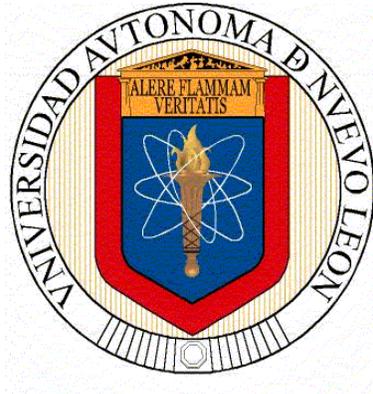


**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN  
FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL**



**TESIS**

**ESTUDIO COMPARATIVO DE TRES RECUBRIMIENTOS  
SUPERFICIALES USADOS EN LA CONSERVACIÓN  
DEL PATRIMONIO ARQUITECTÓNICO DE CANTERA**

**PRESENTADA POR**

**RAMÓN MORALES VÁZQUEZ**

**COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL GRADO DE**

**MAESTRÍA EN CIENCIAS  
CON ORIENTACIÓN EN MATERIALES DE CONSTRUCCIÓN**

**JUNIO 2024**

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN**  
**FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL**



**ESTUDIO COMPARATIVO DE TRES RECUBRIMIENTOS  
SUPERFICIALES USADOS EN LA CONSERVACIÓN DEL PATRIMONIO  
ARQUITECTÓNICO DE CANTERA**

**Por**

**RAMÓN MORALES VÁZQUEZ**

**Como requisito parcial para obtener el grado de MAESTRO EN CIENCIAS CON  
ORIENTACIÓN EN MATERIALES DE CONSTRUCCIÓN**

**Director de Tesis**

**Dr. Gerardo del Jesús Fajardo San Miguel**

**Junio 2024**

## **DEDICATORIA**

### **A Dios**

Por darme la vida y permitirme estudiar un posgrado.

### **A mis padres**

Ing. Ramón Morales Urbina y M.C. Lourdes Ivonne Vázquez Alcázar, por todo su apoyo incondicional y sacrificios hechos en esta lucha incansable de perseguir mis sueños y aspiraciones.

### **A mi hermana**

Paloma Morales Vázquez por siempre estar presente a la distancia conmigo y apoyarme en todos mis proyectos, sueños, aspiraciones y metas de mi vida.

### **A mi familia**

Dr. Candelario Morales Lerma, Dra. Rosa Virgen Morales Lerma y Lic. Lucía Ignacia Morales Lerma, por apoyarme desde el inicio de este viaje hacia lo desconocido en una nueva ciudad, hasta la finalización de mis estudios de posgrado.

### **A mis maestros**

Por haber inculcado en mí perseverancia, constancia y demás valores necesarios, que me permitieron desarrollar conocimientos necesarios para llegar hasta este punto de la vida.

### **A mis amigos del posgrado**

Tanto a mis compañeros de Maestría como de Doctorado por haberme brindado su apoyo incondicional durante dos años, y motivarme cada día a conseguir mis objetivos.

## AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Autónoma de Nuevo León y la Facultad de Ingeniería Civil, por hacer posible la realización de mis estudios de posgrado, brindando las tecnologías más avanzadas e innovadoras.

A la Facultad de Ciencias de la Tierra (FCT), especialmente al Dr. Juan Alonso Ramírez Fernández, por contribuir de manera directa con esta investigación.

Al fondo SEP-CONAHCyT por el apoyo económico brindado no. CVU #1175843.

Al Laboratorio de Investigación e Innovación en Materiales de Construcción de la FIC y a todo el personal que desempeña diferentes puestos, por todo el apoyo brindado a lo largo de esta investigación.

Al Dr. Gerardo del Jesús Fajardo San Miguel, por haber sido mi director de tesis durante dos años, por su guía, paciencia, y dedicación al instruirme en el desarrollo de la presente investigación.

Le agradezco a la Dra. Dione Luiza Da Silva, por guiarme desde el inicio de esta investigación y apoyarme en gran medida en los primeros semestres de estudio.

De igual manera, agradezco inmensamente a mi familia por todo el apoyo que siempre me dieron y a todos los que aportaron y colaboraron, directa e indirectamente en el desarrollo de esta investigación.

## ÍNDICE DE CONTENIDO

DEDICATORIA .....	III
AGRADECIMIENTOS .....	IV
ÍNDICE DE CONTENIDO .....	V
ÍNDICE DE ILUSTRACIONES .....	VII
ÍNDICE DE TABLAS .....	X
RESUMEN .....	XI
INTRODUCCIÓN .....	2
CONTEXTO DEL DETERIORO.....	4
JUSTIFICACIÓN .....	8
HIPÓTESIS.....	9
OBJETIVO GENERAL.....	9
OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	9
1. CAPÍTULO I - GENERALIDADES.....	12
1.1 La piedra como material de construcción histórico. ....	12
1.2 Tipos de piedra.....	13
1.3 Composición física de la piedra cantera. ....	15
1.4 Composición química de la piedra cantera. ....	16
1.5 La riolita en México.....	16
1.6 Propiedades físicas de la piedra cantera.....	17
1.7 Hidrofobicidad.....	18
1.9 Afectaciones del medioambiente sobre los recubrimientos. ....	21
1.9.1 Intemperismo natural. ....	22
1.9.2 Intemperismo acelerado por cámara UV. ....	24
2. CAPÍTULO II - ANTECEDENTES.....	28
2.1 Consolidación de los materiales pétreos con los diferentes tipos de recubrimientos.....	28
2.2 Características principales de los consolidantes. ....	29
2.3 Tipos de consolidantes utilizados en la conservación del sustrato pétreo. ....	30

2.3.1 Materiales inorgánicos.....	30
2.3.2 Materiales orgánicos.....	31
2.3.3 Consolidantes organosilícicos.....	31
2.4 Consolidantes utilizados por el Instituto Nacional de Antropología e Historia.....	32
2.5 Consolidantes comerciales para la protección de sustrato ornamental.....	33
2.5.1.-Impregnación con materiales hidrófobos.....	34
2.5.2.-Tratamientos superficiales con recubrimientos poliméricos.....	35
2.6 La durabilidad y los retos de los recubrimientos utilizados para la conservación del sustrato pétreo ornamental y de interés histórico.....	35
2.7.-Estudios comparativos de recubrimientos hidrofóbicos aplicados sobre sustratos de interés histórico.....	36
<b>CAPÍTULO III – DESARROLLO EXPERIMENTAL.....</b>	<b>42</b>
3.1 Etapa I Obtención de las muestras y caracterización fisicoquímica a la cantera y los recubrimientos.....	42
3.1.1 Obtención, corte y seccionamiento de la cantera rosa.....	42
3.1.2 Aplicación de los productos.....	43
3.1.3 Productos comerciales utilizados.....	44
3.1.4 Caracterización fisicoquímica de la cantera rosa con y sin recubrimientos.....	45
• Microscopía electrónica de barrido (SEM).....	45
• Microscopía de luz polarizada, petrografía.....	45
• Difracción de rayos-X (DRX) en la piedra cantera.....	45
• Fluorescencia de rayos-X (FRX) en la piedra cantera.....	46
• Total Alkali Silica.....	46
• Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier, en la piedra cantera y en los diferentes tipos de productos comerciales.....	46
• Medición de la hidrofobicidad mediante el ángulo de contacto en la piedra cantera.....	46
• Absorción de agua por capilaridad (Sortividad), en la piedra cantera.....	47
• Apariencia óptica por escala de colorimetría Ciel*a*b.....	47
3.2 Etapa II. Inducción al intemperismo y evaluación.....	48
• Intemperismo natural.....	49
• Intemperismo Acelerado.....	50
<b>4. CAPITULO IV – RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....</b>	<b>52</b>
4.1 Fase 1. Caracterización inicial fisicoquímica a la piedra cantera y a los recubrimientos.....	52
4.1.1 Piedra cantera.....	52
• Microscopía petrográfica (Luz polarizada).....	52

• Microscopía electrónica de barrido (SEM).....	54
• Difracción de rayos-X en la piedra cantera.....	54
• Fluorescencia de rayos-X.....	55
• Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR). ....	56
• Apariencia óptica según estándares colorimétricos (CieL*a*b).....	56
• Medición de la hidrofobicidad. ....	57
• Absorción de agua por capilaridad (sortividad).....	58
4.1.2 Evaluación de los recubrimientos aplicados. ....	59
• Microscopía electrónica de barrido SEM.....	59
• FTIR Productos comerciales.....	61
• Apariencia óptica según estándares colorimétricos CieL*a*b*.....	62
• Ángulo de contacto de la cantera con recubrimientos. ....	63
• Sortividad de la cantera con recubrimientos.....	64
4.2.- Fase 2: Exposición de la cantera tratada al intemperismo acelerado.....	64
4.2.1.- Apariencia óptica según estándares colorimétricos.....	65
4.2.2 Evolución de la hidrofobicidad.....	67
4.2.3 Sortividad.....	68
4.3 Fase 3: Exposición de la cantera tratada al intemperismo natural. ....	69
4.3.1 Apariencia óptica según estándares colorimétricos. ....	69
4.3.2 Seguimiento de la hidrofobicidad. ....	71
4.3.3.-Sortividad.....	73
4.4 Análisis y discusión de los resultados.....	74
4.4.1 Intemperismo natural.....	75
4.4.2 Intemperismo acelerado.....	80
CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.....	86
Conclusiones.....	86
Recomendaciones.....	88
REFERENCIAS.....	89

## ÍNDICE DE ILUSTRACIONES

Figura 1. Cantera rosa, Morelia Michoacán.....	5
Figura 2. Esquema producto-recubrimiento. ....	5
Figura 3. Polímeros degradados por radiación UV natural [92]. ....	6
Figura 4. Comparación cantera natural vs., cantera tratada [93]. ....	7
Figura 5. Tumba megalítica, Irlanda, 3200 a. C [23]. ....	12
Figura 6. Gran Menhir, Francia, 4500 a.C [23]. ....	12
Figura 7. Muro de mampostería mixta [26]. ....	13
Figura 8. Formación geológica de la cantera [4]. ....	14
Figura 9. Riolita con estructura porfídica [30]. ....	15
Figura 10. Gráfico del Total Alkali Silica [28]. ....	16
Figura 11. Riolita tomada del banco, Aporo [6]. ....	17
Figura 12. Efecto de loto [33]. ....	19
Figura 13. Ley de Cassie-Baxter.....	19
Figura 14. Ángulo de hidrofílico, hidrofóbico y superhidrofóbico [35]. ....	19
Figura 15. Espectro UVA-340 vs. Espectro solar [41]. ....	24
Figura 16. Tipos de climas en México [41]. ....	25
Figura 17. Radiación solar en México [44]. ....	26
Figura 18. Consolidación e hidrofugación con alcoxisilános [48]. ....	29
Figura 19. Restauración del Palacio Postal con Ca(OH) <sub>2</sub> , CDMX [54]. ....	33
Figura 20. Elementos decorativos en piedra cantera. ....	34
Figura 21. Especímenes de cantera rosa. ....	43
Figura 22. Muestras de cantera en exposición natural. ....	49
Figura 23. Muestras de cantera en exposición acelerada. ....	50
Figura 24. Lámina 30µm obtenida de la cantera rosa. ....	53
Figura 26. Halo de oxidación.....	53
Figura 25. Clivaje en feldespato [69]. ....	53
Figura 28. EDS cantera. ....	54
Figura 29. Resultados EDS cantera. ....	54
Figura 27. Textura porfídica cantera.....	54
Figura 30. Difractograma de piedra cantera. ....	54

Figura 31. Diagrama TAS cantera rosa.....	55
Figura 32. FTIR cantera rosa. ....	56
Figura 33. Medición de la hidrofobicidad en cantera rosa.....	57
Figura 34. Coeficiente de absorción cantera rosa. ....	58
Figura 36. Mapeo puntual recubrimiento A.....	60
Figura 35. SEM en recubrimiento A.....	60
Figura 38. Resultados EDS cantera con recubrimiento B.....	60
Figura 37. EDS cantera con recubrimiento B. ....	60
Figura 41. FTIR en recubrimientos comerciales.....	61
Figura 42. Diferencia de color entre recubrimientos. ....	62
Figura 43. Hidrofobicidad de cantera con y sin recubrimientos.....	63
Figura 44. Sortividad de cantera tratada. ....	64
Figura 45. Evolución del $\Delta E$ en ambiente acelerado. ....	65
Figura 46. Comportamiento del ángulo de contacto en intemperismo acelerado.....	67
Figura 47. Colorimetría de las muestras sometidas a intemperismo natural. ....	69
Figura 48. Evolución de hidrofobicidad, intemperismo acelerado.....	71
Figura 49. Pérdida del recubrimiento A.....	72
Figura 50. Resultados colorimetría/recubrimientos en intemperismo natural obtenidos mediante E-paint.co.uk [82]. ....	75
Figura 51. Precipitaciones en San Nicolás de los Garza [84]. ....	76
Figura 52. FTIR Recubrimiento A intemperismo natural.....	78
Figura 54. FTIR recubrimiento C intemperismo natural. ....	79
Figura 53. FTIR recubrimiento B intemperismo natural. ....	79
Figura 55. Resultados colorimetría cantera/recubrimientos en intemperismo acelerado [82]....	81
Figura 57. FTIR Recubrimiento C 500-1500h.....	83
Figura 56. FTIR recubrimiento B 500-1500h.....	83

## ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Resistencia a la compresión, cantera Aporo, Michoacán. ....	18
Tabla 2. Intervalos de longitudes de onda del espectro solar. ....	23
Tabla 3. Tipos de recubrimientos utilizados. ....	44
Tabla 4. FRX piedra cantera. ....	55
Tabla 5. Asignación de bandas cantera. ....	56
Tabla 6. Coordenadas de color original cantera rosa. ....	57
Tabla 7. Asignación de bandas de los recubrimientos. ....	61
Tabla 8. Coordenadas de color en recubrimientos. ....	62
Tabla 9. Coeficiente de absorción de cantera tratada. ....	64
Tabla 10. Tasa de absorción inicial y secundaria, intemperismo acelerado. ....	68
Tabla 11. Comportamiento coordenadas de color del recubrimiento A. ....	70
Tabla 12. Tasa de absorción inicial y secundaria, intemperismo natural. ....	73

## RESUMEN

**Ramón Morales Vázquez**  
**Universidad Autónoma de Nuevo León**  
**Facultad de Ingeniería Civil**

**Fecha de graduación: junio 2024**

**Título del Estudio**

### **ESTUDIO COMPARATIVO DE TRES RECUBRIMIENTOS SUPERFICIALES USADOS EN LA CONSERVACIÓN DEL PATRIMONIO ARQUITECTÓNICO DE CANTERA**

**Área de Estudio: Ingeniería Civil**

## RESUMEN

Según el INAH, el 15% de las edificaciones de piedra cantera que comprenden el patrimonio arquitectónico representan a casi 14,000 inmuebles en todo México. La acción combinada de los agentes físicos y químicos del ambiente promueven el deterioro en la cantera. La evaluación de la durabilidad de los productos comerciales potencialmente usados para su conservación resulta primordial en la toma de decisiones. En esta investigación en curso se evaluaron tres tipos de recubrimientos superficiales aplicados en muestras de piedra cantera: un recubrimiento con base en hidróxido de Calcio, y dos recubrimientos comerciales con base organosilísica. El cambio de color superficial de la cantera usando la escala de colorimetría CIEL\*a\*b\*, la absorción de agua por capilaridad (ASTM-C-1585-04) y el seguimiento del ángulo de contacto, antes durante y después de la exposición al deterioro químico y natural fueron analizados. Este trabajo aporta información fundamental para determinar los límites de aplicación y para sustentar el uso de alguno de los recubrimientos evaluados para la conservación del patrimonio arquitectónico de piedra cantera.



# INTRODUCCIÓN

## INTRODUCCIÓN

El patrimonio arquitectónico, de acuerdo con lo establecido por la Organización de las Naciones Unidas para la Educación, la Ciencia y la Cultura (UNESCO) es el organismo internacional que busca fomentar la identificación, protección y preservación del patrimonio cultural. Define a éste como todos aquellos monumentos, conjuntos de edificios y sitios de valor universal desde el punto de vista de la historia, el arte o la ciencia [1]. Por su parte, en México, el Instituto Nacional de Antropología e Historia (INAH) es el organismo público dedicado a la conservación y protección del patrimonio arquitectónico, y define a éste como: “Todos los bienes vinculados con la historia de la nación, a partir del establecimiento de la cultura hispánica”. De acuerdo con lo establecido en la ley federal sobre monumentos y zonas arqueológicas desde 1972, éste comprende los inmuebles construidos en los siglos XVI-XIX, destinados a templos y sus anexos; como obispos, casas culturales, conventos, o cualesquiera otros destinados a la administración, divulgación, o práctica de un culto religioso, así como a la educación y la enseñanza [2].

La piedra es el principal material que constituye el patrimonio arquitectónico en todo el mundo, y dentro de la inmensa variedad de materiales pétreos, las rocas volcánicas como las dolomías, ignimbritas y las piedras calizas tienen una gran representación [3]. En México, una gran parte de los edificios considerados como monumentos históricos fueron construidos con piedra cantera. Esta piedra es denominada coloquialmente como cantera, sin embargo, por su composición química y sus propiedades petrofísicas, se le denomina comúnmente como toba riolítica o simplemente riolita. No obstante, el término más preciso corresponde a una ignimbrita riolítica [4]. El uso de la cantera para la edificación del patrimonio arquitectónico mexicano fue posible, gracias a la abundancia de dicho material, ya que, la Sierra Madre Occidental, está coronada por una gran sucesión de rocas volcánicas del terciario medio, donde se caracterizan las ignimbritas de composición riolítica [5].

Además del uso en el patrimonio arquitectónico, la piedra cantera es un material muy utilizado en la industria de la construcción, ya que ésta, ha sido ampliamente utilizada para el recubrimiento de fachadas, edificios de la obra pública, entre otros más, así como también, en la elaboración de estructuras, tales como muros de contención, columnas, figuras ornamentales, y arquitectura en general [6].

Sin embargo, en este material utilizado en los monumentos históricos y en las edificaciones de la obra pública se pueden apreciar algunos fenómenos de deterioro que se generan por la acción del ambiente urbano en que se ubica. Esta degradación está directamente ligada con la relación de las características petrofísicas de las rocas y el ambiente en que se encuentra el monumento, ya que inciden directamente en su capacidad de resistencia al deterioro. Así mismo, las propiedades petrofísicas, principalmente la porosidad y su distribución, repercuten en los procesos de deterioro de estas piedras, puesto que la porosidad controla otros parámetros, como la superficie específica, el comportamiento hídrico, la resistencia mecánica, etc. [7]. El principal agente de deterioro para los materiales pétreos que componen los monumentos es el agua, puesto que, ésta es un medio ideal para el transporte de contaminantes, sales, iones y, por lo tanto, desencadenan procesos de descomposición por hidrólisis en los minerales ricos en sílice [8]. Cabe señalar que la piedra cantera tiene una composición rica en Sílice.

Es por ello que, como una forma de protección para los materiales pétreos, la hidrofugación es considerado uno de los mejores métodos, ya que, consiste en aplicar una sustancia que desarrolla una película que generalmente posee un grupo hidrofóbico (normalmente un alquilo, como el  $\text{CH}_3$ ), ya que esto limita la capacidad de la piedra de absorber agua del medio, pero sin pasar por alto el dejar escapar los gases y vapores dentro de ella [4].

