.mx/publicaciones/revistas/nahuatl/pdf/ecn34/677.pdf>

- Manohar, S.; Bala, K.; Santhanam, M.; Menon, A. (2020). *Characteristics and deterioration mechanisms in coral stones used in a historical monument in a saline environment*. Construction and Building Materials (Vol. 241, p. 118102). Elsevier BV. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.118102>
- McCoy, M.; Alderson, H.; Hemi, R.; Cheng, H.; Edwards, R. (2016) *Earliest direct evidence of monument building at the archaeological site of Nan Madol (Pohnpei, Micronesia) identified using 230 Th/U coral dating and geochemical sourcing of megalithic architectural stone*. Quat. Res. 2016, 86, 295–303 doi: 10.1016/j.yqres.2016.08.002
- Mejía-Buitrago, S.M. (2015) *Efecto de la relación calcio/silicio y de cationes interlaminares en los módulos elásticos del C-S-H*, Tesis doctoral Universidad Nacional de Colombia, Facultad de Minas. Doctorado en Ingeniería – Sistemas Energéticos, Medellín, 2015. Anexo A, disponible en <http://bdigital.unal.edu.co/52375/3/43639741.2016.pdf> y <http://bdigital.unal.edu.co/52375/9/43639741.2016-anexosabc.pdf>
- Menon, A. (2010) *Cement, concret and conservation*. Conference: ACECON2010, ICI Asian Conference on Ecstasy in Concrete 2010, At Chennai, India, Volume: Proc. of Workshop on Deterioration and Rehabilitation of Concrete Structures (ed. Radhakrishna Pillai)
- Merah, A., & Krobba, B. (2017). *Effect of the carbonatation and the type of cement (CEM I, CEM II) on the ductility and the compressive strength of concrete* Construction and Building Materials (Vol. 148, pp. 874–886). Elsevier BV. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.05.09>
- Millero, F.J.; Rainer Feistel; Daniel G. Wright; Trevor J. McDougall (2008). *The composition of Standard Seawater and the definition of the Reference-Composition Salinity Scale*. Deep-Sea Research I 55 (2008) 50–72 , 55(1), 0–72. doi:10.1016/j.dsr.2007.10.001

- Miriello, D.; Barca, D.; Crisci, G. M.; Barba, L.; Blancas, J.; Ortíz, A.; Pecci, A. y López Luján, L. (2011), *Characterization and provenance of lime plasters from the Templo Mayor of Tenochtitlan*, *Archaeometry* 53, 6, 1119–1141.
- Mirza, N. (2016) *The Impact of Cultural Heritage on Sustainable Tourism Development: The Case of Bergama (Pergamon)* *Journal of Tourism and Gastronomy Studies* 4/3 (2016) 66-75. DOI: 10.21325/jotags.2016.43
- Moropoulou, A.; Labropoulos, K.; Konstanti, A.; Roumpopoulos, K.; Bakolas, A. y Michailidis, P. (2006) *Weathering*, in: *Fracture and Failure of Natural Building Stones*, editor Stavros K. Kourkoulis Springer Netherlands, Dordrecht, n.d.: pp. 291–297. [https://doi.org/10.1007/978-1-4020-5077-0\\_18](https://doi.org/10.1007/978-1-4020-5077-0_18).
- Muciño, A.; Vargas, S.; Pérez, N. A.; Bucio, L. y Orozco, E. (2021). *The influence of fine aggregates on Portland cement mortar compressive strength*. *Results in Materials* (Vol. 10, p. 100182). Elsevier BV. <https://doi.org/10.1016/j.rinma.2021.100182>
- Naciones Unidas para la Educación, Ciencia y la Cultura (UNESCO, n.d.) Tangible cultural heritage, obtenido de <http://www.unesco.org/new/en/cairo/culture/tangible-cultural-heritage/>
- Navarre-Sitchler, A. y Brantley, S. (2007). *Basalt weathering across scales*. *Earth and Planetary Science Letters* 261(1-2), 321–334. doi:10.1016/j.epsl.2007.07.010
- Navarre-Sitchler, A. y Brantley, S. L.; Rother, G. (2015) *How Porosity Increases During Incipient Weathering of Crystalline Silicate Rocks* *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* (2015) 80 (1): 331–354. <https://doi.org/10.2138/rmg.2015.80.10>
- Navarrete-Linares, F. (2008) *Los pueblos indígenas de México*, México: CDI, 2008. [http://www.cdi.gob.mx/dmdocuments/monografia\\_nacional\\_pueblos\\_indigenas\\_mexico.pdf](http://www.cdi.gob.mx/dmdocuments/monografia_nacional_pueblos_indigenas_mexico.pdf)

- Niglio, Olimpia (2013) *Restauro dell'Architettura in Europa tra il XIX ed il XX secolo. Teorie e protagonisti* Lecture, Tokyo University, retrieved from: [https://repository.kulib.kyoto-u.ac.jp/dspace/bitstream/2433/174346/1/Storia\\_e\\_filosofia\\_del\\_restauero.pdf](https://repository.kulib.kyoto-u.ac.jp/dspace/bitstream/2433/174346/1/Storia_e_filosofia_del_restauero.pdf)
- Ortega, J.; García-Vera, V.; Solak, A.; Tenza-Abril, A. (2019). *Pore Structure Degradation of Different Cement Mortars Exposed to Sulphuric Acid*. Applied Sciences (Vol. 9, Issue 24, p. 5297). MDPI AG. <https://doi.org/10.3390/app9245297>
- Padilla H. y Belmont R. (n.d.) *Determinación de la alcalinidad en la precipitación pluvial utilizando el método de Gran*. Nota técnica. Laboratorio de Química Atmosférica y Estudios del Agua Centro de Ciencias de la Atmósfera, UNAM.
- Paolucci, A. y Siliani, S. (2006) *Introduzione en Piano di Gestione 2006-2008. Il centro storico di Firenze. Patrimonio Mondiale, UNESCO*, editores Francini, C.; Carsillo, L. y Rizzetto, C. Disponible en: [http://www.firenzepatrimoniomondiale.it/wp-content/uploads/2015/12/Piano\\_di\\_Gestione\\_def.pdf](http://www.firenzepatrimoniomondiale.it/wp-content/uploads/2015/12/Piano_di_Gestione_def.pdf)
- Peng, S. y Zhang, J. (2007) *Chapter 1. Rock properties and mechanical behaviors*. In: *Engineering Geology for Underground Rocks*. Springer, Berlin, Heidelberg
- PCA, Portland Concrete Association (2002) *Types and Causes of Concrete Deterioration*, PCA R&D Serial No. 2617 © 2002 Portland Cement Association [https://www.cement.org/docs/default-source/fc\\_concrete\\_technology/durability/is536-types-and-causes-of-concrete-deterioration.pdf?sfvrsn=4](https://www.cement.org/docs/default-source/fc_concrete_technology/durability/is536-types-and-causes-of-concrete-deterioration.pdf?sfvrsn=4)
- Pecchioni, E., Magrini, D., Cantisani, E., Fratini, F., Garzonio, C. A., Nosengo, C., Santo, A.P. y Vettori, S. (2019). A Non-Invasive Approach for the Identification of “Red Marbles” from Santa Maria Del Fiore Cathedral (Firenze, Italy). *International Journal of Architectural Heritage*, 1–11. doi:10.1080/15583058.2019.1629045



- Pérez-Montfort, R. (2004) 485 años de la fundación del puerto de Veracruz. Archipiélago. Revista cultural de nuestra América. Revistas UNAM, Vol 11, No 43 (2004) Pp. 25-26.
- Peter, M.A.; Muntean, A.; Meier, S.A.; Böhm, M. (2008). *Competition of several carbonation reactions in concrete: A parametric study*. Cement and Concrete Research 38 (2008) 1385–1393 38(12), 1385–1393. doi:10.1016/j.cemconres.2008.09.003
- PMDP, Programa Maestro de Desarrollo Portuario del Puerto de Veracruz 2016-2021 (2017), Secretaria de Comunicaciones y Transportes. Coordinación General de Puertos y Marina Mercante. Disponible en [http://www.puertodeveracruz.com.mx/wp-content/uploads/2020/08/PMDP\\_2016-2021.pdf](http://www.puertodeveracruz.com.mx/wp-content/uploads/2020/08/PMDP_2016-2021.pdf)
- Popper, K. (1962) *Science: conjectures and refutations* in *Conjectures and Refutations: The Growth of Scientific Knowledge*, Basic Books, 1962
- Pozo-Antonio, J. S.; Puente, I.; Pereira, M. F.C. y Rocha, C. S.A. (2019) *Quantification and mapping of deterioration patterns on granite surfaces by means of mobile LiDAR data* Measurement: Journal of the International Measurement Confederation 2019, Vol. 140, 227-236.
- Pye, K. y Schiavon, N. (1989) *Cause of sulphate attack on concrete, render and stone indicated by sulphur isotope ratios*. Nature 342, 663–664 (1989). <https://doi.org/10.1038/342663a0>
- Rahman, M. M., y Bassuoni, M. T. (2014). *Thaumasite sulfate attack on concrete: Mechanisms, influential factors and mitigation*. Construction and Building Materials (Vol. 73, pp. 652–662). Elsevier BV. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2014.09.034>
- Riart, O.P.; María, J. y de Miguel, G. (1991) Rocas volcánicas empleadas en la construcción, Roc Maquina, n. 15, pp. 11-19
- RILEM (1998) MS-A.2 *Uni-directional salt crystallization test for masonry units* Materials and Structures/Materiaux et Constructions, Vol. 31, January-February 1998.