Sin embargo, la aplicación de estos recubrimientos sobre los sustratos de interés histórico se ha visto limitada, ya que se han realizado diversos estudios comparativos alrededor de todo el mundo, en donde evalúan las propiedades físicas y químicas de los recubrimientos aplicados sobre los sustratos, donde se han reportado resultados y descubrimientos muy diferentes. Estos cambios se atribuyen a diferentes factores extrínsecos, tales como: precipitaciones, heladas, contaminantes atmosféricos, organismos biológicos, entre otros más. Dentro de los factores extrínsecos, existe una serie de contaminantes de origen atmosférico procedentes de fuentes de contaminación natural y antrópica como  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}_x$ ,  $\text{CO}_x$ ,  $\text{CH}_4$ , partículas en suspensión, y que, en conjunto con el agua, se constituyen en los agentes de deterioro más agresivos para los materiales pétreos, provocando la degradación y la alteración de los minerales por fenómenos de ruptura y disgregación, que inciden directamente en el sistema poroso [9].

En estos estudios se denota el uso de recubrimientos con base organosilícica, como siloxanos, silanos, nanoSiO<sub>2</sub>, silanoles, aerogeles de TEOS, entre otros más, dado que se ha reportado que estos compuestos e ingredientes activos favorecen al desarrollo y mejora de sus propiedades [10]. Las cualidades que desarrollan sobre los sustratos pétreos mejoran sus propiedades físicas e incluso químicas, tales como: la repelencia al agua, resistencia a la radiación UV, resistencia a la lluvia ácida. Algunos de ellos pueden desarrollar una superficie autolimpiante, lo que resulta muy útil puesto que, de esta manera se limita el ingreso de todos los contaminantes contenidos en el medio ambiente donde se ubique el inmueble, y da pie a la preservación del sustrato [11].

No obstante, se ha reportado en algunas investigaciones que muchos de estos recubrimientos presentan ciertas desventajas, como el cambio no deseado de la apariencia óptica al ser aplicados sobre los sustratos pétreos. Sin embargo, de acuerdo con lo establecido por en diferentes tratados, como la Carta de Venecia y la Carta de París, el color original del sustrato no debe ser alterado, dado que este factor es uno de los más importantes a cuidar, ya que el fin es preservar la originalidad del inmueble. Este cambio de la apariencia es medido generalmente mediante el espacio de color CieL\*a\*B, donde cada letra representa una coordenada que compone el color; a saber: tono, luminosidad y pureza [12]. Las instancias dedicadas a salvaguardar el patrimonio cultural, establecieron que no debe sobrepasarse el límite de  $\Delta E < 5$  dentro de este espacio de color, puesto que el ojo humano no es capaz de detectar un cambio en la apariencia por debajo de  $\Delta E < 5$ .

## **CONTEXTO DEL DETERIORO**

En México, tal y como se ha mencionado, la piedra cantera ha sido ampliamente utilizada para la edificación del patrimonio arquitectónico, y un ejemplo de ello puede apreciarse en la figura 1, donde se observa la alta presencia de dicha piedra por alrededor de todo el centro histórico de la ciudad de Morelia, Michoacán. Esta ciudad es conocida como la ciudad rosa, ya que, Michoacán es el estado de México que cuenta con más monumentos históricos constituidos de esta piedra volcánica. Acorde con los datos del Catálogo Nacional de Monumentos Históricos del Instituto Nacional de Antropología e Historia (INAH), esta ciudad posee un total de 1100 edificaciones históricas [13].



Figura 1. Cantera rosa, Morelia Michoacán.

Sin embargo, para la protección y preservación de estos monumentos, el INAH, ha utilizado desde hace años el hidróxido de Calcio, que, de acuerdo con muchas investigaciones, no ha sido la mejor opción, debido a su escasa penetración, y su corta duración en el tiempo [14]. El hidróxido de Calcio  $\text{Ca(OH)}_2$ , es un compuesto que se ha utilizado desde el México antiguo para la preservación de las edificaciones, en la forma de compuesto líquido conocido como Aguacal, la cual se obtiene del proceso del apagado de la cal viva, y ésta es tomada del remanente de ese proceso. Además, se ha utilizado el mortero con base en cal, el cual además de devolver la cohesión perdida a los elementos deteriorados, actúa como un fungicida natural, ya que, previene el desarrollo de microorganismos, y las pátinas que propician el cambio de color no deseado sobre los sustratos pétreos [15].

Para la conservación de la cantera ornamental se han utilizado cientos de productos de diferente naturaleza, tales como orgánicos, inorgánicos y mixtos. Siendo los productos orgánicos los más populares del mercado hasta la fecha, por su supuesta larga duración y alta repelencia al agua. En la figura 2 se aprecia el esquema de producto-tratamiento.



Figura 2. Esquema producto-recubrimiento.

Normalmente estos recubrimientos poseen grupos funcionales como Si-O-CH<sub>3</sub>, Si-OH, CH<sub>3</sub>, o radicales libres de CH<sub>3</sub>, llamados alquilos. Estos radicales por su naturaleza no polar, es decir, poseen una carga eléctrica negativa, interactúan con el agua que tiene una carga positiva y se repelen [11]. Sin embargo, estos productos se encuentran también entre los más deteriorables por la radiación UV, ya que propician la ruptura de los enlaces de los grupos funcionales, y la fotooxidación. Es común apreciar este fenómeno a simple vista cuando ha sucedido, ya que muchos elementos organosilícicos, cuando han sido afectados adoptan una apariencia amarillenta, tal y como se puede observar en el ejemplo de la figura 3, donde se denota el deterioro por radiación UV, de un polímero con base en silicio orgánico.

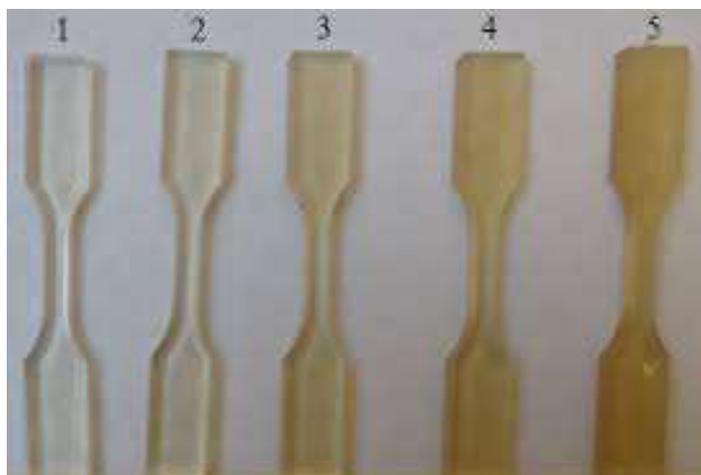


Figura 3. Polímeros degradados por radiación UV natural [92].

Otra de las grandes desventajas que poseen ciertos productos es que muchos de éstos contienen compuestos orgánicos volátiles (VOC), puesto que, resulta más fácil y económico utilizar alcoholes, acetonas y demás, para vehiculizar los ingredientes activos. No obstante, se ha demostrado que son dañinos para el medio ambiente, y para la salud humana, de acuerdo con lo establecido por algunos autores [16]. Otro gran factor es el cambio no deseado en la apariencia óptica al aplicar los productos, ya que, muchos sustratos al ser tratados, adoptan un aspecto húmedo o aspecto mojado, que puede llegar a ser permanente [17]. Esto representa un desafío para la utilización en el sustrato de interés histórico, pues recordemos que existen normativas que especifican que no se debe alterar el aspecto óptico, que es medido por la escala de colorimetría CieL\*a\*b\*, normalmente [12]. En la figura 4, se puede observar cómo el color de la piedra cantera es menos vivo que después de la aplicación del recubrimiento hidrofóbico.



Figura 4. Comparación cantera natural vs., cantera tratada [93].

De manera general se expone que el deterioro de los recubrimientos es propiciado en su gran mayoría por factores exógenos, tal y como puede ser la lluvia ácida, la radiación solar, los microorganismos, las sales, la contaminación ambiental y los rayos UV que propician la fotoxidación de los enlaces propios de los recubrimientos, entre otros factores más. Por lo cual, se hace necesaria la búsqueda de nuevas sustancias o compuestos a ser utilizados como nuevos recubrimientos que en forma principal puedan proteger y preservar además de cumplir las exigencias y estándares internacionales, para la aplicación de algún tratamiento preventivo sobre el sustrato histórico. De igual manera, sin pasar por alto la aplicación de estos recubrimientos sobre el sustrato ornamental, ya que, el fin de estos elementos es meramente decorativo. Se deben cumplir los estándares más altos en cada prueba que se le realice (colorimetría, medición del ángulo de contacto, absorción de agua por capilaridad), esto para poder correlacionar las variables y definir el más adecuado para su aplicación, que posteriormente preservará dicho sustrato.

Por estas razones, las investigaciones experimentales en este documento se realizaron tomando en cuenta las recomendaciones de algunos autores, que establecen que los recubrimientos de origen organosilícico, son los que presentan los mejores resultados en función del desarrollo de sus propiedades físicas y químicas, al ser aplicados sobre un sustrato pétreo [10]. De igual manera se analizó el desempeño de un recubrimiento con base inorgánica, el cual ha sido utilizado por el INAH desde hace años. Por lo tanto, se analizó el comportamiento de dichos recubrimientos, al ser expuestos a dos tipos de condiciones de intemperismo, siendo la primera y la más común en las investigaciones relacionadas con el tema de la conservación del patrimonio arquitectónico, el intemperismo natural. Éste consiste en exponer las muestras al ambiente donde se ubica el

inmueble, y rigiéndose por lo establecido en normativas americanas ASTM, se puede inducir la mayor cantidad de deterioro [18]. El segundo tipo de intemperismo consta en la exposición de las muestras a un ambiente controlado en laboratorio, que consiste en la irradiación acelerada de radiación UV, mediante el uso de una cámara de intemperismo acelerado (QU-V) [19]. Ésta puede lograr simular condiciones ambientales que normalmente no se tienen en la zona natural, y de esta manera poder obtener los resultados que se tendrían a largo plazo, en un periodo corto de tiempo.

## JUSTIFICACIÓN

En México se tiene un registro de más de 85,000 edificaciones que forman parte del patrimonio arquitectónico, esto acorde con el Catálogo Nacional de Monumentos Históricos INAH. De los cuales, casi 16% de estos monumentos están constituidos por piedra cantera [13]. Esta instancia federal destina anualmente cerca del 50% del presupuesto asignado por la Secretaría de Hacienda, a proyectos de restauración y preservación del patrimonio arquitectónico. Esta inversión anual ronda los cuatro mil millones de pesos, lo cual representa un gran impacto a la economía mexicana, según datos oficiales en relación al Proyecto de Egreso de la Federación (PPEF) [20].

Es por ello que las principales contribuciones que podría aportar un estudio comparativo de varios recubrimientos usados o potencialmente usados aportaría información que ayude a determinar:

- Límites de aplicación sobre sustrato de interés histórico, con base en el cambio de la apariencia óptica ( $\Delta E < 5$ ), [21].
- Los tipos de deterioro que pueden combatir los recubrimientos.
- La duración de los recubrimientos ante condiciones agresivas de deterioro. (Intemperismo natural industrial, Intemperismo acelerado por radiación UV).
- La modificación en las propiedades petrofísicas como la porosidad y la absorción de agua por capilaridad.
- La formación y pérdida de la hidrofobicidad sobre el sustrato, antes, durante y después de la aplicación de los recubrimientos, sometido ante los ambientes de deterioro.
- La factibilidad de aplicación en sustratos representativos de los materiales usados del Patrimonio arquitectónico.

Tal y como se propone en este estudio, esto podría constituirse en un método para la conservación de la cantera de interés histórico, ya que podría reducir los costos de mantenimiento y restauración por parte del INAH, antes mencionados en el PPEF. De esta manera, la determinación de la efectividad de un recubrimiento hidrofóbico tendría ciertas ventajas, tales como:

- Establecer los límites de utilización de los productos comerciales, para sustentar la selección de los mismos, para el uso sobre el patrimonio arquitectónico, según los criterios mínimos de aceptación [22], [12].
- Generar un impacto positivo en la economía mexicana según el PPEF, al poder remplazar los recubrimientos que actualmente utiliza el INAH, conformado por aguacal, y nanopartículas de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , donde se ha demostrado un efecto de corta absorción y duración [14].

## **HIPÓTESIS**

Una evaluación comparativa entre tres recubrimientos superficiales, con base en siloxanos, con base en silanos y con base en hidróxido de calcio, expuestos a condiciones de intemperismo acelerado por radiación UV e intemperismo natural, permitirá obtener información que sustente y valide el uso de dichos recubrimientos para la conservación del patrimonio arquitectónico conformado por piedra cantera según los parámetros mínimos de aceptación que establecen una intervención con mínimos cambios estéticos.

## **OBJETIVO GENERAL**

Determinar el desempeño de 3 recubrimientos superficiales utilizados en la conservación de la cantera de interés histórico, cumpliendo los parámetros mínimos de aceptación, mediante un estudio comparativo donde se evalúen sus propiedades fisicoquímicas, para ser aplicado en el patrimonio arquitectónico.

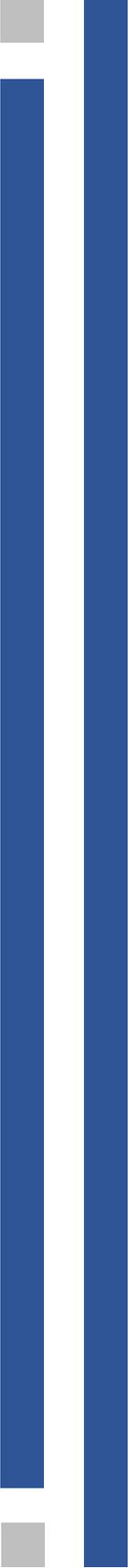
## **OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

- Determinar la hidrofobicidad de los recubrimientos comerciales, mediante la medición del ángulo de contacto antes, durante y después de la exposición de las muestras de cantera en condiciones de intemperismo natural y en condiciones aceleradas de laboratorio.

- Determinar el cambio de color de la piedra cantera mediante el uso de la gráfica CIEL\*a\*b\* como una forma de evaluar el efecto de los recubrimientos en la apariencia óptica, al exponer las muestras de cantera en condiciones de intemperismo natural y en condiciones aceleradas de laboratorio.
- Cuantificar la sortividad de la cantera mediante el ensaye de absorción de agua por capilaridad para determinar la eficiencia del tratamiento hidrofóbico al estar expuesto en condiciones de intemperismo natural y en condiciones aceleradas de laboratorio.
- Contrastar las variables obtenidas para establecer las condiciones mínimas de aceptación y que aseguren la conservación de la piedra cantera frente a los ambientes de deterioro.

Es por ello que, con base en lo anterior, el presente documento, aborda de manera integral la conservación del patrimonio arquitectónico a base de piedra cantera con diferentes tipos de recubrimientos, donde se da pie con una introducción que contextualiza el problema y destaca su relevancia. Posteriormente, se profundiza en el contexto del problema, ya que analiza las dimensiones y las manifestaciones actuales. La justificación subraya la necesidad de abordar este problema, señalando las lagunas de conocimiento existentes. La hipótesis planteada guía la investigación, proponiendo una solución teórica. Los objetivos delimitan la ruta a seguir, desglosando las tareas específicas que se siguieron. El marco teórico establece las bases conceptuales y revisa estudios previos, dando pie al método experimental que detalla el enfoque metodológico adoptado para la recopilación y análisis de datos. Los resultados obtenidos se presentan de manera clara y objetiva, para finalmente establecer mediante las conclusiones los hallazgos que destacan la importancia de este estudio, y proponen posibles líneas de investigación futuras.

Este trabajo busca ofrecer una contribución significativa al campo de la conservación de los sustratos pétreos que representan a los materiales utilizados en la edificación del patrimonio arquitectónico.



# **CAPÍTULO 1**

## **GENERALIDADES**

## 1. CAPÍTULO I - GENERALIDADES

### 1.1 La piedra como material de construcción histórico.

La piedra es un recurso geológico, que se ha empleado para mejorar la calidad de vida humana desde el inicio de los tiempos. Las cuevas donde se refugiaban los antiguos pobladores de las condiciones climáticas se consideran como el primer uso de la piedra para el patrimonio arquitectónico. Sin embargo, esta nueva forma de construir se fue perfeccionando, hasta llegar a utilizarla para la construcción de lo que hoy llamamos viviendas, templos, monumentos, etc. El uso de la piedra natural para la construcción de monumentos y viviendas se inició hacia el año 8000 a.C. [23]. Dentro de estos monumentos milenarios se destacan las edificaciones del continente europeo pertenecientes al periodo Neolítico, que datan de una antigüedad de más de 3000 a.C, en los que se destacan las tumbas megalíticas de Newgrange en Irlanda (figura 5), el Gran Menhir partido en Francia con una datación de 4500 a.C. (figura 6). Cabe señalar, que los dólmenes y menhires son construcciones muy populares en dicho continente, como el Dolmen de Viera (4500 a.C.), el Megan (2500 a.C.), el Dolmen de El Romeral (1800 a.C.), entre otros muchos más.



Figura 5. Tumba megalítica, Irlanda, 3200 a. C [23].



Figura 6. Gran Menhir, Francia, 4500 a.C [23].

Aunque en la antigüedad se consideraba a la piedra como un material de construcción eterno, actualmente se sabe que su durabilidad y su vida se ha reducido sustancialmente al estar sometido a ambientes agresivos, principalmente urbanos. A partir del siglo XX, la tendencia al deterioro de la piedra con que se han construido los monumentos ha aumentado de una forma exponencial, debido fundamentalmente a la actividad industrial, ya que tienen un alto consumo de carbón y otras fuentes energéticas que aumentan la contaminación ambiental [24], [25].

## 1.2 Tipos de piedra.

En el ámbito de la construcción, se les conoce como piedra natural, a aquellas rocas que se han extraído de su yacimiento y que presentan características específicas, que les permiten ser empleadas en obras de construcción [7]. Sin embargo, dentro de estos materiales se diferencian la piedra ornamental, y la piedra de construcción o de cantería como comúnmente se le conoce. El primer término hace referencia a todo aquel material que posee propiedades de decoración y de ornamentación, sin embargo, ésta puede también presentar propiedades mecánicas. Por otra parte, la piedra de construcción o de cantería, representa a todo aquel material que puede ser incorporado primordialmente en la estructura, esto por sus propiedades mecánicas [26].

De acuerdo con sus dimensiones y tamaños, los grandes bloques que se obtienen de la piedra natural, se les pueden denominar: sillares, sillarejos, mampuestos, adoquines, losas, etc. Los sillares son bloques perfectamente labrados, a los cuales se les dan formas geométricas conocidas. El sillarejo que en esencia es muy parecido al sillar, presenta casi las mismas características, sin embargo, se caracteriza por tener su origen en piedras naturales más pequeñas, y presentar peor labra y ajustes, más aparte que muchos de éstos, no atraviesan de lado a lado los muros, como los sillares. Por su parte, los mampuestos son piedras de muy pequeñas dimensiones, con una morfología irregular, a los cuales no se les desbasta, y pueden ser manipuladas por un solo hombre fácilmente. En la figura 7, se puede observar un muro de mampostería, donde se denota la combinación de dichas piezas.



Figura 7. Muro de mampostería mixta [26].

Como se ha mencionado antes, la piedra ha sido el material más utilizado para la edificación del patrimonio arquitectónico, sin embargo, se destaca el uso de ciertas rocas en específico, esto por sus propiedades petrofísicas y embellecedoras. Dentro de esta inmensa variedad de materiales pétreos, las rocas carbonáticas como las dolomías y las calizas tienen una gran representación en el continente europeo [27]. Algo que es importante recalcar, es que a lo largo de la historia se ha utilizado para la edificación de los monumentos el material que es abundante en la región. Es por ello que, en México la mayoría de los edificios considerados como monumentos históricos fueron construidos en piedra cantera rosa, al igual que en muchos otros lugares del altiplano. La Sierra Madre Occidental está constituida por una gruesa sucesión de rocas volcánicas que datan del terciario medio, donde la base de esta unidad se caracteriza por tener el mayor volumen de ignimbritas de composición riolítica. La Sierra Madre Occidental, forma una franja de más de 250 km de ancho por aproximadamente 1200 km de largo [5]. Esta piedra cantera es denominada comúnmente como toba riolítica o simplemente riolita. Su procedencia tiene un origen volcánico, debido a que está constituida principalmente por un cuerpo rocoso piroclástico, que son fragmentos incandescentes, que se generaron por una erupción volcánica muy enérgica. Esta erupción expulsa de manera violenta el material a través del aire, donde posteriormente cayó y se depositó en suelo firme, lo que conlleva a una consolidación (litificación), con formas y estructuras heterogéneas [4]. En la figura 8, se puede apreciar el proceso geológico de formación de la piedra cantera.