- Rodríguez-Elizarrarás, Sergio R. y Morales Barrera, Wendy V. (2010) *Geología En: Atlas del patrimonio natural, histórico y cultural de Veracruz*; Enrique Florescano, Juan Ortíz Escamilla, coordinadores. México: Gobierno del Estado de Veracruz: Comisión del Estado de Veracruz para la Conmemoración de la Independencia Nacional y la Revolución Mexicana: Universidad Veracruzana, 2010. v. 1, p. 43-64. ISBN 9786079513160
- Rypkema, Donovan (2008) *Heritage Conservation and the Local Economy* Global Urban Development Magazine, Volume 4 Issue 1.
- Roussel, E.; Vautier, F.; Voldoire, O.; André, M.F.; Cassar, J.; Fronteau, G.; Phalip, B.; Thomachot-Schneider, C.; Toumazet J.P. (2021) *Quantifying 450 years of limestone weathering induced by salt crystallization on fortifications in Malta and Gozo* Geomorphology, 378, 107614 doi:10.1016/j.geomorph.2021.107614
- Saba, M.; Quiñones-Bolaños, E.E. y Martínez Batista, H.F. (2019) *Impact of environmental factors on the deterioration of the Wall of Cartagena de Indias*, Journal of Cultural Heritage. 39 (2019) 305–313. <https://doi.org/10.1016/j.culher.2019.03.001>.
- Sabbioni, C. (2001). *Atmospheric deterioration of ancient and modern hydraulic mortars*. Atmospheric Environment, 35(3), 539–548. doi:10.1016/s1352-2310(00)00310-1
- Sabbioni, Cristina (2003) *Mechanisms of Air Pollution Damage to Stone* en *Air Pollution Reviews Vol. 2. The Effects of Air Pollution*, Brimblecombe, P. editor, Imperial College Press, Singapore, 63-106.
- Sabbioni, C., Brimblecombe, P. y Cassar, M., editores (2012), *The Atlas of Climate Change Impact on European Cultural Heritage. Scientific Analysis and Management Strategies*. Anthem Press, United Kingdom, 160 pp.
- Sabbioni, C., Zappia, G. and Gobbi, G. (1996) *Carbonaceous particles and stone damage in a laboratory exposure system*. Journal of Geophysical Research 101, 19621-19627.

- Sato, M., Hattanji, T. *A laboratory experiment on salt weathering by humidity change: salt damage induced by deliquescence and hydration*. Prog Earth Planet Sci 5, 84 (2018).  
<https://doi.org/10.1186/s40645-018-0241-2>
- Schávelzon, Daniel (1981) *Historia de los primeros proyectos de restauración en México*. Architecture Master Thesis with specialty in restoration of monuments. Architecture Faculty, UNAM.
- Schiavon, Nick (2007) *Kaolinisation of granite in an urban environment* Environmental Geology Vol. 52, 399-407.
- Schiavon, N.; De Caro, T.; Kiros, A.; Caldeira, A.T.; Parisi, I.E.; Riccucci, C. Gigante, G.E. (2013) *A multianalytical approach to investigate stone biodeterioration at a UNESCO world heritage site: the volcanic rock-hewn churches of Lalibela, Northern Ethiopia* Appl Phys A (2013) 113:843–854 DOI 10.1007/s00339-013-7757-5
- Segerstrom, K. (1962) *Quaternary system*. In *Geology of South-Central Hidalgo and Northeastern Mexico, Mexico*; USGS: Washington, DC, USA, 1962; pp. 123–129
- Seo, J., Kim, S., Jang, D., Kim, H., & Lee, H. K. (2021). *Internal carbonation of belite-rich Portland cement: An in-depth observation at the interaction of the belite phase with sodium bicarbonate*. In *Journal of Building Engineering* (Vol. 44, p. 102907). Elsevier BV.  
<https://doi.org/10.1016/j.jobbe.2021.102907>
- Seraphin, H.; Sheeran, P. y Pilato, M. (2018) *Over-tourism and the fall of Venice as a destination* Journal of Destination Marketing & Management (2018),  
<https://doi.org/10.1016/j.jdmm.2018.01.011>
- SGM, Servicio Geológico Mexicano (2017) Petrografía,  
<https://www.sgm.gob.mx/Web/MuseoVirtual/Rocas/Petrografia.html>.