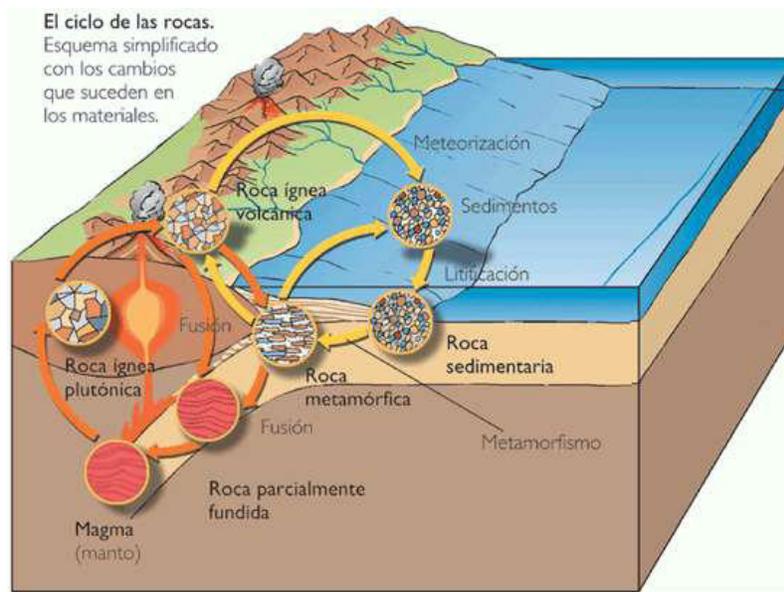


Figura 8. Formación geológica de la cantera [4].

De acuerdo con la temperatura y su composición primaria, los depósitos litificados, tienden a tener variaciones, es por ello que, que a partir de esto se puede explicar el gran cambio de las propiedades físicas en las piedras canteras, tales como: color, dureza, cohesión y la porosidad [28].

### 1.3 Composición física de la piedra cantera.

La riolita, tal cual y como se mencionó anteriormente, es una roca ígnea, originada de la sedimentación de los minerales, gases, y demás materiales que son expulsados por una erupción volcánica. En pocas palabras, la piedra cantera o riolita como se le conoce formalmente, no es más que ceniza volcánica consolidada/solidificada [29]. Sin embargo, ésta tiene una composición química félsica o ácida; es decir que su contenido en Sílice supera el 63%, además que es característica por su textura porfídica; es decir que posee cristales menores que 1mm, y está compuesto principalmente de cuarzo, feldespatos potásicos y plagioclasas ricas en Sodio. En la figura 9 se puede apreciar una muestra de riolita con textura porfídica [30].



Figura 9. Riolita con estructura porfídica [30].

Al llevar a un microscopio una lámina delgada de riolita, ésta se caracteriza por presentar una textura porfídica; es decir, una combinación de cristales de diferentes tamaños, concentrados dentro de una matriz vítrea, donde dichos cristales comúnmente son de cuarzo, sanidina, biotita y plagioclasa. La matriz vítrea está conformada por vidrio volcánico y pequeños cristales de plagioclasas. La biotita se caracteriza por su pleocroísmo bien marcado, el cuarzo por su bajo relieve y ángulo de extinción recta [30].

### 1.4 Composición química de la piedra cantera.

Tal y como se mencionó antes, esta piedra posee una composición química rica en sílice, que supera el 63%, con un promedio de alrededor del 70% en casi todas las muestras.

Se destaca, además, el óxido de Potasio que llega comúnmente alrededor del 4.2%, mientras el óxido de Aluminio alcanza un 13%; y el óxido de fierro, es bajo y sólo llega al 1%. En esta roca normalmente es casi nulo el contenido de Calcio, por lo cual, raramente se podrá apreciar dicha presencia [30]. Con base en la composición química de esta roca volcánica, es posible clasificarla mediante el uso de la gráfica Total Alkali Silica (TAS), como una toba de composición riolítica. Para obtener el resultado es necesario sumar aritméticamente el porcentaje obtenido de Na<sub>2</sub>O, y K<sub>2</sub>O que posteriormente se graficará en el eje de las ordenadas. Por otra parte, en el eje de las abscisas se graficará el porcentaje obtenido de SiO<sub>2</sub> de la roca, de tal manera que después de trazar dichos puntos, es posible clasificar el origen mineralógico de dicha piedra. Cabe resaltar que este gráfico del TAS, es únicamente exclusivo para las rocas de origen volcánico, tales como: dacitas, andesitas, riolitas, basalto, entre otras muchas más [28]. En la figura 10, se puede observar el gráfico del TAS.

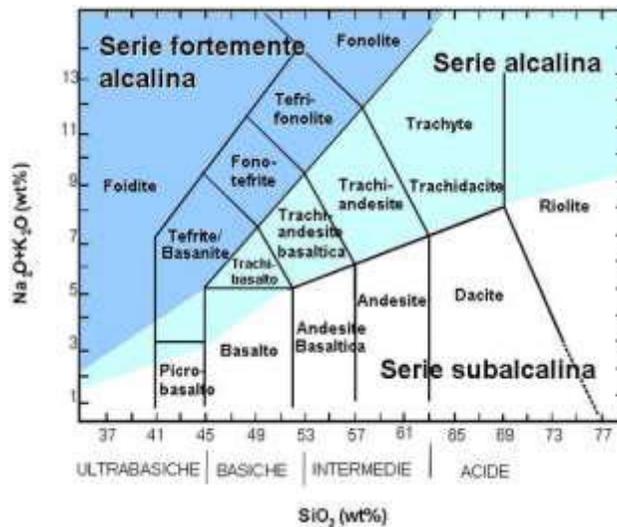


Figura 10. Gráfico del Total Alkali Silica [28].

### 1.5 La riolita en México.

En México, desde la época colonial se volvió popular el uso de la piedra cantera para la edificación de templos, monumentos, acueductos, escuelas, casas culturales, y demás inmuebles. Sin embargo, se destacan ciertos estados dentro de todo el altiplano mexicano por la alta concentración de monumentos, esto acorde a lo establecido por el INAH, en su Catálogo de Monumentos Históricos

[13]. Un ejemplo de ello es el estado de Michoacán, el cual cuenta con más de 1100 inmuebles de carácter histórico, y que incluso ha sido nombrado patrimonio de la humanidad por la UNESCO [31]. Un estudio realizado a la piedra cantera de la zona por el Servicio Geológico Mexicano (SGM), determinó que en dicho estado se pueden encontrar 3 tipos: la cantera gris, la cantera rosa y la cantera roja. Cada uno de estos litotipos presenta ciertas variaciones texturales que los distinguen entre sí. El banco más grande de este estado se encuentra en la comunidad de Aporo, que se caracteriza por tener una gran cantidad de toba riolítica rosa, de textura porfídica, constituida primordialmente por fenocristales de feldespatos, plagioclasa y cuarzo en su mayoría. En la figura 11, se puede observar una muestra tomada de dicho banco.



Figura 11. Riolita tomada del banco, Aporo [6].

### 1.6 Propiedades físicas de la piedra cantera.

En cuanto a propiedades físicas se refiere, la piedra cantera del estado de Michoacán, posee características específicas que la hacen apta según las normativas americanas **ASTM-C-503** y **ASTM-C-568** (relacionadas a materiales y acabados arquitectónicos) para propósitos estructurales. Esto acorde al reporte geológico del SGM [6]. En las muestras tomadas en el punto 1.5, a la piedra cantera o riolita de la comunidad de Aporo Michoacán, se les determinó lo siguiente, véase tabla 1, para observar los resultados obtenidos.

Tabla 1. Resistencia a la compresión, cantera Aporo, Michoacán.

Ident. Campo	Control Lab.	Peso Específico (kg/m <sup>3</sup> )	Abs. de Agua %	Resistencia a compresion kg/cm <sup>2</sup>
APOR-08	59596	1586	17.9	9.2

Otra propiedad física importante de la piedra, es el color natural que posee. Por lo regular y por el alto contenido de feldespatos potásicos, es que la piedra cantera suele adoptar un color rosa muy característico en este material. Sin embargo, cuando existe un alto porcentaje de cuarzo y plagioclasas se torna a un color gris claro blanquecino. Además, si los componentes vítreos son dominantes, se torna de un color negro como la obsidiana. Por otra parte, si la piedra posee hematita y clorita, suelen denotarse pigmentos rojizos, violeta e incluso verdes. En México, en términos muy generales, estas rocas de origen volcánico, se caracterizan por tener una matriz pumítica desvitrificada [30].

### 1.7 Hidrofobicidad.

El término hidrofóbico, proviene del griego antiguo *Hýdrophóbos*, que significa, tener miedo al agua. Sin embargo, en la actualidad se sabe que la hidrofobicidad, como su nombre lo indica, es la propiedad que posee naturalmente o que bien puede adoptar una superficie, material, objeto, etc., a repeler el agua en lugar de absorberla [11]. En general, la hidrofobicidad se rige por la tensión interfacial que existe entre el sólido y el líquido, además de las características geométricas de la superficie [32]. En la naturaleza es muy común encontrar este tipo de superficies hidrofóbicas, y el ejemplo más notable de ello, es el denominado efecto loto, que es creado por la flor de loto de origen asiático. Estas hojas tienen la propiedad de repeler el agua por un fenómeno físico, que se puede explicar por la ley de Cassie-Baxter, para materiales porosos, donde al depositar una gota de agua sobre la hoja de loto, ésta es repelida por el aire que se encuentra atrapado entre las micro papilas de cera de la hoja [33]. Dicho efecto se aprecia mejor en las figuras 12 y 13.

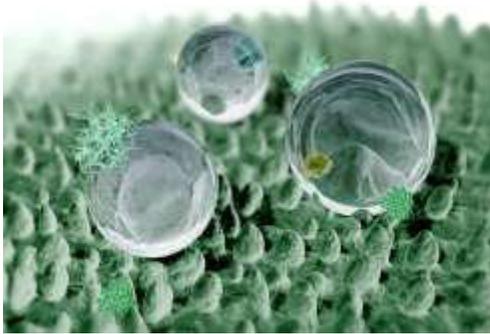


Figura 12. Efecto de loto [33].

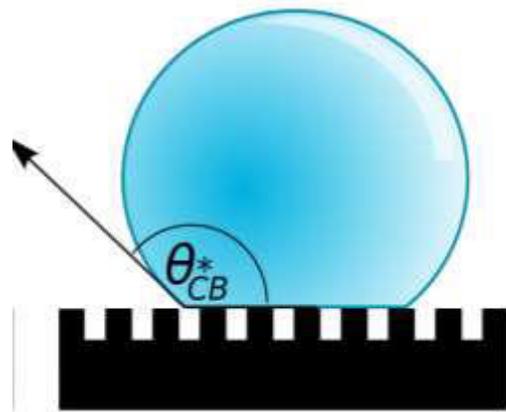


Figura 13. Ley de Cassie-Baxter.

Al efecto de loto lo han buscado replicar en la industria de los recubrimientos, que está orientada a la conservación de los materiales, dado que al desarrollarse una superficie super hidrofóbica, se le puede considerar como una superficie autolimpiante [34].

Los materiales hidrófobos se conocen como materiales no polares con una baja afinidad por el agua, lo que los hace repelentes al líquido. En la actualidad se ha popularizado la investigación y el desarrollo de recubrimientos y materiales de carácter hidrófobo, que promueve el desarrollo de propiedades que ayudan al material a tener un mejor desempeño. Este efecto hidrofóbico se puede determinar mediante la medición del ángulo de contacto, con equipos especializados. En la figura 14, se exponen los 3 tipos de ángulo que se pueden formar en función del agua y una superficie, donde el primero representa a una superficie hidrofílica, la cual está comprendida entre  $0^\circ \leq \theta \leq 90^\circ$ . Posteriormente, la superficie hidrofóbica se encuentra en el intervalo de los  $90^\circ \leq \theta$ , y la superficie superhidrofóbica en el rintervalo de  $150^\circ \leq \theta \leq 180^\circ$  [35].

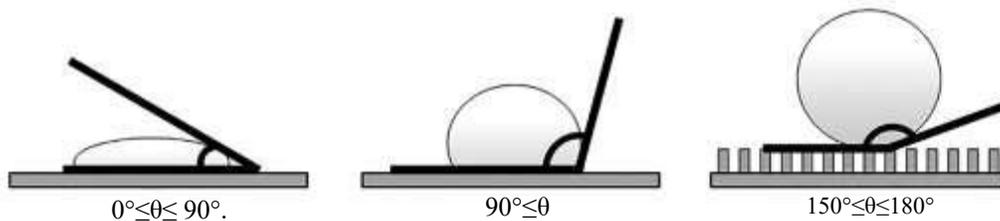


Figura 14. Ángulo de hidrofílico, hidrofóbico y superhidrofóbico [35].

Hoy en día existe una gran cantidad de productos comerciales que pueden desarrollar dicha propiedad hidrofóbica al ser aplicados sobre una superficie. Esto ha dado pie a la investigación de la conservación del sustrato pétreo; es por ello que se establece que entre mayor sea el ángulo de

contacto que se desarrolle, mayor será la eficiencia del tratamiento. Esta investigación se realiza para comprender, explicar y describir el fenómeno de deterioro de los recubrimientos sobre el sustrato, ya que a partir de esto se podrán establecer, sustentar y definir los métodos y/o soluciones.

### **1.8 Meteorización de la piedra.**

Tal y como se ha mencionado antes, desde el inicio de los tiempos la piedra se creyó que sería un material eterno para la edificación de monumentos de interés histórico; sin embargo, no fue sino hasta inicios del siglo XX, que la tendencia al deterioro comenzó a afectarlos debido principalmente a la actividad industrial [7].

La degradación de todos los monumentos está ligada principalmente a las características intrínsecas de la roca como la porosidad y la absorción de agua por capilaridad, ya que éstas inciden directamente en su capacidad de resistencia al deterioro. Cabe señalar que todas las piedras están constituidas por minerales que han cristalizado a temperaturas y presiones muy altas, y al ser sacados de sus condiciones de génesis, éstos se ven afectados de manera natural, desencadenando transformaciones de fases minerales en otras más estables (neoformación de minerales), para adaptarse a las nuevas condiciones de temperatura y presión [36].

Las patologías más frecuentes observadas en el patrimonio arquitectónico son muy abundantes, sin embargo, éstas pueden clasificarse en tres grupos:

#### **1.8.1 Depósitos.**

- Estos resultan de la acumulación de minerales en la superficie del sustrato, pueden además generar un cambio de color natural, dando lugar a tinciones.
- La deposición de polvo y partículas de combustión generadas por la contaminación atmosférica generan también un importante proceso de pátinas (manchas, ensuciamiento) naturales sobre la superficie de las fachadas.
- La presencia de eflorescencias salinas y costras de sulfatación, son también depósitos de sales que se desarrollan en la superficie de la piedra. Estas producen normalmente costras de un grosor mayor, y están ligeramente endurecidas. Éstas están conformadas principalmente por sales, partículas de silicatos, carbonatos, metales, etc., y su procedencia es de origen atmosférico.

- La colonización de microorganismos es también parte de las deposiciones, y son producidas por bacterias, hongos y líquenes, entre otros. Éstas resultan en las denominadas pátinas biológicas, o también conocidas como biofilms, que producen un cambio no deseado en la apariencia del sustrato donde se desarrollan.

### **1.8.2 Pérdida de material.**

- Estos son daños que resultan por acciones fisicoquímicas o mecánicas que producen una pérdida de material, que principalmente es propiciada por la pérdida de cohesión de la roca.
- La disgregación es la pérdida de la cohesión de los componentes minerales de la piedra, que es evidente por el desprendimiento de granos o cristales en la superficie de la piedra, ante procesos mecánicos o fisicoquímicos.
- La alveolización está asociada a fenómenos de cristalización de sales o bien por la erosión del viento, y es común en rocas de origen calcáreo.

### **1.8.3 Rupturas.**

- Esta patología implica la ruptura de la piedra, por características propias del sustrato, como la pizarrosidad. El origen de las rupturas es variado, pero siempre implica esfuerzos mecánicos que pueden ser generados por cargas, cristalización de sales, heladicidad y actividad biológica, entre otras más.

Las causas que generan todos estos daños anteriormente explicados, se deben a la acción combinada de los agentes intrínsecos (propiedades petrofísicas de la piedra), y a los agentes extrínsecos, donde se destacan el deterioro propiciado por la presencia de altas humedades (agua), y los contaminantes atmosféricos como: dióxido de Azufre, óxidos de Carbono, monóxido de Nitrógeno, ozono y partículas en suspensión, etc. La combinación de estos contaminantes con el agua da pie a la lluvia ácida [26].

## **1.9 Afectaciones del medioambiente sobre los recubrimientos.**

El intemperismo o deterioro de los recubrimientos aplicados sobre el sustrato está dado por tres grandes factores: la radiación solar, la temperatura y la humedad. Al combinarse con otros factores como microorganismos, contaminantes atmosféricos, y la lluvia ácida desarrollada por la

quemado de combustibles fósiles, dan pie al deterioro de los materiales pétreos.

La exposición a la radiación solar se puede explicar mediante la Ley de Grothus-Draper, la cual establece que para que se presente el deterioro, la luz solar debe ser absorbida por una sustancia química, lo que desencadenará una reacción fotoquímica. Este fenómeno se expone con el ejemplo de la ropa de color negro, dado que éstas son más propensas a absorber casi todas las longitudes de onda y, por ende, se degradan con mayor facilidad. Sin embargo, en el caso de los recubrimientos, es la composición química la que determinará el proceso de degradación [37].

Es por ello que los diferentes tipos de recubrimientos orgánicos que se han utilizado para la conservación del patrimonio arquitectónico se han visto afectados, dado que las estructuras moleculares que los componen son susceptibles a la radiación que pueden absorber. Esto sólo se cumple cuando la cantidad de energía que ha sido absorbida es mayor que la necesaria para mantener unido el enlace que forma el compuesto. Por ende, si es mayor la radiación absorbida, que la que mantiene la unión de la estructura molecular, dará pie a la alteración de los enlaces poliméricos y comenzará la degradación [38].

### **1.9.1 Intemperismo natural.**

Un factor importante a considerar es que la alteración de los materiales es una condición natural que puede ser favorable o perjudicial. Por lo tanto, podemos decir que el deterioro significa que el bien pierde cualidades físicas, químicas y ópticas originales, y entra en un proceso de inestabilidad promovido por ciertos factores. Todos los agentes que modifican negativamente un material se consideran agentes o causas de deterioro [39].

De acuerdo con lo establecido en la normativa americana **ASTM-G-7** [40], dedicada a la exposición de materiales no metálicos a un ambiente natural, el intemperismo directo o natural como también se le conoce, es definido como una exposición directa a la radiación solar natural y a otros elementos atmosféricos. Este procedimiento de exposición se lleva a cabo posicionando las muestras deseadas en un estante de aluminio anodizado, apuntando en dirección al sur, (al hemisferio norte), en un ángulo establecido. Normalmente este ángulo puede ser en 45° ó 90°. Ésto acorde con lo encontrado en la bibliografía. Sin embargo, la misma normativa establece que la mayor cantidad de irradiancia será absorbida, si se coloca la muestra en una posición de 45°.

Dentro de los factores que pueden afectar a la exposición natural, se encuentran, las diferencias en la intensidad de radiación UV, puesto que la normativa, establece que el mes de mayo es cuando se espera obtener los valores más altos registrados de irradiancia. Además de la irradiancia las condiciones ambientales como la temperatura, la humedad y la presión juegan un papel crucial, dado que son factores que varían según las estaciones del año. Para este estudio se eligió la ciudad de San Nicolás de los Garza, donde se estableció como la zona ideal para la exposición de las muestras a un ambiente natural.

Una de las recomendaciones que hace esta normativa, es que, si se desea obtener resultados más rápidos en función del deterioro por este ambiente, es recomendable realizar las exposiciones en lugares que reciban altos niveles de radiación solar, humedad y temperatura. Regularmente estos ambientes se pueden encontrar en ambientes subtropicales o en zonas desérticas, donde no se presentan muchas variaciones. Además de estas zonas, a menudo se realizan en áreas donde las muestras están en presencia de condiciones marinas (aire salado), o bien contaminantes industriales [41].

La energía solar tiene una irradiancia con longitudes de onda que oscilan entre los 295 y 3000 nm. Sin embargo, la capa de ozono del planeta elimina toda la energía que se encuentra por debajo de los 295nm al absorberla. Cabe destacar que se le denomina luz ultravioleta a las longitudes de onda que se encuentran entre 295 y 3000nm. De acuerdo con la normativa americana **ASTM-113-94** relacionada con la luz ultravioleta, el espectro visible se encuentra entre los 400 y 800nm. En la tabla 2, se puede apreciar mejor esta comparación de longitudes de onda.

Tabla 2. Intervalos de longitudes de onda del espectro solar.

Nombre del intervalo	Intervalo de longitud de onda	% del espectro solar
Ultravioleta (UV)	295-400nm	6.8
Visible (VIS)	400-800nm	55.4
Infrarrojo (IR)	800-2450nm	37.8

### 1.9.2 Intemperismo acelerado por cámara UV.

La radiación ultravioleta (UV), es la responsable de casi toda la foto degradación de los materiales orgánicos y poliméricos que han sido expuestos a la intemperie [10]. Sin embargo, dentro de las evaluaciones de los materiales, a este intemperismo, surge la necesidad de realizar evaluaciones de la resistencia a la radiación, de una manera más rápida, simulando las condiciones ambientales que se tendrían en un largo periodo de tiempo. Esto es dado a que la luz solar en conjunto con la humedad ocasiona un costo de millones de dólares anuales relacionados con daños en materiales [41]. Es por ello que las cámaras de intemperismo acelerado, juegan un papel primordial en dichas evaluaciones, ya que éstas poseen la capacidad de simular la irradiancia solar natural, e incluso sobrepasarla. Además, simulan las condiciones de temperatura y humedad, con una ventaja: dichas condiciones pueden ser manipuladas para recrear una pronta degradación de los materiales.

Las cámaras de intemperismo acelerado QUV, tienen la cualidad de exponer los materiales a ciclos donde se alterna la radiación UV y la humedad a temperaturas elevadas. Este equipo utiliza lámparas fluorescentes ultravioleta UVA-340 para simular los efectos naturales de la luz solar, puesto que está demostrado que estas lámparas proporcionan la simulación más realista de la luz natural en la porción de onda corta del espectro. Para la simulación de la humedad, el equipo utiliza agua destilada, para recrear los efectos de lluvia y rocío. Los tipos de daños que normalmente causan estos equipos es el cambio de color original de los materiales, la pérdida de brillo, la desintegración de ciertos materiales, el cuarteado, las fisuras, la fragilización, y la pérdida de consistencia, entre otros daños más [41]. En la figura 15, se puede apreciar el gráfico donde se denota que las lámparas utilizadas en esta investigación, simulan la longitud de onda solar.

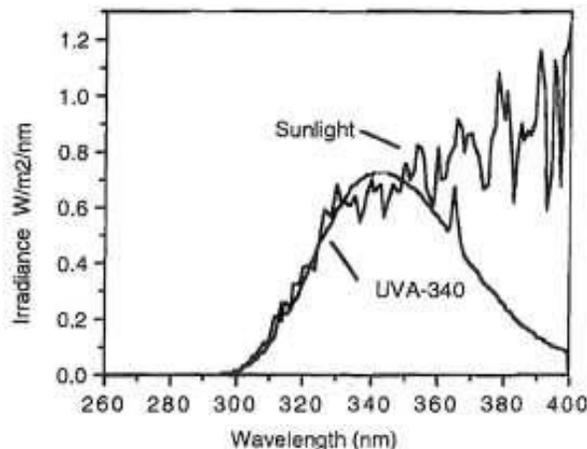


Figura 15. Espectro UVA-340 vs. Espectro solar [41].

Acorde a lo encontrado en la bibliografía, es común encontrar, que los climas más estudiados, son los que simulan los climas con condiciones más extremas, como lo son los desiertos y los climas húmedos costeros. Por su parte, en México, de acuerdo con datos oficiales de la Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales (SEMARNAT), este país cuenta con 7 tipos de climas diferentes, los cuales varían de acuerdo con la altitud, la latitud, la distribución de la tierra y el agua. Dentro de estos tipos de clima se destaca que la ciudad de Monterrey, Nuevo León, posee un clima semiseco extremo [42]. En la figura 16, se denotan los 7 tipos de climas de México.



Figura 16. Tipos de climas en México [41].

Este clima semiseco extremo que destaca a la ciudad de Monterrey N.L., tiene una estrecha relación con la alta irradiación solar, dado que, acorde con datos oficiales de estaciones meteorológicas y piranómetros del gobierno mexicano, se pudieron obtener los datos que se aprecian en la figura 17, que corresponden a un promedio diario que fluctúa entre 5-6 kWh/m<sup>2</sup>, en un 90% del territorio mexicano [43]. Sin embargo, se señala que los valores más altos de radiación, siempre se obtienen en los periodos de verano, que comprenden de mayo a agosto, donde se pueden alcanzar incluso valores de 8 kWh/m<sup>2</sup> [44].



Figura 17. Radiación solar en México [44].

Para la ciudad de Monterrey N.L., se tiene registro que esta irradiancia solar alcanza valores aproximados a  $5.16 \text{ kW}\cdot\text{h}/\text{m}^2$ , destacando que el mes de mayo es cuando se pueden registrar los valores más altos en la región, alcanzando hasta  $6.27 \text{ kW}\cdot\text{h}/\text{m}^2$ . Dentro de los valores más comunes de exposición para materiales en cámaras de intemperismo acelerado se encuentra la exposición a  $1.55 \text{ W}/\text{m}^2$ . Este valor, acorde con las normativas **ASTM-G-151** [19], y **ASTM-G-154** [45], es el valor más alto al que se inducen las lámparas UVA-340, alcanzando longitudes de onda de 275 a 370 nm. Esto representa incluso una mayor radiación que la natural, ya que el tiempo de exposición al que son sometidos los materiales a  $1.55 \text{ W}/\text{m}^2$  equivale a  $44.64 \text{ kW}\cdot\text{h}/\text{m}^2$  en los parámetros de este estudio. Es por ello que dicho proceso puede acelerar la degradación en los materiales [11].

Son diferentes los factores que afectan al sustrato pétreo que conforma el patrimonio arquitectónico; es por ello que se han diseñado ciertos tipos de recubrimientos que previenen el deterioro del mismo. Sin embargo, debido al origen químico de dichos tratamientos, son propensos a ser degradados por la radiación solar. En este estudio se darán a conocer las ventajas y las desventajas que estos recubrimientos traen consigo al ser expuestos a la radiación UV, ya que de esta manera se podrá conservar el valor histórico de dichos monumentos y a su misma vez se podrán sustituir los productos que actualmente se han utilizado con base  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  por el INAH.



## **CAPÍTULO 2**

### **ANTECEDENTES**

## 2. CAPÍTULO II - ANTECEDENTES

### 2.1 Consolidación de los materiales pétreos con los diferentes tipos de recubrimientos.

Una forma de combatir los procesos de degradación de los materiales que conforman el patrimonio arquitectónico, es la consolidación. Actualmente ésta es una de las actividades más importantes que se realizan en el área de la restauración de los monumentos históricos deteriorados con sustancias químicas penetrantes. El proceso consiste en impregnar los materiales pétreos, con el fin de restablecer la cohesión, la resistencia y la firmeza que, con el tiempo y los factores ambientales, se han ido perdiendo [46].

La función de estos materiales consolidantes es fortificar las piedras que han sido debilitadas mientras se protege la superficie contra el ataque de los contaminantes atmosféricos y el agua, por medio del llenado de grietas y fisuras, así como de la formación de una película que cubra tanto la superficie como los poros del material. Una característica importante que se debe cumplir en estos tratamientos es la hidrofobicidad mediante la aplicación de una sustancia que posea un grupo hidrofóbico (un alquilo), sin pasar por alto el efecto de respiración del sustrato (hidrofugación), el cual consiste en el intercambio de gases mediante sus poros [47]. Es de suma importancia que se pueda desarrollar esta respirabilidad en los materiales que se han tratado con recubrimientos hidrofóbicos, ya que de esta manera se evitará la acumulación de humedad dentro del sustrato. La humedad está considerada como el factor principal de degradación, ya que actúa como un medio de transporte para los distintos agentes de deterioro contenidos en el medio ambiente. La hidrofugación entonces no se ha de lograr sellando completamente los poros, sino más bien, evitando la humectación de sus paredes [4]. Dentro de los productos hidrofóbicos más utilizados mundialmente, se encuentran los alcoxilánicos, los cuales crean una capa fina que se une a la topografía del sustrato, y químicamente forman enlaces fuertes. Estos alcóxidos de Silicio, son llamados también “ésteres de Silicio”, y son compuestos que contienen un Oxígeno ligado al átomo de silicio y un grupo orgánico R. Estos compuestos se han vuelto populares gracias a su capacidad de penetrar profundamente en los poros del sustrato, donde polimerizan hasta una profundidad de 2cm acorde con ciertos investigadores [4]. Al aplicar los alcóxidos de silicio, en rocas de origen sílico como la cantera, los productos de esta polimerización son de la misma naturaleza silícica, y son capaces de formar enlaces siloxano con la matriz de la roca. En la figura 18, se observa el mecanismo de reacción entre ellos y el sustrato pétreo [48].

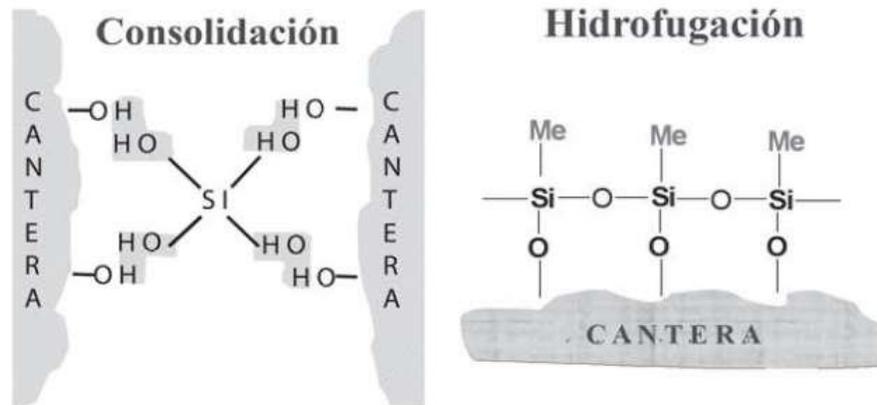


Figura 18. Consolidación e hidrofugación con alcoxisilanos [48].

## 2.2 Características principales de los consolidantes.

Los tratamientos de consolidación se han utilizado de forma sistemática desde la década de los años sesenta, es por ello que cada vez se puede encontrar más información relevante acerca de los diferentes comportamientos, características, técnicas de su aplicación, etc. Actualmente, dichos tratamientos se describen a profundidad con base en sus fichas técnicas y en su origen químico, sin embargo, por la lentitud del proceso de degradación, es muy común no encontrar información acerca del comportamiento que desarrollan a largo plazo, y es por ello que se ha vuelto necesario recurrir a ensayos acelerados en laboratorios, para llegar a elección de dichos tratamientos [48]. Los consolidantes deben cumplir ciertas características para ser aplicados, y estas se pueden resumir en varios aspectos fundamentales:

- **Compatibilidad química:** El fundamento de este parámetro recae en que se ha buscado desarrollar una nueva fase similar en composición a la matriz de la piedra a la que habría de unirse, es por ello que la compatibilidad química entre el sustrato y el producto es un factor importante a la hora que se desarrolla la polimerización de los productos. Un ejemplo de ello son los compuestos de origen organosilícico como los silanos-siloxanos, que regularmente se aplican sobre rocas de origen sílico, en donde se desarrollan enlaces tipo Si-O, Si-OH, los cuales le confieren propiedades únicas al sustrato como la estabilidad térmica, y una estabilidad de enlaces alta [4].
- **Compatibilidad física:** Desde el punto de vista físico, las propiedades que desarrolla el sustrato tratado, deben ser similares a las de la piedra sin tratar, ya que de esta manera se puede evitar crear tensiones entre la capa tratada y el sustrato interno, y como se describirá

en la sección siguiente.

- **Modificación de porosidad.** Debido a que la degradación está regida por la cantidad de agua que ingresa a la piedra, es fundamental que el tratamiento aplicado no aumente el tamaño de poro original, puesto que, de hacerlo, la alterabilidad de la piedra incrementará.
- **Hidrofugación.** La transferencia de humedad o la hidrofugación como se le conoce, debe ser permitida a través de la piedra, esto para impedir la acumulación de agua y sales.
- **Apariencia física.** La conservación de la apariencia física, no debe ser alterada, esta alteración se mide por los cambios de color y brillo que puede sufrir el sustrato al aplicarle algún recubrimiento.
- **Eficacia.** Debido a que el objetivo de un consolidante es devolver la cohesión perdida al sustrato afectado, es fundamental que se consiga una buena profundidad de penetración entre la fase tratada y la inalterada. Esta penetración es inversamente proporcional al ángulo de contacto que desarrolle al aplicarle un producto [48].

De acuerdo con las propiedades químicas que poseen los consolidantes de materiales, éstos se pueden dividir o clasificar en cuatro grandes grupos, acorde con lo encontrado en la bibliografía.

## **2.3 Tipos de consolidantes utilizados en la conservación del sustrato pétreo.**

### **2.3.1 Materiales inorgánicos.**

Desde hace varios siglos comenzó la utilización de productos con base inorgánica como materiales consolidantes en la piedra, pero no fue, sino hasta el siglo XIX, que el uso de éstos alcanzó su máximo desarrollo. Una característica de estos tratamientos es que se logran mejorar propiedades físicas, tales como una mayor duración y estabilidad ante la radiación UV. Sin embargo, éstos, a su vez, presentan ciertas desventajas importantes, tales como: mayor fragilidad, menor elasticidad, baja penetración en los poros del sustrato, lo que desencadena la formación de costras delgadas y duras, cambio de color en la superficie y posible formación de sales solubles.

Dentro de los materiales inorgánicos más utilizados se encuentra el hidróxido de Calcio y de Bario contenidos en soluciones o suspensiones acuosas, que dan como resultado carbonato cálcico en la reacción del hidróxido con el medio ambiente [4], [48].

### 2.3.2 Materiales orgánicos.

Dentro de los materiales de origen orgánico más utilizados como tratamientos consolidantes se encuentran los polímeros orgánicos sintéticos que datan de la década de los sesenta. Además de poseer la propiedad de consolidación, éstos desarrollan un efecto hidrófugo por su naturaleza orgánica. La forma más común de utilización es como polímeros disueltos en un diluyente, o en forma de monómeros líquidos o disueltos que después polimerizan en el interior del sustrato pétreo [49]. Sin embargo, una de las grandes desventajas que estos materiales presentan es la baja resistencia a la radiación solar y la penetración en el sustrato. Esta penetración está condicionada por la viscosidad, dado que las macromoléculas de un polímero tienen una penetración pequeña, si es que no se diluyen en concentraciones bajas. El efecto que tiene la radiación UV sobre estos materiales orgánicos depende de la intensidad y la fuerza de los enlaces sobre los que actúa, ya que todos los polímeros orgánicos absorben radiación, pero las resinas epoxi son las que se ven mayormente afectadas en función del tiempo. Estas afectaciones se pueden apreciar físicamente ya que provocan un cambio de coloración del sustrato, pulverización, pérdida de propiedades mecánicas y mayormente en la degradación de la película protectora [48]. El ejemplo más notable de estos consolidantes es el polímero conocido comercialmente como Paraloid B52 y B72 [4].

### 2.3.3 Consolidantes organosilícicos.

La acción consolidante de estos compuestos consiste en el desarrollo de una estructura reticular que es semejante a la de la Sílice, por lo que se considera como un producto intermedio entre los orgánicos e inorgánicos [49]. Al principio estos materiales fueron diseñados y utilizados meramente para el tratamiento de sustratos de origen sílico, sin embargo, el uso se ha extendido incluso a materiales de origen calcáreo obteniendo buenos resultados. Este tipo de consolidantes están formados por moléculas del tipo  $\text{Si}-(\text{R}_n)$ , donde suelen ser radicales de dos tipos:

$\text{O}-\text{C}_n-\text{H}_m$ : **Alcoxi**

$\text{C}_n\text{H}_m$ : **Alquilo**

Estos son considerados por la mayoría de los restauradores de monumentos como los consolidantes más promisorios para las piedras areniscas y para las tobas, como son las canteras rosas utilizadas en México [25]. Los alcóxidos de Silicio, alcoxisilanos o también llamados “ésteres de Silicio”, son aquellos compuestos que contienen un Oxígeno conectado al átomo de Silicio y un grupo orgánico R, en el cual reside precisamente la característica que los distingue de los demás

compuestos de Silicio: la susceptibilidad de este enlace a hidrolizarse. El más sobresaliente de éstos, por las aplicaciones que tiene, es el ortosilicato de tetraetilo  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ , comúnmente conocido como TEOS [4]. La aplicación de recubrimientos con base en alcóxidos de silicio, tiene ciertas ventajas, de las cuales destacan:

- Reaccionan químicamente en muy poco tiempo con el material del sustrato después de su aplicación, (de 4-10 horas).
- Polimerizan dentro de las siguientes 48 hora,s dando una estructura siloxánica similar a la encontrada en las piedras de matriz sílica.
- Resistencia al agua, lo que promueve la resistencia a los agentes químicos y biológicos.

El comportamiento de los compuestos organosilísicos en la consolidación se considera en general bueno, debido a la alta penetración y duración en el tiempo, en comparación con otros polímeros orgánicos. Sin embargo, se ha reportado en ciertas investigaciones que se puede denotar una ligera alteración del color en la superficie de la piedra, después de su aplicación [48]. Para fines de conservación del patrimonio arquitectónico lo anterior presenta una limitante, debido a que instancias internacionales como la UNESCO han establecido mediante tratados como la carta de Croacia y Venecia, que se debe respetar la originalidad del sustrato base, y no alterar la apariencia óptica [50], [51].