- Siegesmund, S. y Török, Á. (2011) *Building stones, in: Stone in Architecture: Properties, Durability*, Springer Berlin Heidelberg, 2011: pp. 11–95. [https://doi.org/10.1007/978-3-642-14475-2\\_2](https://doi.org/10.1007/978-3-642-14475-2_2).
- Sierra-Fernández, A.; Gomez-Villalba, L.S.; Rabanal, M.E. y Fort, R. (2017) *New nanomaterials for applications in conservation and restoration of stony materials: A review* *Materiales de construcción* Vol. 67, Issue 325, January–March 2017, e107 ISSN-L: 0465-2746 <http://dx.doi.org/10.3989/mc.2017.07616>
- Smith, A.M.; Keene, W.C.; Maben, J.R.; Pszenny, A.P.; Fuischer, E. y Stohl, A. (2007) *Ammonia sources, transport, transformation, and deposition in coastal New England during summer* *Journal of Geophysical Research* Vol. 112, D10S08, doi:10.1029/2006JD007574, 2007.
- Solá Morales, Ignasi (2015) *Teorías de la intervención arquitectónica*, Cuatro cuadernos. Fundamentos. Disponible en <https://cuatrocuadernos.files.wordpress.com/2015/04/i-01-teorc3adas-de-la-intervencic3b3n-arquitctc3b3nica.pdf>
- Soleimani, M., Mirzadeh, H., & Dehghanian, C. (2019). *Effect of grain size on the corrosion resistance of low carbon steel*. *Materials Research Express*. doi:10.1088/2053-1591/ab62fa
- Soto Ayala, Rogelio (1999) Efecto de la lluvia acida sobre el material constituyente de los monumentos mayas mexicanos, tesis para obtener el grado de Doctor en Ingeniería Ambiental, Facultad de Ingeniería, UNAM. Disponible en: <http://132.248.9.195/pd1999/275830/Index.html>
- Sosa-Echeverría, R., Alarcón J.A.L., Torres B.M.C., Sánchez A.P., Morales Y.R., Hernández T.J., Bravo W.H., Gay D. (2019). *Evaluación del depósito atmosférico húmedo en el Puerto de Veracruz*. En: A.V. Botello, S. Villanueva, J. Gutierrez. *Costas y mares mexicanos: contaminación, impactos, vulnerabilidad y cambio climático*. 209-232 pp. ISBN 978-607-30-2331-3. doi 10.26359/epomex.0419

- Sosa-Echeverría, R.; Retama, A. y Sánchez, P. (2020) *Sulfur dioxide and particles (PM10) air quality in a Port located on the Gulf of Mexico*. A&WMA's 113th Annual Conference & Exhibition Virtual Meeting, USA. June, 2020. Paper# 795694
- Sosa Echeverría, R.; Alarcón Jiménez, A.L.; Torres Barrera, M.C.; Sánchez Álvarez, P.; Granados Hernández, E.; Vega, E.; Jaimes Palomera, M.; Retama, A.; Gay, D.A. (2023) *Nitrogen and sulfur compounds in ambient air and in wet atmospheric deposition at Mexico City metropolitan area* Atmospheric Environment Volume 292, 1 January 2023, 119411 doi: 10.1016/j.atmosenv.2022.119411
- Spiker, E.C., Hosker, R.P., Weintraub, V.C. et al. *Laboratory study of SO<sub>2</sub> dry deposition on limestone and marble: Effects of humidity and surface variables*. Water Air Soil Pollut 85, 2679–2685 (1995). <https://doi.org/10.1007/BF01186239>
- Steiger, M. (2003) *Salts and Crusts en Air Pollution Reviews Vol. 2. The Effects of Air Pollution*, Brimblecombe, P. editor, Imperial College Press, Singapore, 133-182.
- Tahuiton Mora, A. (2018) *Evaluación de piezas de mampostería ligera con uso estructural* (Tesis maestría). UNAM.
- Thaulow, N., y Sahu, S. (2004) *Mechanism of concrete deterioration due to salt crystallization*. Materials Characterization, 53(2-4), 123–127. doi:10.1016/j.matchar.2004.08.013
- Thiel, C., Kratzer, J., Grimm, B., Kränkel, T., & Gehlen, C. (2022). *Effect of Internal Moisture and Outer Relative Humidity on Concrete Carbonation*. CivilEng (Vol. 3, Issue 4, pp. 1039–1052). MDPI AG. <https://doi.org/10.3390/civileng3040058>
- Tidblad, J., Kucera, V., Samie, F., Das, S. N., Bhamornsut, Ch, & Chow Peng, L. (2007). *Exposure programme on atmospheric corrosion effects of acidifying pollutants in tropical and subtropical climates*. Water, Air and Soil Pollution: Focus, 7, 241–247.

- Tweed, C. y Sutherland, M. (2007) *Built cultural heritage and sustainable urban development* Landscape and Urban Planning 83 (2007) 62–69.
- UNESCO (2007) Advisory Body Evaluation (ICOMOS). University City (Mexico) No. 1250. Disponible en: <http://whc.unesco.org/en/list/1250/documents/> consultado el 06/04/2018.
- Universidad Nacional Autónoma de México, UNAM (n.d.) Comité de análisis *Creación de Ciudad* *Universitaria*  
[http://www.comitedeanalisis.unam.mx/creacion\\_ciudad\\_universitaria.html](http://www.comitedeanalisis.unam.mx/creacion_ciudad_universitaria.html)
- UNAM-DGCS, Dirección General de Comunicación Social UNAM (2019) Boletín UNAM-DGCS-549 “En México permanece una política de exterminio hacia pueblos indígenas”, Ciudad Universitaria [https://www.dgcs.unam.mx/boletin/bdboletin/2019\\_549.html](https://www.dgcs.unam.mx/boletin/bdboletin/2019_549.html)
- Van Gerven, T.; Cornelis, G.; Vandoren, E.; Vandecasteele, C. (2007). *Effects of carbonation and leaching on porosity in cement-bound waste*. Waste Management (Vol. 27, Issue 7, pp. 977–985). Elsevier BV. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2006.05.008>
- Vázquez de la Fuente, I.; Prieto-Taboada, N.; Lama, E.; Cristobal, D.; García-Arrona, R.; Arana, G.; Madariaga, J.M. (2023) *The relevance of the use of ionic chromatography for the quantification of soluble salts in the analysis of built heritage: Improving the European norms* Microchemical Journal Volume 191, August 2023, 108921 doi: 10.1016/j.microc.2023.108921.
- Vidović, K., Hočevár, S., Menart, E. et al. Impact of air pollution on outdoor cultural heritage objects and decoding the role of particulate matter: a critical review. Environ Sci Pollut Res 29, 46405–46437 (2022). <https://doi.org/10.1007/s11356-022-20309-8>
- von Greve-Dierfeld, S.; Lothenbach, B.; Vollpracht, A.; Wu, B.; Huet, B.; Andrade, C.; Medina, C.; Thiel, C.; Gruyaert, E.; Vanoutrive, H.; Saéz del Bosque, I. F.; Ignjatovic, I.; Elsen, J.; Provis, J. L.; Scrivener, K.; Thienel, K.-C.; Sideris, K.; Zajac, M.; Alderete, N.;