#### **2.4 Consolidantes utilizados por el Instituto Nacional de Antropología e Historia.**

La conservación del patrimonio arquitectónico es una actividad que durante las últimas décadas ha generado cierto interés debido a la necesidad y la obligación de resguardar los monumentos que han sido testigos de la cultura e historia de las sociedades humanas. Ciertos monumentos en México han sido considerados como patrimonio de la humanidad por la UNESCO, por lo tanto, se ha vuelto un deber preservar dichos inmuebles históricos. Es por ello que en México el instituto de Antropología e Historia (INAH), ha sido el encargado de salvaguardar la integridad física de los monumentos históricos desde su creación en 1939 [52]. Desde el inicio de su creación este instituto gubernamental, ha optado por la utilización del hidróxido de Calcio, mediante el uso de aguacal y nanopartículas. Este ingrediente ha sido muy utilizado desde el México antiguo, dado que es uno de los mejores consolidantes por las propiedades que les confiere a los sustratos, como la transpirabilidad en los muros, haciendo que salga la humedad existente, y al mismo tiempo se

desempeña como una capa protectora fungicida, que prevé el desarrollo de microorganismos. Una vez que es aplicado, este ingrediente comienza a carbonatarse desde la superficie hacia dentro, debido a la reacción con el  $\text{CO}_2$  ambiental [15], creando así un recubrimiento compatible con el sustrato. Ciertas de las ventajas que trae consigo el uso de este tipo de recubrimiento es la fortificación del sustrato deteriorado, ya que, al carbonatarse el hidróxido de Calcio devuelve la cohesión perdida. Sin embargo, un factor importante que han establecido ciertos autores es la compatibilidad química del recubrimiento-sustrato, por lo cual se recomienda el uso de este ingrediente sólo en superficies de origen calcárea [53]. En la figura 19, se puede observar el Palacio Postal de la ciudad de México, el cual fue restaurado en el año 2021 por el INAH, utilizando un engobe de protección, el cual es una mezcla de una suspensión de hidróxido de calcio  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  con arcilla [54]. Cabe señalar que los materiales utilizados como consolidantes por el INAH, cumplen los requerimientos establecidos por la Carta de Venecia de 1964, y la Ley Federal sobre monumentos arqueológicos vigente desde 1972. En dichos documentos está establecido que los recubrimientos y materiales utilizados con el fin de restaurar o preservar los sustratos pétreos, no deben modificar su estructura original, así mismo como su aspecto original, como el color [2], [50].



Figura 19. Restauración del Palacio Postal con  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , CDMX [54].

## 2.5 Consolidantes comerciales para la protección de sustrato ornamental.

El problema del deterioro en la piedra, además de ser un factor que afecta al patrimonio arquitectónico, afecta también a todas las demás edificaciones que están constituidas con este

material. La piedra como material ornamental se ha vuelto muy popular en los últimos años, esto por sus propiedades arquitectónicas y sus diversos usos dentro de la industria de la construcción, tales como columnas, resaques en ventanas, esculturas, fuentes, molduras y estatuillas, entre otros muchos elementos más. El factor más importante dentro de la conservación de los materiales pétreos ornamentales como la cantera, es cuidar su estética, ya que el fin de estos elementos es meramente decorativo. En la figura 20, se puede observar un ejemplo de la piedra cantera utilizada en la construcción residencial.



Figura 20. Elementos decorativos en piedra cantera.

Dentro de los recubrimientos más utilizados para la conservación de estos materiales, se pueden englobar por sus propiedades en dos grupos: impregnación con materiales hidrofóbicos, y tratamientos superficiales con recubrimientos poliméricos. Éstos serán descritos en la siguiente sección.

### **2.5.1.-Impregnación con materiales hidrófobos.**

El resultado de esta técnica consta de la impregnación de los materiales, que no es más que introducir partículas en la superficie porosa de un sustrato o un material pétreo. Muchos de los materiales que propician esta característica hidrófoba poseen, además, la propiedad de la hidrofugación, que es la difusión de los vapores y gases a través de la capa repelente al agua que se ha desarrollado. Uno de los grandes beneficios que aporta este método es que muchos de los recubrimientos actuales del mercado pueden desarrollar un ángulo de contacto superhidrofóbico

( $150^{\circ} \leq \theta \leq 180^{\circ}$ ). Los materiales más utilizados de este tipo para la conservación del sustrato pétreo son los siloxanos, silanos, silanoles, nanopartículas de  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ , entre otros más [11].

### **2.5.2.-Tratamientos superficiales con recubrimientos poliméricos.**

Se ha demostrado que la impregnación polimérica puede reducir la degradación del material tratado. El objetivo de estos tratamientos superficiales, está destinado a reducir la velocidad con la que el agua y los contaminantes son transportados al infiltrarse dentro de la piedra. Se ha observado con el uso de estos tratamientos una eficacia de protección insuficiente, una mala resistencia a la intemperie o ambas, condensaciones intersticiales o vapores de agua. Además, estos materiales poliméricos proporcionan repelencia al agua a corto plazo, y son inestables en condiciones fotooxidativas típicas de la exposición al aire libre [55]. Cuando se realizaron los primeros tratamientos poliméricos sobre sustratos pétreos, la teoría y la práctica de la conservación consideraban la reversibilidad de los polímeros como un requisito esencial; sin embargo, con el paso de los años se ha hecho evidente que el comportamiento de los productos sintéticos trae consigo ciertos inconvenientes como el típico amarilleo, la fragilidad y el desprendimiento del recubrimiento mismo [56]. El deterioro de los polímeros en condiciones exteriores puede modificar tanto su composición química como sus propiedades físicas: descomposición química que conduce principalmente a la formación de especies oxidadas, que producen una coloración amarillenta en las superficies tratadas. Por otro lado, los cambios físicos inducen a un endurecimiento y fragilidad de los polímeros que a menudo resultan en fisuras y desprendimientos. Los polímeros más utilizados para la conservación de estos materiales son los productos orgánicos con base en acrílicos y silicona, incluso las mezclas de los dos [57]. Un ejemplo de ello son los copolímeros acrílicos formados por metacrilato de etilo y acrilato de metilo, mejor conocidos por su nombre comercial como Paraloid B-72 y Paraloid B-52 [4].

## **2.6 La durabilidad y los retos de los recubrimientos utilizados para la conservación del sustrato pétreo ornamental y de interés histórico.**

Los productos hidrofóbicos han sido ampliamente utilizados en la industria de la construcción, ya que éstos reducen la absorción de agua por capilaridad, pues recordemos que es una de las propiedades más importantes debido a que ésta es considerada como el factor principal de degradación en los materiales pétreos. De igual manera, algunos de estos recubrimientos hidrofóbicos pueden llegar a tener un mínimo impacto en las propiedades estéticas, del sustrato.

Este factor es de suma importancia, ya que, de acuerdo con los límites y condiciones mínimas de aceptación para ser aplicado en un sustrato pétreo de interés histórico, no debe sobrepasar el límite de  $\Delta E < 5$ , en función de la escala de colorimetría  $CieL^*a^*b^*$  [58].

Está reportado en la bibliografía que los recubrimientos con base Silicio orgánico, o como comúnmente se les conoce “Organosilícicos”, son los que comúnmente cumplen las características antes mencionadas, tales como la respetabilidad de su aspecto original y el desarrollo de una superficie hidrofóbica, que además permite el paso de los vapores y gases, lo que previene la degradación del sustrato. Además de ello, éstos presentan una alta resistencia a la radiación UV, lo que los vuelve los recubrimientos más prometedores para el uso en la conservación del patrimonio arquitectónico, puesto que podrían cumplir los parámetros mínimos de aceptación. Sin embargo, dentro de estos estudios donde se han evaluado los diferentes tipos de recubrimientos, las condiciones atmosféricas y las concentraciones químicas, se denota la falta de información sobre el desempeño de éstos a largo plazo. Es por ello que frecuentemente se denota el uso de las cámaras de intemperismo acelerado por radiación UV, o por carbonatación en estos estudios.

## **2.7.-Estudios comparativos de recubrimientos hidrofóbicos aplicados sobre sustratos de interés histórico.**

Elhaddad, F., y colaboradores [59], llevaron a cabo una investigación durante 3 años donde evaluaron 3 recubrimientos comerciales con base en alcóxidos aplicados en la piedra arenisca utilizada en la construcción del patrimonio romano ubicado en España en la costa de Cádiz. Evaluaron factores como el cambio de apariencia óptica y la hidrofobicidad mediante la medición del ángulo, entre otros factores más. Se apreció un cambio de apariencia óptica ( $\Delta E$ ) notable al aplicar los diferentes recubrimientos sobrepasando el límite permitido para la aplicación del patrimonio arquitectónico  $\Delta E < 5$ , donde el recubrimiento con base en polidimetilsiloxano (PDMS) presentó los valores más altos, seguido del base silanos/siloxanos. Sin embargo, después de 3 años de exposición, se observó una reducción significativa en los valores de  $\Delta E$ , que el autor atribuye a la condensación y el secado de los recubrimientos durante el primer año, debido a que los 3 recubrimientos están vehiculizados mediante solventes. Caso contrario con las mediciones de la hidrofobicidad, donde se reportó la pérdida del efecto hidrofóbico de los recubrimientos con base en alcóxidos, con valores de  $60^\circ$  y  $80^\circ$ , después de los 2 primeros años de exposición, donde dicho

factor se atribuye a la erosión de las superficies tratadas con los diferentes recubrimientos, dado que los fuertes vientos del ambiente costero propician este factor. Lo anterior lo pudieron comprobar al hacer mediciones del peso de los especímenes, confirmando así que la erosión marina, además de producir cristalización sobre la superficie tratada, puede erosionar en 3 años los recubrimientos orgánicos.

Orlowsky, J., y colaboradores [60], evaluaron recubrimientos con base organosilícica (silanos-siloxanos), estudiando factores como la hidrofobicidad, y la absorción por capilaridad de la piedra calcárea Baumberger utilizada en la construcción del patrimonio arquitectónico en la región de Alemania, expuesta en condiciones de intemperismo natural en un periodo de 24 años. Realizaron diferentes tipos de pruebas para medir la eficacia de los productos utilizados, donde se destacó la medición del ángulo de contacto y la absorción de agua por capilaridad. El método de aplicación de los recubrimientos se realizó mediante la inmersión de las muestras por 1 min en los diferentes productos. Como conclusiones preliminares, encontraron que los recubrimientos, en general, no provocaron una desaceleración claramente detectable, lo que atribuyeron a que antes de exponer las muestras al intemperismo natural, éstas ya presentaban una ligera absorción de agua por capilaridad cercana a 500  $\mu\text{m}$ . Además, encontraron que las profundidades de penetración de los agentes hidrófugos son muy bajas, con un máximo de 3mm y, en algunos casos, ni siquiera existe dicha capa uniforme y continua, por lo que se recomienda un proceso de impregnación de las muestras un poco más prolongado. A pesar de las bajas profundidades de penetración de los productos, las muestras presentan una ligera repelencia al agua que disminuye tras una exposición al agua durante 24h, mediante las pruebas de absorción de agua por capilaridad. Se encontró además que después de 24 años de exposición a la intemperie, la función repelente del agua de los agentes responsables de la hidrofobicidad permanece en diferentes zonas del sustrato, lo que el autor atribuye a un inadecuado método de absorción-impregnación de los productos debido a la porosidad del sustrato.

Chatzigrigoriou, A., y colaboradores [61], evaluaron dos tipos de recubrimientos con base en silanos/siloxanos, mezclándolos con nanopartículas de  $\text{SiO}_2$  y  $\text{Ca(OH)}_2$ , para la conservación del mármol histórico de Grecia. Dentro de los factores que evaluaron se encuentra la apariencia óptica mediante el uso de la escala de colorimetría  $\text{CieL}^*a^*b$ , la medición del ángulo de contacto, y la

medición de la absorción de agua por capilaridad. Dentro de los resultados encontrados se observó que los dos tipos de tratamientos, al ser aplicados, desarrollaron una superficie superhidrofóbica con valores por arriba de los  $150^\circ$ . En cuanto a la absorción por capilaridad se refiere, se encontró que los valores más bajos de absorción corresponden al recubrimiento de siloxano/nano  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , dado que las nanopartículas ayudan a saturar los poros del sustrato. En comparación con los demás recubrimientos, la mezcla de siloxanos con nanopartículas disminuye en un 73% la absorción por capilaridad. Para la evaluación de los cambios de colorimetría se utilizó la escala  $\text{CieL}^*a^*b^*$ , y como límite permitido se tomó como valor un  $\Delta E < 5$ . Los mejores valores obtenidos, de igual manera que en el punto anterior, fueron los correspondientes a la mezcla de siloxanos con nanopartículas, puesto que se obtiene un valor por debajo de  $\Delta E = 3.7$ , el cual es invisible al ojo humano. A manera de conclusión, el autor menciona que los silanos y siloxanos son compuestos que ayudan a la conservación de los sustratos, sin embargo si éstos son mezclados con nanopartículas en este caso de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  se logran obtener mejores resultados que por sí solos, lo que atribuye a que el  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  es compatible químicamente con sustratos de origen calcáreo.

Vasilis, S., y colaboradores [62], realizaron un estudio donde evaluaron el impacto del envejecimiento artificial acelerado por radiación UV, sobre tratamientos hidrofóbicos con base en silanos, sobre el material utilizado para la construcción del patrimonio arquitectónico en Dinamarca, (Ladrillo y Mortero). Se efectuaron pruebas como la absorción de agua por capilaridad y la medición del ángulo de contacto. Dentro de los resultados encontrados, se observó que después de 635 ciclos de radiación UV y humedad (1000h), el coeficiente de absorción mantiene su rendimiento de repelencia al agua, tanto en ladrillos y en mortero. Sin embargo, el ángulo de contacto se vio afectado por la radiación UV, generando el efecto perla (estancamiento de la gota), que se atribuyó a la degradación del recubrimiento por la ruptura de los enlaces Si-O entre las moléculas hidrofóbicas y el sustrato.

Pino, F., y colaboradores [63], llevaron a cabo un estudio para la conservación del patrimonio arquitectónico en Berlín, donde se utilizaron recubrimientos con base en nanopartículas de  $\text{SiO}_2$ , y resinas comerciales con base en Siloxanos/Silanos, induciendo las muestras tratadas a ciclos de envejecimiento artificial (1000h) en una cámara de intemperismo (QUV). Se estudió el desempeño, utilizando técnicas como ángulo de contacto, prueba de absorción capilar y

mediciones colorimétricas. Dentro de los resultados, se encontró que después de las 1000h de exposición, tanto las propiedades de colorimetría, sortividad y ángulo de contacto no presentaron variaciones significativas, con el recubrimiento de base SiO<sub>2</sub>. Por otra parte, para los recubrimientos comerciales, se observaron variaciones considerables en lo que respecta a la pérdida del ángulo de contacto y la apariencia óptica, ya que de 162° que se tenían al inicio pasó a 100°. Para los 3 tipos de recubrimientos se mantuvo una resistencia a la penetración del agua (sortividad), y se mantuvo el  $\Delta E < 5$ , aún y después de la exposición artificial. Ésto se atribuyó a que la radiación generada por la QUV durante los ciclos de exposición, no degradó en su totalidad los recubrimientos.

Neri, M., y colaboradores [11]; evaluaron el desempeño de varios recubrimientos hidrofóbicos comerciales con base en resina de siliconas, silicón, siloxanos, y nanopartículas de SiO<sub>2</sub> en la conservación de tejas de arcilla cocida. Se evaluaron factores como la hidrofobicidad, mediante la medición del ángulo de contacto, cambio de apariencia óptica, mediante la escala de colorimetría CieL\*a\*b\*, entre otros factores más. Se expusieron las muestras tratadas a medios agresivos de deterioro, mediante la exposición natural y un medio acelerado UV de radiación. Se encontró al final del estudio que existe un alza en el cambio de colorimetría en todos los recubrimientos. Sin embargo, este cambio deja de ser aceptable, según los estándares, a partir de los 6 meses de exposición al deterioro, siendo los siloxanos el recubrimiento que más cambio presentó, y las nanopartículas el que menos cambio desarrolló. En lo que a hidrofobicidad respecta, se encontró que el efecto hidrofóbico de los recubrimientos con base en silicón y resina de silicona, se perdió después de la exposición a 6 meses al deterioro, caso contrario para los recubrimientos con base en siloxanos y nanopartículas funcionalizadas, donde se mantuvo hasta los 24 meses su efecto hidrofóbico. La degradación de los recubrimientos organosilícicos, se atribuyó a la deposición de partículas hidrofílicas, y demás contaminantes atmosféricos presentes en el medio ambiente.

En la actualidad existe una variedad de productos consolidantes, hidrofóbicos, biocidas, etc., que se encuentran disponibles comercialmente. Sin embargo, con base a lo expuesto anteriormente por diferentes autores, se puede denotar que los productos de origen organosilícico son los más prometedores por las propiedades que logran desarrollar sobre las superficies pétreas, como la hidrofobicidad, la disminución de absorción por capilaridad, entre otras mejoras más. No obstante,

se ha reportado de igual manera que ciertos productos con base en estos ingredientes han alterado la apariencia original del sustrato, cuestión que para los fines de esta investigación es una limitante, puesto que acorde a lo establecido por instancias y acuerdos internacionales, no se debe alterar el aspecto original. Del mismo modo, la duración en el tiempo de estos recubrimientos es un factor de suma importancia, ya que de ésta dependerá la conservación del sustrato. Es por ello que surge la necesidad de evaluar los materiales tratados en ambientes, tanto con un alto nivel de radiación UV, como al intemperismo de la región donde se ubique el inmueble, ya que de esta manera se pueden correlacionar las variables obtenidas y proponer una solución.



**CAPÍTULO 3**  
**PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL**

## **CAPÍTULO III – DESARROLLO EXPERIMENTAL**

En este capítulo se presenta el procedimiento experimental realizado para la elaboración de esta investigación. Este trabajo está dividido en 2 etapas. La primera consta de la obtención de las muestras y la caracterización fisicoquímica de la piedra cantera rosa y los diferentes tipos de recubrimientos, por las siguientes técnicas: Difracción de rayos-X (DRX), Fluorescencia de rayos-X (FRX), espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR), microscopía electrónica de barrido (SEM), microscopía de luz polarizada (petrografía), medición del ángulo de contacto, absorción de agua por capilaridad (sortividad) y medición de la apariencia óptica por la escala de colorimetría CieL\*a\*b. Se realizaron dichas pruebas para establecer los datos iniciales de la cantera y los recubrimientos, los cuales servirán para evaluar el desempeño de los recubrimientos y la piedra al ser llevada a las condiciones de intemperismo.

La segunda etapa corresponde a la aplicación de los recubrimientos y la evaluación del desempeño de éstos, al ser expuestos en condiciones de intemperismo natural y acelerado por irradiancia UV. Se les dará seguimiento por las diferentes técnicas de caracterización tales como: fluorescencia de rayos-X (FRX), espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR), medición del ángulo de contacto, absorción de agua por capilaridad (sortividad), y medición de la apariencia óptica por la escala de colorimetría CieL\*a\*b\*. Estas mediciones se realizaron antes, durante y después de ser expuestos al intemperismo en los ambientes elegidos, para después establecer los cambios que se desarrollaron y comparar los daños causados a los recubrimientos después del periodo de exposición.

### **3.1 Etapa I Obtención de las muestras y caracterización fisicoquímica a la cantera y los recubrimientos.**

#### **3.1.1 Obtención, corte y seccionamiento de la cantera rosa.**

Como se comentó, la piedra es el material base de construcción que se usó en la edificación de los monumentos que comprende el patrimonio arquitectónico. Dentro de esta variedad de rocas utilizadas, destaca el uso de la piedra cantera rosa en México, pues según el catálogo de monumentos históricos de la nación del INAH, cerca del 15% de las edificaciones están constituida de este material [13]. Es por ello que se seleccionó utilizar la piedra cantera rosa proveniente de la Sierra Madre Occidental de San Luis Potosí, la cual viene en una presentación de lajas de

60x40x3cm. Sin embargo, para facilitar las pruebas de evaluación por las técnicas antes mencionadas en el inicio de esta sección, y siguiendo las normativas americanas ASTM y recomendaciones de los artículos encontrados en la bibliografía, se cortó y trabajó la cantera en secciones de 4x4x3cm y 4x4x1.5cm. Se delimitó un área de estudio central de 2.5x2.5cm con una pintura epoxi aplicada en el resto de la superficie del espécimen, como se muestra en la figura 21, para inducir el deterioro en un área específica y de esta manera evitar obtener variaciones considerables en los resultados de las pruebas.