- Cizer, Ö.; van de Heede, P.; Hooton, R.D.; Kamali-Bernard, S.; Bernal, S.A.; Zhao, Z.; Shi, Z.; De Belie, N. (2020). *Understanding the carbonation of concrete with supplementary cementitious materials: a critical review by RILEM TC 281-CCC*. In *Materials and Structures* (Vol. 53, Issue 6). Springer Science and Business Media LLC. <https://doi.org/10.1617/s11527-020-01558-w>
- Watt, J. y Hamilton, R. (2003) *The soiling of buildings by air pollution* en *Air Pollution Reviews Vol. 2. The Effects of Air Pollution*, Brimblecombe, P. editor, Imperial College Press, Singapore, 289-334.
- Webb, A.H.; Bawden R.J.; Busby A.K. y Hopkins J.N. (1992) *Studies on the effects of air pollution on limestone degradation in Great Britain*. *Atmos. Environ.* 1992;26B:165–81.
- Wedekind, W., López-Doncel, R., Dohrmann, R., Kocher, M., & Siegesmund, S. (2013). *Weathering of volcanic tuff rocks caused by moisture expansion*. *Environmental Earth Sciences*, 69(4), 1203–1224. doi:10.1007/s12665-012-2158-1
- Wedekind, W.; Ruedrich, J. y Siegesmund, S. (2011) *Natural building stones of Mexico-Tenochtitlán: Their use, weathering and rock properties at the Templo Mayor, Palace Heras Soto and the Metropolitan Cathedral*, *Environmental Earth Sciences*, Vol. 63, Issue 7, Pages 1787-1798.
- Winkler, E. (1987) *Weathering and Weathering Rates of Natural Stone* *Environmental Geology and Water Sciences*, 1987. Vol. 9, 85-92.
- Wonneberger, B. y Bortz, S.A. (1999) *Comparing laboratory and field durability testing of stone Accelerated Weathering Testing of Stone*. *Durability of Building Materials and Components 8*. (1999) Edited by M.A. Lacasse and D.J. Vanier. Institute for Research in Construction, Ottawa ON, K1A 0R6, Canada, pp. 624-634. <https://www.irbnet.de/daten/iconda/CIB1984.pdf>

- Wu, B. y Ye, G. *Carbonation mechanism of different kinds of C-S-H: Rate and products* en International RILEM Conference on Materials, Systems and Structures in Civil Engineering Conference segment on Concrete with Supplementary Cementitious Materials 22-24 August 2016, Technical University of Denmark, Lyngby, Denmark, 263-272.
- Yang, L.; Yu, L.; Chen, D.; Liu, K.; Yang, P.; Li, X. (2020) *Effects of Dolomitization on Porosity during Various Sedimentation-Diagenesis Processes in Carbonate Reservoirs*. *Minerals* 2020, 10, 574. <https://doi.org/10.3390/min10060574>
- Yates, T. (2003) *Mechanisms of Air Pollution Damage to Brick, Concrete and Mortar* en *Air Pollution Reviews Vol. 2. The Effects of Air Pollution*, Brimblecombe, P. editor, Imperial College Press, Singapore, 107-132.
- Ye, W.M.; Zheng, Z.J.; Chen, B.; Chen, Y.G.; Cui, Y.J.; Wang, J. (2014) *Effects of pH and temperature on the swelling pressure and hydraulic conductivity of compacted GMZ01 bentonite*. *Applied Clay Science*, 101(2014), 192–198. doi:10.1016/j.clay.2014.08.002
- You, K.; Jeong, H.; Hyung, W. (2014). *Effects of Accelerated Carbonation on Physical Properties of Mortar*. *Journal of Asian Architecture and Building Engineering* (Vol. 13, Issue 1, pp. 217–221). Informa UK Limited. <https://doi.org/10.3130/jaabe.13.217>
- Zamudio-Zamudio, T., Garrido-Alfonseca, A., Tenorio, D., y Jiménez-Reyes, M. (2003). *Characterization of 16th and 18th century building materials from Veracruz City, Mexico*. *Microchemical Journal*, 74(1), 83–91. doi:10.1016/s0026-265x(02)00172-8
- Zappia, G.; Sabbioni, C., Riontino, C.; Gobbi, G. y Favoni, O. (1998) *Exposure tests of building materials in urban atmosphere*, *The Science of the Total Environment* 224-244.



Zhang, X.; Fang, J.; Bach, W.; Edwards, K.J.; Orcutt, B.N. and Wang, F. (2016) *Nitrogen Stimulates the Growth of Subsurface Basalt-associated Microorganisms at the Western Flank of the Mid-Atlantic Ridge*. *Front. Microbiol.* 7:633. doi: 10.3389/fmicb.2016.00633

Zhou, L.; Lu, S.; Wang, M. (2021) *Impacts of Feldspar Dissolution, Calcite Cementation and Clay Growth on Pore Structure* 82nd EAGE Annual Conference & Exhibition, Oct 2021, Volume 2021, p.1 – 5 DOI: 10.3997/2214-4609.202010606

# Anexo I. Regresiones polinómicas

En este Anexo se presentan todas las regresiones polinómicas obtenidas por material, tipo de depósito y probeta.

Tabla I.I Funciones evolución masa húmeda para tezontle		
Tipo de depósito	Probeta	Ecuación
Ácido	1	$\%m_0 = 1 - 0.00002V^5 + 0.0006V^4 - 0.006V^3 + 0.0256V^2 - 0.0443V$
	2	$\%m_0 = 1 - 0.00003V^5 + 0.0007V^4 - 0.0066V^3 + 0.0256V^2 - 0.0355V$
	3	$\%m_0 = 1 - 0.00005V^5 + 0.0012V^4 - 0.0106V^3 + 0.0383V^2 - 0.0462V$
	4	$\%m_0 = 1 - 0.000004V^5 + 0.0001V^4 - 0.0011V^3 + 0.0044V^2 - 0.0075V$
	5	$\%m_0 = 1 - 0.000008V^5 + 0.0002V^4 - 0.002V^3 + 0.008V^2 - 0.0108V$
	6	$\%m_0 = 1 - 0.00002V^5 + 0.0006V^4 - 0.0052V^3 + 0.0198V^2 - 0.0274V$
Global	1	$\%m_0 = 1 + 0.000005V^5 - 0.0001V^4 + 0.001V^3 - 0.0023V^2 - 0.0023V$
	2	$\%m_0 = 1 + 0.00003V^5 - 0.0006V^4 + 0.0057V^3 - 0.0211V^2 + 0.0252V$
	3	$\%m_0 = 1 + 0.00003V^5 - 0.0008V^4 + 0.0074V^3 - 0.02751V^2 + 0.035V$
	4	$\%m_0 = 1 + 0.00004V^5 - 0.0001V^4 + 0.0083V^3 - 0.0296V^2 + 0.0295V$
	5	$\%m_0 = 1 + 0.000006V^5 - 0.0001V^4 + 0.0013V^3 - 0.0049V^2 + 0.0034V$
	6	$\%m_0 = 1 + 0.00003V^5 - 0.0007V^4 + 0.0056V^3 - 0.0179V^2 + 0.0167V$
No Ácido	1	$\%m_0 = 1 + 0.000001V^5 - 0.00003V^4 + 0.0003V^3 - 0.0014V^2 + 0.0054V$
	2	$\%m_0 = 1 - 0.000002V^5 + 0.00006V^4 - 0.0006V^3 + 0.0021V^2 - 0.002V$
	3	$\%m_0 = 1 - 0.0000009V^5 + 0.000009V^4 - 0.0005V^3 + 0.0036V^2 - 0.0083V$
	4	$\%m_0 = 1 - 0.00002V^5 + 0.0006V^4 - 0.0055V^3 + 0.0024V^2 + 0.0279V$
	5	$\%m_0 = 1 - 0.00001V^5 + 0.0004V^4 - 0.004V^3 + .0166V^2 - 0.0277V$
	6	$\%m_0 = 1 - 0.00001V^5 + 0.0004V^4 - 0.004V^3 + .0166V^2 - 0.0277V$

Tabla I.II Funciones evolución masa seca para tezontle		
Tipo de depósito	Probeta	Ecuación
Ácido	1	$\%m_0 = 1 - 0.00008092V$
	2	$\%m_0 = 1 - 0.00008651V$
	3	$\%m_0 = 1 - 0.00005312V$
	4	$\%m_0 = 1 - 0.00005357V$
	5	$\%m_0 = 1 - 0.0000487V$
	6	$\%m_0 = 1 - 0.00008807V$
Global	1	$\%m_0 = 1 - 0.00009008V$
	2	$\%m_0 = 1 - 0.00008362V$
	3	$\%m_0 = 1 - 0.00004304V$
	4	$\%m_0 = 1 - 0.00007082V$
	5	$\%m_0 = 1 - 0.00004882V$
	6	$\%m_0 = 1 - 0.0001538V$
No Ácido	1	$\%m_0 = 1 - 0.000007034V$
	2	$\%m_0 = 1 - 0.00002879V$
	3	$\%m_0 = 1 - 0.00001804V$
	4	$\%m_0 = 1 - 0.00002996V$
	5	$\%m_0 = 1 - 0.00003105V$
	6	$\%m_0 = 1 - 0.00008596V$