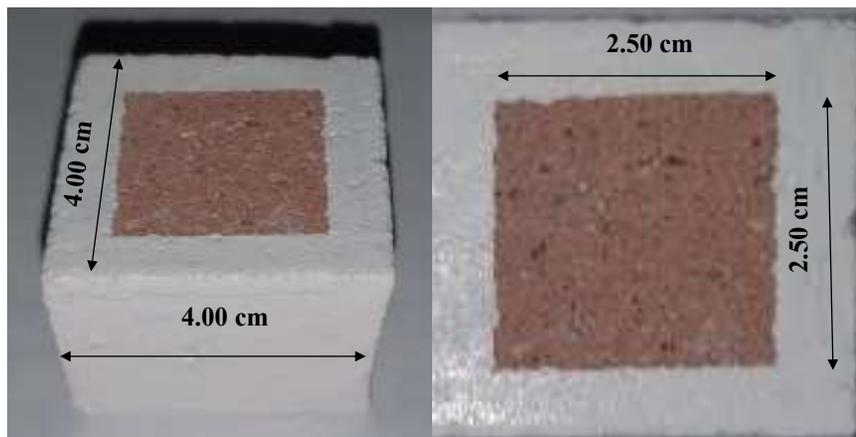


Figura 21. Especímenes de cantera rosa.

### 3.1.2 Aplicación de los productos.

La aplicación de los diferentes tipos de recubrimientos fue llevada a cabo siguiendo los procedimientos establecidos en sus fichas técnicas, donde en los tres tipos de tratamientos las fichas técnicas comparten ciertos parámetros y pasos a seguir. La forma de aplicación puede ser realizada mediante el uso de brochas de poliuretano, o bien en forma de aspersion, mediante el uso de un equipo rociador. En esta investigación se optó por el uso del rociador; ya que, acorde con la bibliografía, se puede obtener una película más homogénea al momento de la aplicación sobre los sustratos pétreos. El equipo utilizado fue un rociador multiuso de la marca HDX, con capacidad de un galón. De acuerdo con las fichas técnicas de los recubrimientos utilizados, se destacan los siguientes pasos a seguir:

1. Preparar la superficie que recibirá el tratamiento, dado que el sustrato debe estar limpio completamente, libre de cualquier tipo de suciedad, polvos, libre de pinturas y

recubrimientos anteriores, aceites, barnices, eflorescencias, y cualquier tipo de residuos. Ya que, de lo contrario, está establecido que se debe realizar una limpieza con el uso de detergentes, o con el uso de agua a presión o limpieza con vapor [28].

2. Previo a la limpieza, se deben tratar las superficies con un cepillo de cerdas duras, para posteriormente recibir el método de limpieza elegido, (antes mencionados) [17].
3. La aplicación se llevó a cabo mediante el rociado con un aspersor multiusos, ya que esto permitirá obtener una película homogénea. En número de capas que se le dio a cada espécimen fue de dos, siguiendo las recomendaciones de las fichas técnicas, para materiales porosos, como la piedra cantera.
4. Acorde con lo establecido en las fichas técnicas, se debe respetar un intervalo de tiempo entre cada capa, de 1 hora, o bien, si previo a los 60 min. después de la primera aplicación, presenta una absorción del recubrimiento, se puede aplicar la segunda capa [15].

### 3.1.3 Productos comerciales utilizados.

Dentro de la experimentación de la piedra cantera expuesta a 12 meses de intemperismo natural, se utilizaron 4 muestras para cada prueba; Sortividad, Ángulo de contacto, FTIR y Colorimetría. Dado que éstas fueron las técnicas elegidas para evaluar el desempeño de los recubrimientos al deterioro. De igual manera, para la exposición al intemperismo acelerado en la cámara de radiación ultra violeta, se utilizaron 4 muestras por prueba. En la tabla 3, se explica y describen las características de cada recubrimiento.

Tabla 3. Tipos de recubrimientos utilizados.

Recubrimiento	Descripción
<b>A</b>	<b>Agua cal, OXICAL®:</b> Disolución con baja concentración de cal de alta pureza (92%-96% CaO), ayuda a la cohesión de los materiales pétreos y como fungicida natural
<b>B</b>	<b>Mapei Ultra Care Penetrating®:</b> Sellador de poro penetrante a base de agua, protege contra el agua, con una concentración química de 1g/L del ingrediente activo (siliconato).
<b>C</b>	<b>Mapei Ultra Care Plus®:</b> sellador de poros de alta calidad base agua con aspecto natural proporciona máxima protección contra el agua hasta por 15 años, con una concentración química de 45g/L del ingrediente activo (Siloxanos).

### 3.1.4 Caracterización fisicoquímica de la cantera rosa con y sin recubrimientos.

- **Microscopía electrónica de barrido (SEM).**

La identificación microestructural de la cantera rosa y los recubrimientos, se realizó por medio de la técnica de microscopía electrónica de barrido, con un equipo JSM-6490LV, y con un voltaje de aceleración de 10.0kV. Se evaluaron 3 muestras sin recubrir, así como 3 muestras para cada uno de los recubrimientos. Las imágenes obtenidas aportaron información sobre la morfología en general de la superficie del sustrato, identificación de fases presentes, y gracias a los EDS y mapeos puntuales se pudo obtener la composición química de la zona deseada a evaluar. Previo a realizar el análisis, las muestras se recubrieron con un tratamiento de oro-paladio, para facilitar la obtención de las imágenes.

- **Microscopía de luz polarizada, petrografía.**

El análisis petrográfico de la piedra cantera rosa, se llevó a cabo con un equipo Leica DM, en los laboratorios de posgrado de la Facultad de Ciencias de la Tierra (FCT), para la determinación de las propiedades ópticas, identificación de los minerales presentes y la clasificación de las rocas. Se utilizó el procedimiento estándar de la FCT, para la elaboración de láminas delgadas, que consiste en el corte de la muestra en forma de cubos en dimensiones de 4.5x2.6cm, para un posterior pulido de la cara que será adherida al portaobjetos, con el fin de eliminar las marcas del corte. Posteriormente, se desbasta el excedente de muestra para ser pulida con polvos abrasivos hasta cumplir el requerimiento del equipo de láminas menores que 30 $\mu$ m. Este procedimiento se realizó en 3 muestras de piedra cantera.

- **Difracción de rayos-X (DRX) en la piedra cantera.**

Para la caracterización por medio de la difracción de rayos-X, se realizó mediante un equipo Expert multipurpose diffractometer, Malvern PANalytical. Las condiciones utilizadas fueron; un intervalo  $2\theta$  de 5°-90°, y un tamaño de paso de 0.02°/s, con el propósito de identificar las fases típicas de una toba riolítica (piedra cantera), y de esa manera confirmar que se tiene una piedra de origen volcánico. El análisis se realizó únicamente para la piedra cantera en forma de polvo que pasa la malla no. 200.

- **Fluorescencia de rayos-X (FRX) en la piedra cantera.**

Se utilizó el equipo Epsilon 3-XL PANalytical, para la técnica de fluorescencia de rayos-X, con la finalidad de determinar la composición química de la piedra cantera rosa. Para dicho análisis se tuvo que llevar a molienda 3 muestras representativas de piedra, hasta poder cumplir los requisitos de tamaño de partícula deseados de  $74\mu\text{m}$ , para posteriormente realizar la pastilla con 10g del material, que se llevará al análisis. Se realizó este procedimiento para 3 muestras de piedra cantera, para posteriormente promediar los resultados obtenidos.

- **Total Alkali Silica.**

Con base en los resultados obtenidos de la fluorescencia de rayos X (FRX), y después de la comprobación que el sustrato se trata de una roca volcánica de origen ígneo, se pudo hacer uso del gráfico TAS. El cual tiene como fin clasificar la roca con base en su composición química elemental (véanse especificaciones en el punto 1.4).

- **Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier, en la piedra cantera y en los diferentes tipos de productos comerciales.**

Se determinaron los grupos funcionales presentes en la superficie de la piedra cantera rosa, y los grupos funcionales en los diferentes tipos de productos, para confirmar la presencia de los grupos responsables de propiciar el efecto de la hidrofobicidad. La evaluación se realizó con un equipo Thermo Electron Nicolet 380, con un intervalo de frecuencia de  $400$  a  $4000\text{cm}^{-1}$ . El análisis de la cantera se realizó en forma de polvos con un tamaño de partícula de  $74\mu\text{m}$ , y en una concentración de 1g. Para dicho análisis se utilizaron 3 muestras de piedra cantera. Por otra parte, para los productos, se llevó a cabo en forma de líquido, para lo cual fue necesario 1 ml de cada uno. Se analizaron de igual manera 3 muestras de cada producto.

- **Medición de la hidrofobicidad mediante el ángulo de contacto en la piedra cantera.**

Para la evaluación de la hidrofobicidad en las superficies de la piedra cantera rosa, se usó un sistema de análisis de gota consistente con un equipo Expert Kruss D5425, y agua destilada, siguiendo el procedimiento y requerimientos de la norma **ASTM-D-7334-08** [64], para la medición del ángulo de contacto. Las muestras fueron evaluadas en una temperatura promedio de  $23^{\circ}\text{C}$  con una humedad relativa (HR) de 50% y un volumen de gota de  $5\mu\text{L}$ . Se realizaron 3

mediciones sobre la superficie de la cantera, en 4 muestras representativas de cada recubrimiento, antes y después de haber aplicado los diferentes tipos de recubrimientos. Para la obtención de los resultados del ángulo de contacto, se tomó el promedio de las 3 mediciones en las cuatro muestras, para cada uno de los diferentes escenarios de intemperismo elegidos.

- **Absorción de agua por capilaridad (Sortividad), en la piedra cantera.**

La evaluación de absorción de agua por capilaridad se realizó de acuerdo con el procedimiento descrito en la normativa **ASTM-C-1585** [65]. Las caras laterales de las muestras de cantera rosa fueron selladas con una pintura epóxica impermeabilizante, dejando libre únicamente las caras superiores e inferiores, con un tamaño promedio de 40mm. Previo a la realización del análisis, las muestras fueron colocadas en una cámara ambiental a 50°C una HR=80% durante 72 horas. Posteriormente para alcanzar un peso constante de las muestras se tuvieron que resguardar en bolsa hermética durante 15 días antes de comenzar la evaluación. Esta evaluación se realizó en el sustrato antes de la aplicación de los recubrimientos, para determinar la absorción inicial de la piedra cantera. De igual manera, se realizó después de la aplicación de los recubrimientos, para establecer los valores iniciales de absorción después de haber sido tratados. Las muestras después de haber sido tratadas fueron inducidas a dos tipos de deterioro: natural y acelerado por radiación UV. Durante la inducción a los ambientes de deterioro elegidos, las muestras fueron evaluadas, como sigue: para el intemperismo acelerado a una edad de 500, 1000, y 1500 horas de exposición a la radiación UV, y para el intemperismo natural, a 3, 6, 6 y 12 meses. Para la evaluación al intemperismo acelerado, fue necesario realizar cortes para obtener secciones más delgadas de las muestras de cantera (4x4x1.5cm), ya que el equipo, tiene un espacio de exposición limitado. Sin embargo, esto no afectó las mediciones, dado que se obtuvieron tasas de absorción similares en las muestras antes de ser tratadas con los recubrimientos.

- **Apariencia óptica por escala de colorimetría CieL\*a\*b.**

Se ha manifestado durante este escrito, que el factor de la apariencia óptica es de suma importancia, ya que acorde con los límites establecidos por las instancias internacionales, no debe sobrepasar cierto rango. Es por ello que para evaluar el cambio o la diferencia de color total ( $\Delta E$ ), se determinó utilizando el equipo DataColorCheck, siguiendo los procedimientos establecidos en la normativa **ASTM-D-2244-02** [66]. Se utilizó la escala de colorimetría CieL\*a\*b\*, donde las diferencias de

luminosidad ( $L^*$ ), pureza ( $a^*$ ) y tono ( $b^*$ ), son representadas por coordenadas en un espacio de color tridimensional. Las mediciones de colorimetría fueron realizadas, de igual manera, en el punto. La diferencia de color total fue determinada por la eq.1:

$$\Delta E^* = \sqrt{\Delta L^2 + \Delta a^2 + \Delta b^2}. \quad (1)$$

Donde:

$\Delta L^*$  = diferencia en luz y oscuridad (+ = más luminoso, - = más oscuro)

$\Delta a^*$  = diferencia en rojo y verde (+ = más rojo, - = más verde)

$\Delta b^*$  = diferencia en amarillo y azul (+ = más amarillo, - = más azul)

$L^*$ ,  $a^*$  y  $b^*$  son las coordenadas estándares de la escala CIEL\*a\*b\* color space 1976.

De igual manera que para los puntos anteriores, las muestras tratadas fueron expuestas a 2 tipos de ambientes de intemperismo (natural y acelerado por radiación UV). Donde para el intemperismo natural se tomaron 4 muestras representativas de cada tipo de recubrimiento resultando un total de 12 muestras. Para el intemperismo acelerado se utilizó el mismo formato de 4 muestras por tipo de recubrimiento, dando un total de 12 muestras.

### 3.2 Etapa II. Inducción al intemperismo y evaluación.

Como se ha expuesto en la sección de antecedentes y generalidades, los recubrimientos que se han utilizado para la conservación del sustrato pétreo ornamental y de patrimonio arquitectónico, están sujetos a modificar su estructura fisicoquímica original por una degradación de diferentes factores extrínsecos. Dentro de estos factores extrínsecos se denota la degradación por irradiancia UV, y por la alta presencia de humedad en conjunto de contaminantes atmosféricos. Es por ello que con base en las recomendaciones de diferentes autores que han realizado estudios comparativos, se hace uso de 2 de los ambientes de intemperismo más utilizados en estas evaluaciones. Siendo el primero el intemperismo natural, y el segundo una exposición acelerada a irradiancia UV. En esta sección se describen a detalle las variables, las condiciones, las normativas y los usos de los ambientes de intemperismo elegidos para propiciar la degradación de los recubrimientos aplicados en la cantera tratada.

- **Intemperismo natural**

El clima de la ciudad de Monterrey N.L., está catalogado como un tipo semiárido cálido. Un clima con las estaciones bien delimitadas y condiciones bastante extremas, puesto que en verano la temperatura puede alcanzar hasta los 40°C y por el invierno suele ser de igual manera bastante frío, por debajo de los 0°. Monterrey recibe muy pocas precipitaciones a lo largo del año, con alrededor de 600mm anuales, lo que se traduce en 60 días de lluvias en promedio con un índice de 0.1mm de lluvia. Estas precipitaciones están concentradas en los meses de mayo-octubre. Aunado a esto, la zona metropolitana suele ser regularmente seca, con una humedad relativa media situada en 65%. Los momentos de más humedad del año están concentrados en el mes de septiembre-octubre llegando a un 70% de HR [67]. Además de esto, la ciudad de Monterrey está catalogada por la OMS como una de las ciudades más contaminadas de América Latina, puesto que, las partículas PM10 presentes en el aire rebasan continuamente los límites establecidos [68].

Las muestras de cantera tratadas con los diferentes tipos de recubrimientos fueron expuestas a este ambiente urbano industrial. La exposición comenzó el día 23 de septiembre de 2022, y fue llevada a cabo acorde con las especificaciones de la normativa **ASTM-D-1435-99** [18]. Dichas muestras fueron colocadas en un rack de exposición de aluminio protegido con pintura epóxica, ya que de esta manera queda protegido del intemperismo. Se posicionaron las muestras de cantera en un ángulo de 45°, y apuntando en dirección al sur, para aprovechar la mayor cantidad de irradiancia solar. En la figura 22, se aprecia la disposición de las muestras en el rack. En total se expusieron 48 muestras, que corresponden a 4 grupos de 12 muestras cada uno.



Figura 22. Muestras de cantera en exposición natural.

- **Intemperismo Acelerado.**

La evaluación de la durabilidad de los recubrimientos es un tema de suma importancia, ya que de ella depende la conservación del sustrato. En repetidas ocasiones los productos comerciales disponibles en el mercado carecen de esta información, es por ello que ha surgido la necesidad de evaluaciones que simulen el comportamiento a largo plazo de dichos recubrimientos. Una forma de responder a esta necesidad es la utilización de las cámaras de intemperismo acelerado por radiación UV, ya que ésta en conjunto con el agua, son considerados como los principales agentes de deterioro para los recubrimientos. En este estudio se realizó la evaluación de la durabilidad por medio de una cámara de envejecimiento acelerado de radiación UV, de la marca Accelerated Weathering Tester, modelo Q-Lab (véase figura 23). La cámara QUV, es un equipo que hace posible la exposición de la piedra cantera a ciclos de luz ultravioleta alternando con ciclos de humedad. Los ciclos de irradiancia se establecieron conforme a lo establecido por la norma **ASTM-G-151** [19], con la simulación de la luz ultravioleta por las lámparas UV340, que es similar e incluso mayor que la irradiancia natural producida por la luz solar. La duración de estos ciclos fue establecida en periodos de 8 y 4 horas continuas, siendo el primero el ciclo seco, donde se expusieron las muestras a  $1.55 \text{ W/m}^2$ , durante 8 horas y una temperatura de  $60^\circ\text{C}$ . Al término de éste, se inició el segundo ciclo (ciclo húmedo), por medio de la condensación constante de agua desionizada a  $50^\circ\text{C}$  y sin irradiancia UV.



Figura 23. Muestras de cantera en exposición acelerada.

Para la exposición de las muestras en la cámara de intemperismo acelerado Q-UV, se llevaron a cabo en ciclos de 500, 1000 y 1500 horas.



# **CAPÍTULO 4**

## **RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

#### **4. CAPITULO IV – RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

El presente capítulo está dividido en 3 fases. La primera fase corresponde a los resultados obtenidos de la caracterización inicial del sustrato y los recubrimientos utilizados para protegerlo. Se determinó la morfología en general mediante el uso de la microscopía electrónica de barrido y de luz polarizada, la composición química del sustrato; y además de los coeficientes de absorción de agua por capilaridad, la escala de colorimetría, la superficie específica, la determinación de los grupos funcionales presentes en los recubrimientos y en el sustrato, la medición del ángulo de contacto antes, durante y después de la aplicación de los tratamientos. La segunda fase corresponde a la exposición de las muestras de cantera tratadas con los diferentes tipos de recubrimientos al deterioro acelerado mediante el uso de una cámara de intemperismo acelerado, y a la evaluación del desempeño de dichos recubrimientos, por las técnicas especificadas en el capítulo 3. Finalmente, la tercera fase corresponde a la exposición de las muestras al intemperismo natural, donde de igual manera se evaluó el desempeño de los recubrimientos por las mismas técnicas antes descritas. Al final del presente capítulo se hace el análisis y la discusión de los resultados obtenidos en los recubrimientos.

##### **4.1 Fase 1. Caracterización inicial fisicoquímica a la piedra cantera y a los recubrimientos.**

En esta sección se presentan los resultados que fueron obtenidos de la primera etapa experimental en la presente investigación, la cual consta de la caracterización fisicoquímica de la piedra cantera y de los 3 recubrimientos superficiales utilizados.

###### **4.1.1 Piedra cantera.**

- **Microscopía petrográfica (Luz polarizada).**

Se utilizó el microscopio de luz polarizada, (microscopio petrográfico) con el fin de elucidar tanto la estructura porfídica de la piedra cantera, así como confirmar la presencia de ciertos minerales como fenocristales de cuarzo, sanidina, plagioclasas y biotita, todos ellos contenidos dentro de una matriz microcristalina o vítrea. En la figura 24 se puede observar una lámina delgada de cantera rosa de 30 $\mu$ m obtenida mediante el procedimiento estándar de la Facultad de Ciencias de la Tierra (FCT).



Figura 24. Lámina 30 $\mu$ m obtenida de la cantera rosa.

Mediante el uso de los nicoles cruzados (polarizadores) del equipo fue posible observar, a una magnificación de PX 40, la presencia de feldespatos, así como de su patrón de fracturamiento o clivaje, como normalmente se le conoce, que se presenta de manera regular [69]. Dicho fenómeno se evidencia en la figura 25 (a). Cabe destacar que estos feldespatos, además de otros minerales como los cristales de cuarzo, son típicos de una riolita de origen volcánico, acorde con lo estipulado por uno de los libros de rocas ígneas más conocidos de R.W. Le Maitre [28].

En el recuadro indicado (b) de la figura 25 se observa el brillo blanco característico de los cristales de cuarzo. Este fenómeno se presenta cuando la luz vibra en direcciones diferentes a las de los polarizadores, siendo así que al girar la platina se presenta la condición que el mineral no deja pasar la luz, y a este fenómeno se le conoce como extinción [69]. En la figura 26 se puede apreciar, además, la presencia de pirita ( $\text{FeS}_2$ ), donde es posible constatar su halo de oxidación y su apariencia opaca al inducir la luz del microscopio a través de él.

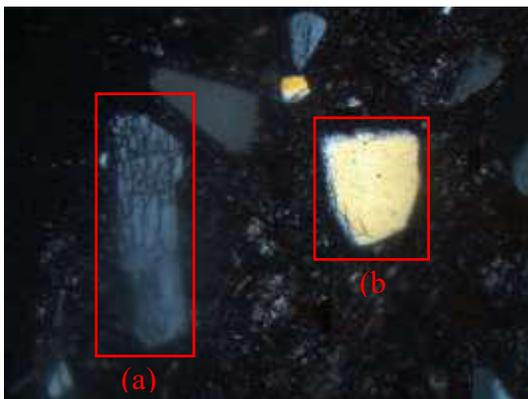


Figura 26. Clivaje en feldespato [69].



Figura 25. Halo de oxidación.

- **Microscopía electrónica de barrido (SEM).**

La morfología de la piedra cantera fue analizada de igual manera antes de la aplicación de los diferentes productos comerciales, con la finalidad de comprobar la morfología típica de una toba riolítica (cantera). Ciertos autores han especificado que esta piedra posee una composición rica en Sílice, en forma de cristales de cuarzo, además de una textura porfídica (cristales de diferentes tamaños contenidos dentro de una matriz vítrea [70]). En la figura 27 se puede observar la presencia de cristales de diferentes tamaños, lo que comprueba que, en efecto, la piedra cantera posee una textura porfídica. En las figuras 28 y 29 se presentan los resultados del análisis elemental EDS del SEM, realizado sobre los cristales, comprobando que la superficie posee una composición rica en Sílice.

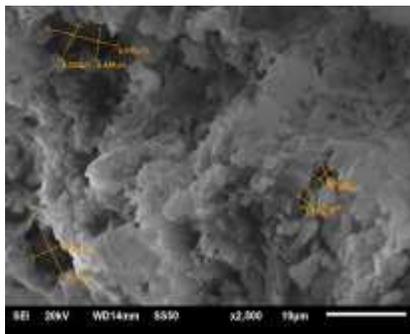


Figura 29. Textura porfídica cantera.



Figura 27. EDS cantera.

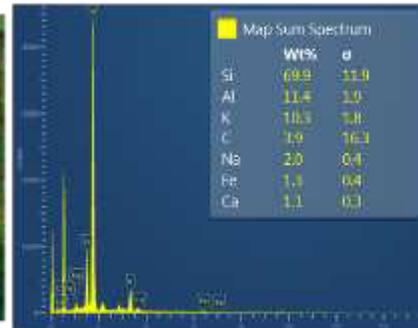


Figura 28. Resultados EDS cantera.

- **Difracción de rayos-X en la piedra cantera.**

En la figura 30, se muestra el espectro de difracción de rayos-X de la piedra cantera, previamente pulverizada hasta pasar la malla 200.

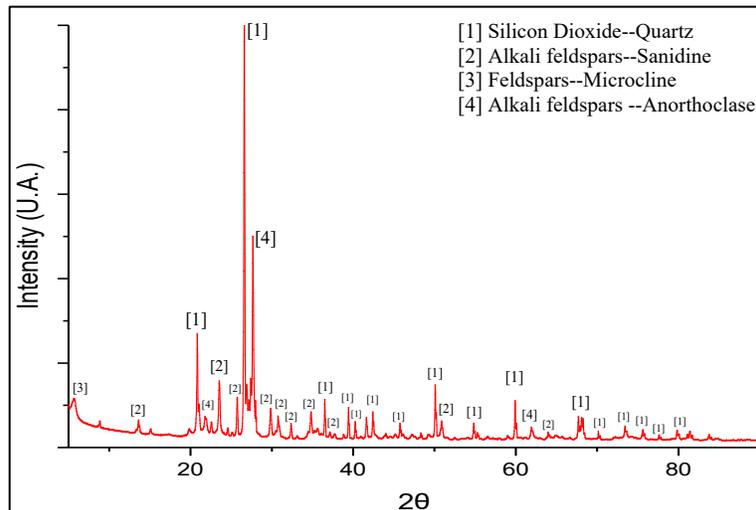


Figura 30. Difractograma de piedra cantera.

Se puede observar una alta presencia de SiO<sub>2</sub> y, de acuerdo con las fichas cristalográficas mineralógicas del equipo de DRX, indican una alta presencia de cuarzo, feldespatos alcalinos (sanidina, anortoclasa), y microclina. Estos resultados concuerdan con lo estipulado en el manual del Servicio Geológico Mexicano, relacionado con la piedra cantera (toba riolítica) [6].

- **Fluorescencia de rayos-X**

De igual manera que para la difracción de rayos-X, se llevaron a molienda 3 especímenes diferentes de piedra cantera rosa para posteriormente analizarlos mediante FRX y de esta manera determinar la composición química de la cantera. En la tabla 4 se muestran los resultados después de la pérdida por ignición, donde se denota un alto contenido de SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, y K<sub>2</sub>O, lo cual concuerda con lo obtenido por la Difracción de rayos-X, puesto que la composición del cuarzo, microclina y feldespatos alcalinos, corresponde con dicha composición.

Tabla 4. FRX piedra cantera.

Compuesto	Na <sub>2</sub> O	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> O	CaO	TiO <sub>2</sub>	MnO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Rb <sub>2</sub> O	ZrO <sub>2</sub>	LOI
Unidad Concentrada	1.438%	0.231%	15.053%	72.485%	6.694%	0.597%	0.117%	200.1 ppm	1.718%	0.461%	0.223%	1.476%

Mediante los resultados obtenidos por FRX es posible clasificar a la roca en estudio, según los estándares de clasificación Total Alkali Silica (TAS), la cual es un método que permite clasificar una roca volcánica en relación entre el contenido de minerales alcalinos (Na<sub>2</sub>O y K<sub>2</sub>O), y el contenido de silicatos (SiO<sub>2</sub>) [28].

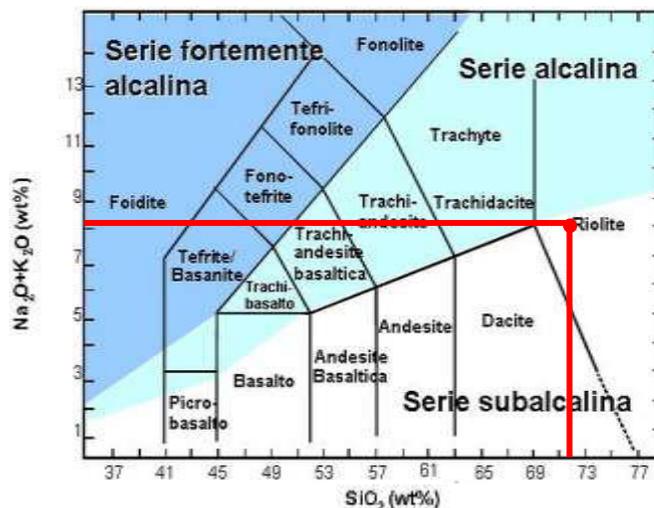


Figura 31. Diagrama TAS cantera rosa

En la figura 31 se graficaron los resultados obtenidos del polvo de cantera rosa pulverizada y se confirma mediante el gráfico del TAS que se trata de una ignimbrita de composición riolítica, de origen volcánico, lo que además concuerda con la carta geológica minera del SGM [71].

- **Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR).**

En la figura 32 se presenta el espectro de FTIR obtenido de la piedra cantera rosa, en el cual se identifican señales correspondientes a las vibraciones de estiramientos de ciertos minerales como la hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), en  $580\text{cm}^{-1}$ , cuarzo ( $\text{SiO}_2$ ) en  $775.38$ ,  $1001$ - $1002\text{ cm}^{-1}$ , aluminosilicatos ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$ ) en  $1637\text{cm}^{-1}$ , e incluso se denota la presencia de un enlace O-H característico del  $\text{H}_2\text{O}$ , lo que indica que el espécimen de cantera analizado poseía algo de humedad al momento de su análisis [72]. En la Tabla 5 se exponen detalladamente las bandas de absorción y la asignación de su enlace.

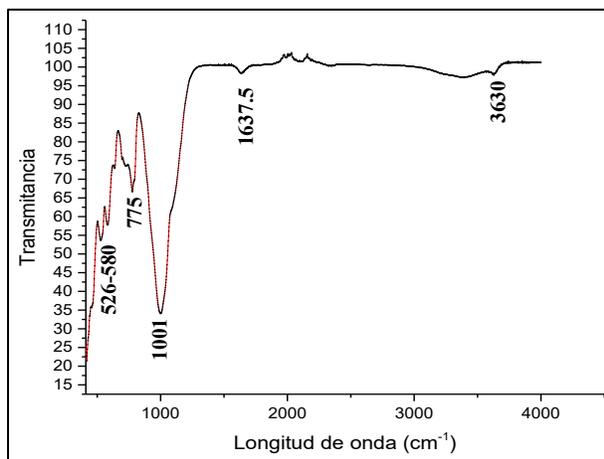


Figura 32. FTIR cantera rosa.

Tabla 5. Asignación de bandas cantera.

Banda máxima ( $\text{cm}^{-1}$ )	Asignación tentativa
580	Hematita
526.56	Si-O
775.38	Cuarzo
1001-1002	Cuarzo
3630	Aluminosilicato
1637.5	O-H

- **Apariencia óptica según estándares colorimétricos ( $\text{CieL}^*\text{a}^*\text{b}$ ).**

Las mediciones de colorimetría fueron utilizadas para evaluar las modificaciones estéticas a las que está sujeta la cantera rosa al aplicarle los diferentes productos y al inducir las muestras tratadas a los ambientes de intemperismo elegidos. En la tabla 6 se pueden observar los datos obtenidos (por el equipo Data Color Check) de luminosidad ( $L^*$ ), tono ( $a^*$ ), y pureza ( $b^*$ ). Se realizaron 3 mediciones sobre la superficie de 3 especímenes diferentes de cantera sin ningún recubrimiento, para de esta manera obtener un promedio de dichas muestras y utilizar estos datos como la

referencia original con la que se compararán las mediciones posteriores.

Tabla 6. Coordenadas de color original cantera rosa.

	M1	M2	M3	Promedio
<b>L*</b>	67.82	69.75	70.33	<b>69.3</b>
<b>a*</b>	9.85	9.6	8.94	<b>9.46</b>
<b>b*</b>	9.22	8.71	7.39	<b>8.44</b>

- **Medición de la hidrofobicidad.**

Los resultados de las mediciones del ángulo de contacto en la piedra cantera, sin ningún recubrimiento, se muestran en la figura 33. El procedimiento fue realizado basándose en la normativa **ASTM-D-7334-08** [64], donde se depositó una gota de 5 $\mu$ L en el centro, esquina inferior y esquina superior de cada espécimen, resultando en 3 mediciones en total por cada muestra. En total se evaluaron 3 especímenes de cantera (M1, M2, M3), y se promediaron las 3 mediciones que se realizaron sobre cada uno.

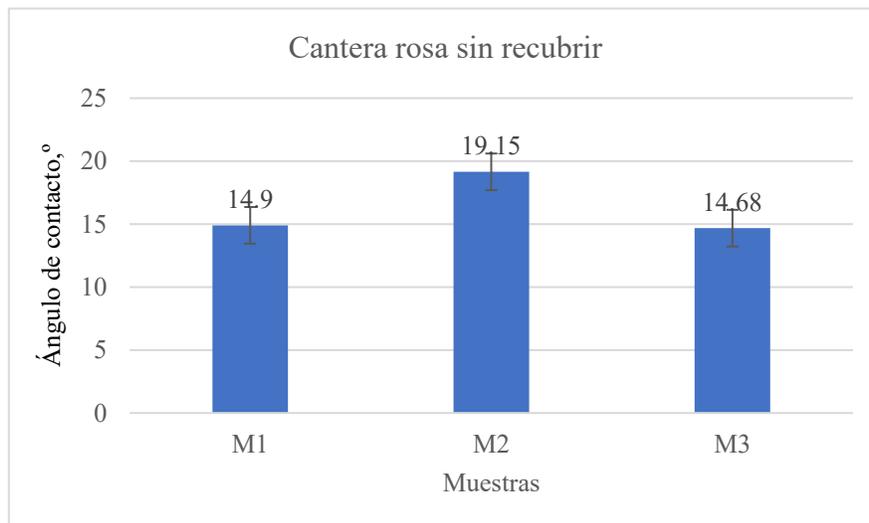


Figura 33. Medición de la hidrofobicidad en cantera rosa.

Se puede denotar que en los gráficos contenidos en la figura 33, las mediciones de la hidrofobicidad realizadas sobre la piedra cantera poseen un valor muy por debajo de los 90°, lo que nos indica que la piedra cantera sin ningún tipo de producto aplicado posee una superficie hidrofílica. Estas mediciones tan bajas de la hidrofobicidad tienen una estrecha relación con las

propiedades intrínsecas de la piedra, como: la porosidad, la superficie específica y el coeficiente de absorción, entre otras más. Es por ello que diferentes autores han establecido que, entre mayor sea la absorción del agua por capilaridad en la piedra, mayor será el deterioro que se presentará [63]. Por lo tanto, uno de los objetivos principales de este estudio es preservar el sustrato al aumentar el ángulo de contacto de la cantera que representa a uno de los materiales más utilizados en México para la edificación del patrimonio arquitectónico [13].

- **Absorción de agua por capilaridad (sortividad)**

La tasa de absorción de agua en la piedra cantera rosa fue determinada mediante el ensaye de sortividad descrito en la ASTM-C-1585-04 [65], donde se expusieron 4 especímenes de cantera en una cámara ambiental a 50°C y una HR de 80% durante tres días, para posteriormente preservarlos durante 15 días en un recipiente hermético, para que de esta manera alcancen un peso constante e iniciar la prueba. Pasados los 15 días se procedió a evaluar el coeficiente de absorción inicial y secundario de la piedra cantera rosa.

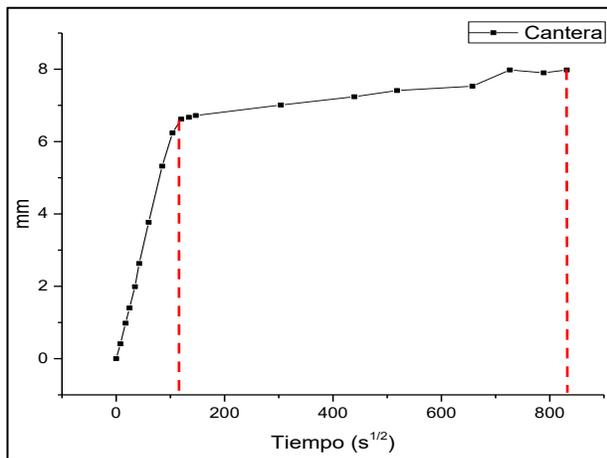


Figura 34. Coeficiente de absorción cantera rosa.

Tabla 7. Absorción de agua por capilaridad.

Absorción inicial (mm/s <sup>1/2</sup> )	Absorción secundaria (mm/s <sup>1/2</sup> )
0.0600	0.0019

En los resultados de la figura 34 y tabla 7, se observa el aumento acelerado en función del tiempo del peso de la muestra de cantera sin ningún recubrimiento. Con base en las ecuaciones estipuladas en la misma normativa se determinó la absorción inicial, dando un valor de 0.06mm/s<sup>1/2</sup> y una absorción secundaria de 0.0019 mm/s<sup>1/2</sup>. Estos resultados son considerablemente altos si se comparan con el valor de sortividad en muestras de concreto, ya que dichos valores rondan en

promedio a  $0.04 \text{ mm/s}^{1/2}$  [73]. Una alta absorción inicial puede traer consigo ciertos beneficios, tales como una rápida absorción de los productos al ser aplicados sobre el sustrato. Sin embargo, también puede tener ciertas desventajas si la rápida absorción persiste después de la aplicación de los recubrimientos, y al estar expuestas al intemperismo, las muestras se verán afectadas en un corto periodo de tiempo.

#### **4.1.2 Evaluación de los recubrimientos aplicados.**

- **Microscopía electrónica de barrido SEM**

La identificación microestructural de los productos aplicados sobre el sustrato de piedra cantera, se realizó de igual manera por medio de la técnica de microscopía electrónica de barrido (SEM). Dicha técnica permitió analizar la morfología desarrollada sobre el sustrato, confirmar la presencia de los compuestos típicos de cada recubrimiento mediante análisis elementales EDS (mapeos). Sólo para el recubrimiento inorgánico con base  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  fue posible observar y estimar el tamaño de las moléculas conglomeradas. Debido a que está reportado en la bibliografía que el tamaño molecular de los ingredientes contenidos en los recubrimientos organosilísicos se encuentran en la escala de  $\text{Å}$ , no es factible utilizar el SEM para analizar dicho parámetro. Sin embargo, gracias al análisis elemental EDS y a la técnica FTIR se confirmó la presencia de los ingredientes antes mencionados sobre la superficie de la piedra cantera.

En la figura 35, correspondiente al recubrimiento A con base inorgánica, se denota una aglomeración de las partículas del ingrediente activo sobre la superficie de la piedra cantera. En la figura 36 se observa el resultado del análisis puntual elemental EDS realizado sobre una de las partículas anteriormente mencionadas, donde gracias a los resultados, se comprobó la alta presencia de Ca, C, y O. Estas partículas cuentan con un tamaño máximo de  $9.89 \text{ }\mu\text{m}$ .

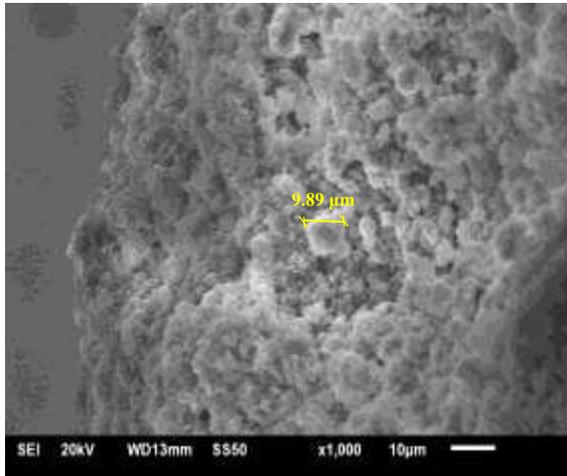


Figura 36. SEM en recubrimiento A.

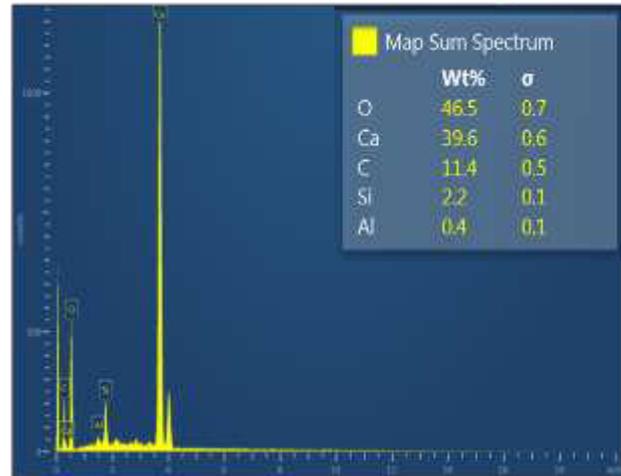


Figura 35. Mapeo puntual recubrimiento A.