Tabla I.III Funciones evolución masa húmeda piedra *múcara*

Tipo de depósito	Probeta	Ecuación
Global	1	$\%m_0 = 1 - 0.0000002V^5 + 0.000009V^4 - 0.0002V^3 + 0.0019V^2 - 0.0129V$
	2	$\%m_0 = 1 - 0.00000005V^5 + 0.000002V^4 - 0.00002V^3 + 0.0004V^2 - 0.008V$
	3	$\%m_0 = 1 - 0.0000003V^5 + 0.00002V^4 - 0.0003V^3 + 0.0016V^2 - 0.0064V$
	4	$\%m_0 = 1 - 0.0000001V^5 + 0.000005V^4 - 0.00009V^3 + 0.0013V^2 - 0.0133V$
	5	$\%m_0 = 1 - 0.0000002V^5 - 0.000009V^4 + 0.0001V^3 + 0.0004V^2 - 0.015V$
	6	$\%m_0 = 1 + 0.0000003V^5 - 0.00002V^4 + 0.0003V^3 - 0.0023V^2 + 0.011V$
No Ácido	1	$\%m_0 = 1 - 0.00001V^5 + 0.0004V^4 - 0.0041V^3 + 0.018V^2 - 0.039V$
	2	$\%m_0 = 1 - 0.00001V^5 + 0.0004V^4 - 0.0041V^3 + 0.018V^2 - 0.039V$
	3	$\%m_0 = 1 + 0.00002V^5 - 0.0005V^4 + 0.0052V^3 - 0.018V^2 - 0.0000007V$
	4	$\%m_0 = 1 - 0.000004V^5 + 0.0002V^4 - 0.0022V^3 + 0.013V^2 - 0.033V$
	5	$\%m_0 = 1 - 0.0000007V^5 + 0.0001V^4 - 0.0024V^3 + 0.020V^2 - 0.063V$
	6	$\%m_0 = 1 - 0.00001V^5 + 0.0005V^4 - 0.0052V^3 + 0.026V^2 - 0.053V$
Ácido	1	$\%m_0 = 1 - 0.0000008V^5 + 0.00008V^4 - 0.0016V^3 + 0.012V^2 - 0.034V$
	2	$\%m_0 = 1 - 0.000003V^5 + 0.0001V^4 - 0.0015V^3 + 0.0087V^2 - 0.019V$
	3	$\%m_0 = 1 + 0.0000007V^5 + 0.00003V^4 - 0.0011V^3 + 0.0092V^2 - 0.045V$
	4	$\%m_0 = 1 - 0.000004V^5 + 0.0002V^4 - 0.0027V^3 + 0.017V^2 - 0.045V$
	5	$\%m_0 = 1 - 0.00002V^5 + 0.0005V^4 - 0.0066V^3 + 0.034V^2 - 0.064V$
	6	$\%m_0 = 1 + 0.000002V^5 - 0.00003V^4 - 0.0003V^3 + 0.0049V^2 - 0.018V$

Tabla I.IV Funciones evaluación masa seca para piedra <i>múcara</i> .		
Tipo de depósito	Probeta	Ecuación
Global	1	$\%m_0 = 1 - 0.00047V$
	2	$\%m_0 = 1 - 0.00050V$
	3	$\%m_0 = 1 - 0.00065V$
	4	$\%m_0 = 1 - 0.00040V$
	5	$\%m_0 = 1 - 0.00042V$
	6	$\%m_0 = 1 - 0.00105V$
No Ácido	1	$\%m_0 = 1 - 0.00071V$
	2	$\%m_0 = 1 - 0.00181V$
	3	$\%m_0 = 1 - 0.00090V$
	4	$\%m_0 = 1 - 0.00083V$
	5	$\%m_0 = 1 - 0.00066V$
	6	$\%m_0 = 1 - 0.00060V$
Ácido	1	$\%m_0 = 1 - 0.00120V$
	2	$\%m_0 = 1 - 0.00130V$
	3	$\%m_0 = 1 - 0.00206V$
	4	$\%m_0 = 1 - 0.00066V$
	5	$\%m_0 = 1 - 0.00076V$
	6	$\%m_0 = 1 - 0.00075V$

Tabla I.V Funciones evolución masa húmeda para mortero de cemento

Tipo de depósito	Probeta	Ecuación
Global	1	$\%m_{inicial} = -7x10^{-8}V^5 + 3x10^{-6}V^4 - 6x10^{-5}V^3 + 5x10^{-4}V^2 - 1.7x10^{-3}V + 1$
	2	$\%m_{inicial} = -1x10^{-7}V^5 + 6x10^{-6}V^4 - 1x10^{-4}V^3 + 1x10^{-3}V^2 - 3.3x10^{-3}V + 1$
	3	$\%m_{inicial} = -2x10^{-7}V^5 + 9x10^{-6}V^4 - 2x10^{-4}V^3 + 1.2x10^{-3}V^2 - 3.6x10^{-3}V + 1$
	4	$\%m_{inicial} = -7x10^{-7}V^5 + 4x10^{-6}V^4 - 9x10^{-5}V^3 + 8x10^{-4}V^2 - 3x10^{-3}V + 1$
	5	$\%m_{inicial} = 4x10^{-7}V^5 - 1x10^{-5}V^4 + 1x10^{-4}V^3 - 5x10^{-4}V^2 - 4x10^{-4}V + 1$
	6	$\%m_{inicial} = -1x10^{-7}V^5 + 7x10^{-6}V^4 - 1x10^{-4}V^3 + 1.2x10^{-3}V^2 - 3.6x10^{-3}V + 1$
No Ácido	1	$\%m_{inicial} = 1x10^{-5}V^5 - 5x10^{-4}V^4 + 7x10^{-3}V^3 - 4.82x10^{-2}V^2 + 1.54x10^{-1}V + 1$
	2	$\%m_{inicial} = 1x10^{-5}V^5 - 4x10^{-4}V^4 + 6.1x10^{-3}V^3 - 4.09x10^{-2}V^2 + 1.29x10^{-1}V + 1$
	3	$\%m_{inicial} = 2x10^{-5}V^5 - 6x10^{-4}V^4 + 7.9x10^{-3}V^3 - 5.1x10^{-2}V^2 + 1.53x10^{-1}V + 1$
	4	$\%m_{inicial} = 5x10^{-5}V^5 - 1.7x10^{-3}V^4 + 2.16x10^{-2}V^3 - 1.15x10^{-1}V^2 + 2.45x10^{-1}V + 1$
	5	$\%m_{inicial} = 4x10^{-6}V^5 - 2x10^{-4}V^4 + 4.2x10^{-3}V^3 - 3.53x10^{-2}V^2 + 1.31x10^{-1}V + 1$
	6	$\%m_{inicial} = 1x10^{-5}V^5 - 5x10^{-4}V^4 + 6.9x10^{-3}V^3 - 4.77x10^{-2}V^2 + 1.53x10^{-1}V + 1$
Ácido	1	$\%m_{inicial} = -2x10^{-6}V^5 + 3x10^{-5}V^4 - 2x10^{-4}V^3 + 4x10^{-4}V^2 + 6x10^{-4}V + 1$
	2	$\%m_{inicial} = -1x10^{-6}V^5 + 3x10^{-5}V^4 - 3x10^{-4}V^3 + 1.2x10^{-3}V^2 - 2.2x10^{-3}V + 1$
	3	$\%m_{inicial} = -1x10^{-6}V^5 - +3x10^{-5}V^4 - 2x10^{-4}V^3 + 9x10^{-4}V^2 - 1.3x10^{-3}V + 1$
	4	$\%m_{inicial} = -3x10^{-6}V^5 + 8x10^{-5}V^4 - 7x10^{-4}V^3 + 2.6x10^{-3}V^2 - 3x10^{-3}V + 1$
	5	$\%m_{inicial} = -1x10^{-6}V^5 + 2x10^{-5}V^4 - 2x10^{-4}V^3 + 7x10^{-4}V^2 - 6x10^{-4}V + 1$
	6	$\%m_{inicial} = -5x10^{-7}V^5 + 1x10^{-5}V^4 - 6x10^{-5}V^3 - 8x10^{-5}V^2 + 1x10^{-3}V + 1$

Tabla I.VI Funciones evolución masa seca para mortero de cemento		
Tipo de depósito	Probeta	Ecuación
Global	1	$\%m_0 = 1 + 7.53 \times 10^{-4}V$
	2	$\%m_0 = 1 + 7.76 \times 10^{-4}V$
	3	$\%m_0 = 1 + 9.09 \times 10^{-4}V$
	4	$\%m_0 = 1 + 5.10 \times 10^{-3}V$
	5	$\%m_0 = 1 + 9.90 \times 10^{-4}V$
	6	$\%m_0 = 1 + 7.84 \times 10^{-4}V$
No Ácido	1	$\%m_0 = 1 + 8.13 \times 10^{-4}V$
	2	$\%m_0 = 1 + 4.93 \times 10^{-4}V$
	3	$\%m_0 = 1 + 7.94 \times 10^{-4}V$
	4	$\%m_0 = 1 + 4.29 \times 10^{-4}V$
	5	$\%m_0 = 1 + 4.51 \times 10^{-4}V$
	6	$\%m_0 = 1 + 4.69 \times 10^{-4}V$
Ácido	1	$\%m_0 = 1 + 1.17 \times 10^{-3}V$
	2	$\%m_0 = 1 + 1.20 \times 10^{-3}V$
	3	$\%m_0 = 1 + 1.20 \times 10^{-3}V$
	4	$\%m_0 = 1 + 9.01 \times 10^{-4}V$
	5	$\%m_0 = 1 + 1.17 \times 10^{-5}V$
	6	$\%m_0 = 1 + 7.69 \times 10^{-4}V$