Dado que el tamaño molecular de los ingredientes de origen organosilícico se encuentran en una escala mucho menor que la observable por el SEM, se utilizó el EDS del equipo para comprobar la presencia de estos compuestos atribuidos a los elementos Si y O presentes en los silanos, siloxanos, siliconatos, etc. Esto, además, se confirmó mediante las mediciones de FTIR. En la figura 38 se observan los resultados obtenidos del mapeo realizado al recubrimiento B con base silanos de la figura 37 y la figura 40 corresponde a los resultados del mapeo del recubrimiento C, con base siloxanos en la figura 39.

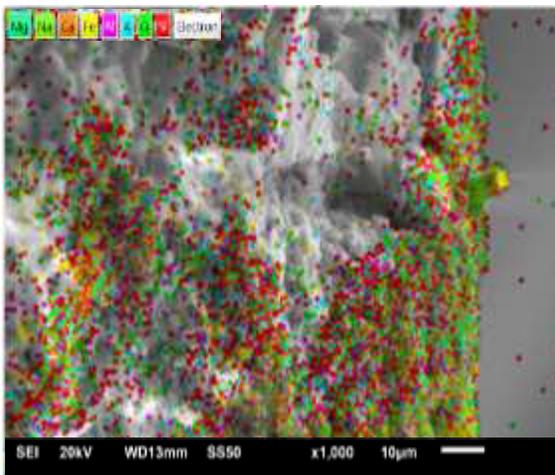


Figura 38. EDS cantera con recubrimiento B.

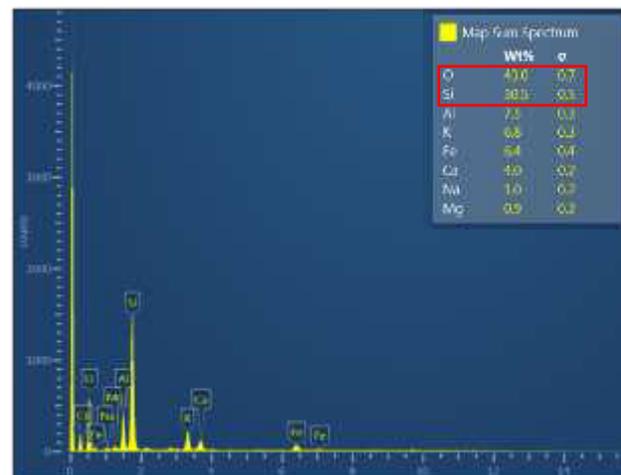


Figura 37. Resultados EDS cantera con recubrimiento B.

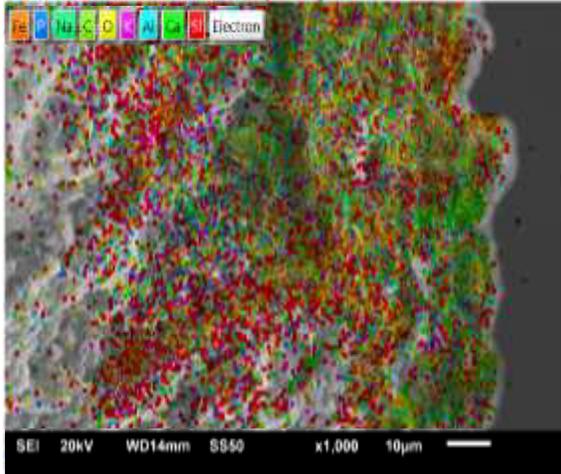


Figura 39. Cantera con recubrimiento C.

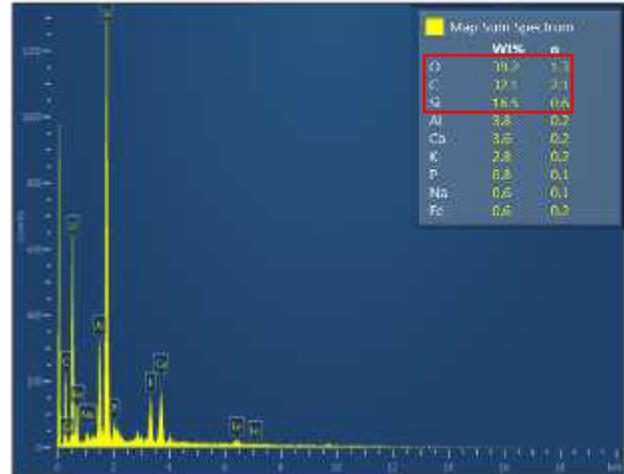


Figura 40. EDS Resultados cantera recubrimiento C.

- **FTIR Productos comerciales.**

Los tratamientos comerciales fueron caracterizados por medio de FTIR, tal y como se muestra en la figura 41. Se pueden identificar en los espectros los picos característicos de los compuestos organosilícicos, graficados en las líneas B y C que están ubicados en las intensidades de 989, 1263, 1085 y 1230 $\text{cm}^{-1}$ , correspondientes a enlaces Si-OH, Si-O-CH<sub>3</sub>, Si-O, Si-O-Si, respectivamente. Además, se denota la aparición de enlaces O-H en las intensidades 1630 y 3300  $\text{cm}^{-1}$ , que se le atribuye al agua utilizada como solvente en los productos comerciales, dado que estas intensidades están presentes en los tres productos A, B y C.

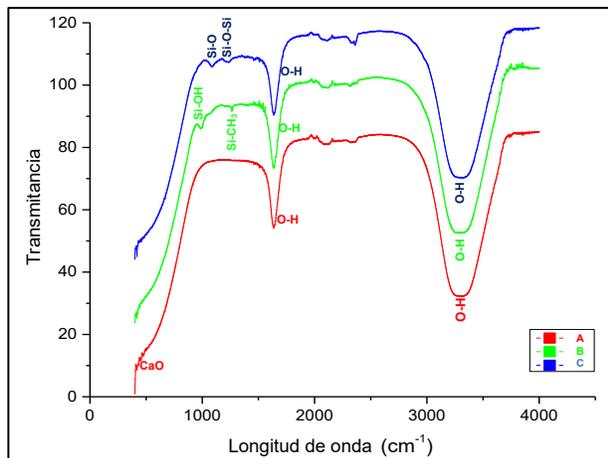


Figura 39. FTIR en recubrimientos comerciales.

Tabla 7. Asignación de bandas de los recubrimientos.

Productos	Banda máxima (cm <sup>-1</sup> )	Asignación tentativa
A	418,450,470	CaO
	1630, 3300	O-H
B	989	Si-OH
	1263	Si-O-CH <sub>3</sub>
C	1085	Si-O
	1230	Si-O-Si

- **Apariencia óptica según estándares colorimétricos CieL\*a\*b\***

En la figura 42 se puede observar el gráfico de la escala de colorimetría CieL\*a\*b\*, donde se compara el aspecto óptico mediante las coordenadas de color originales de la cantera sin ningún tipo de recubrimiento, con aquel después de la aplicación de los 3 recubrimientos en cuestión: A, B y C. De acuerdo con lo establecido por las instancias internacionales como la UNESCO, INAH, en los diferentes acuerdos como la Carta de Venecia y la Carta de Croacia [50], se ha estipulado que la aplicación de algún recubrimiento sobre el sustrato pétreo de interés histórico no se debe producir ninguna alteración óptica, garantizando el respeto en todo momento de la originalidad del monumento/inmueble, etc. El valor establecido no debe sobrepasar de 5 ó bien, que se cumpla este criterio,  $\Delta E < 5$ .

Dicho lo anterior, en la tabla 9 se compara mediante la ecuación (1) de la escala CieL\*a\*b, que la diferencia de  $\Delta E$  después 24h de haber aplicado los diferentes productos superficiales causó un cambio considerable, dado que según el límite establecido, el recubrimiento B con base en silanos, es el único que se encuentra por debajo del límite de aceptación de  $\Delta E < 5$ . Es por ello que se descartan desde un inicio los recubrimientos A y C, para aplicación en la cantera de interés histórico.

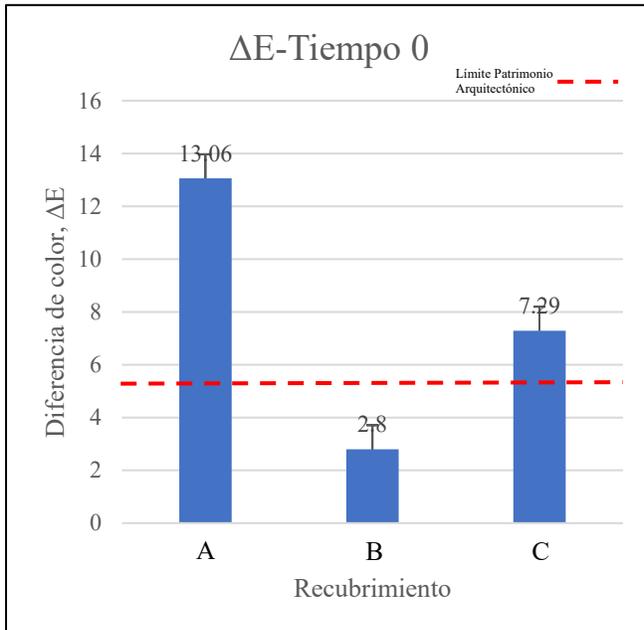


Figura 40. Diferencia de color entre recubrimientos.

Tabla 8. Coordenadas de color en recubrimientos.

	Aspecto original	Recubrimientos tiempo 0, referencia		
	CANTERA	A	B	C
L*	69.3	79.66	66.62	63.07
a*	9.46	3.66	9.11	11.34
b*	8.44	2.99	7.69	11.72

- **Ángulo de contacto de la cantera con recubrimientos.**

Se han reportado en diversos artículos diferentes formas de evaluación, donde se destaca el método de cruz o el método de línea diagonal para la toma del ángulo de contacto [56], [62]. En este estudio se optó por el método de línea diagonal, ya que de esta manera se estaría abarcando una zona mayor dentro del área de estudio de las muestras.

Los resultados del ángulo de contacto con los productos aplicados se presentan en la figura 43, donde se denota que los 3 recubrimientos desarrollaron una superficie hidrofóbica de más de 90° sobre la piedra cantera rosa. Para el recubrimiento A con (base de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ), la hidrofobicidad desarrollada en el sustrato se puede atribuir a la saturación de los poros con las partículas del  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , dado que por sí sólo éste no es un ingrediente que propicie hidrofobicidad. Por otra parte, el desarrollo de la hidrofobicidad para el recubrimiento B y C de origen organosilísico, se le atribuye a sus características de carga y polaridad que le confieren los radicales metilos  $\text{CH}_3$  de carácter no polar, que están presentes normalmente en los productos hidrofóbicos comerciales.

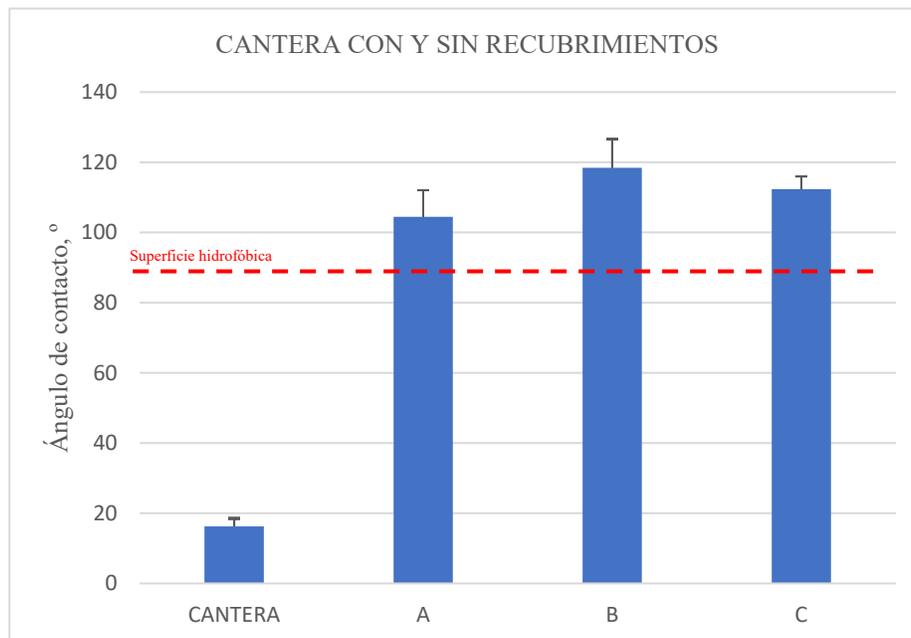


Figura 41. Hidrofobicidad de cantera con y sin recubrimientos.

• **Sortividad de la cantera con recubrimientos**

Después de aplicar los diferentes productos comerciales a 4 muestras de piedra cantera para cada producto se procedió a utilizar el mismo procedimiento (cámara ambiental-reposo/peso constante-evaluación). Al alcanzar el peso constante se evaluaron los 12 especímenes ya recubiertos con los productos. De las 12 muestras evaluadas se promediaron los resultados de las 4 muestras de cada recubrimiento.

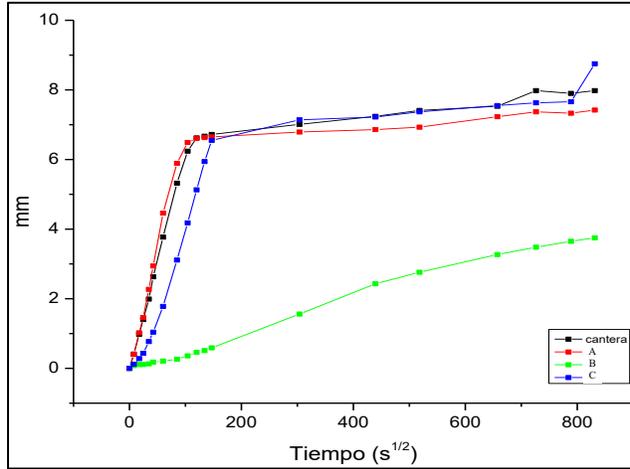


Figura 42. Sortividad de cantera tratada.

Tabla 9. Coeficiente de absorción de cantera tratada.

	Absorción inicial (mm/s <sup>1/2</sup> )	Absorción secundaria (mm/s <sup>1/2</sup> )
<b>A</b>	0.0625	0.0011
<b>B</b>	0.0038	0.0046
<b>C</b>	0.0443	0.0032

En la figura 44 se puede apreciar el gráfico de dichos productos aplicados sobre el sustrato donde se denota una disminución significativa en el coeficiente de absorción inicial para el recubrimiento B con base en silanos con un valor de 94%, en comparación con la cantera sin ningún tipo de recubrimiento. Para el recubrimiento C, con base en siloxanos se denota una disminución del 26% vs. la cantera sin tratar, y para el recubrimiento A con base en Ca(OH)<sub>2</sub> se observó un aumento de la absorción inicial en un 4.6%. Por consecuencia, desde la primera aplicación el recubrimiento inorgánico no presenta mejoría alguna del coeficiente de absorción inicial. En la tabla 10 se exponen los valores de absorción obtenidos.

**4.2.- Fase 2: Exposición de la cantera tratada al intemperismo acelerado.**

En esta sección se exponen los resultados obtenidos de las evaluaciones de:

- Aspecto óptico mediante la medición de la colorimetría.
- Evolución del ángulo de contacto.
- Absorción de agua por capilaridad.

Las pruebas anteriores fueron realizadas en la cantera recubierta que fue sometida a la exposición acelerada por radiación UV mediante el uso de una cámara de intemperismo acelerado. La exposición de las muestras de cantera recubierta se realizó con base en lo establecido por la normativa americana ASTM-G-151 [19].

#### 4.2.1.- Apariencia óptica según estándares colorimétricos

En la figura 45 se exponen los resultados obtenidos de los diferentes especímenes tratados con los productos A, B, y C, que se expusieron a los diferentes ciclos de irradiancia UV, mediante la cámara de intemperismo acelerado QUV. El procedimiento indicado en la norma recomienda el uso de ciclos de alternancia entre luz UV (ciclo seco), y rociado de agua (ciclo húmedo) a una temperatura controlada. En el presente estudio los ciclos utilizados fueron seleccionados con base en el manual de uso de las lámparas UVA340, instaladas en el equipo utilizado. Cabe señalar que el ciclo elegido en este estudio es el que representa las condiciones de irradiancia más altas permitidas por el manual de las lámparas y el equipo.

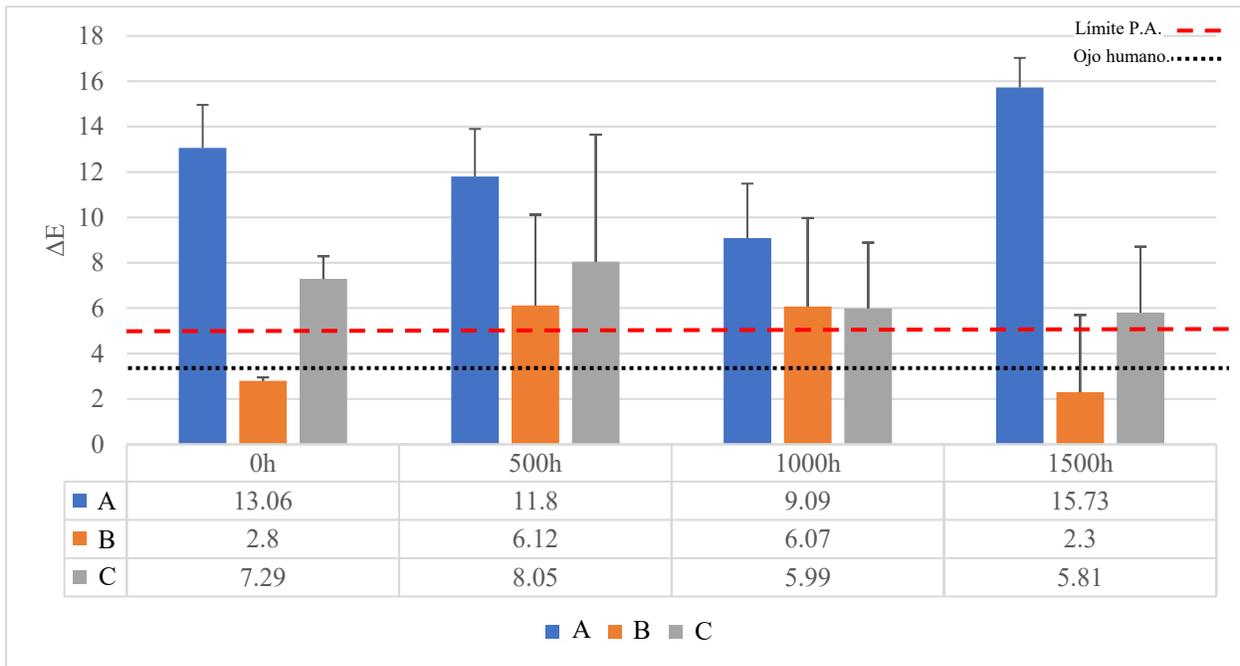


Figura 43. Evolución del  $\Delta E$  en ambiente acelerado.

Dentro de la misma figura 45 se observan los resultados obtenidos después de los 3 ciclos de irradiación UV. El tiempo 0 corresponde al valor obtenido a las 24 horas de la aplicación de los productos sobre la cantera, puesto que las fichas técnicas de los productos comerciales establecen un periodo de consolidación producto-sustrato de al menos 24 horas, para alcanzar una eficiencia mínima del recubrimiento [17], [74]. Desde un inicio se aprecia un cambio significativo del  $\Delta E$  en el sustrato original, dado que el criterio de aceptación para la aplicación de un recubrimiento sobre patrimonio arquitectónico es  $\Delta E < 5$ .

Para el recubrimiento A con base  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , se denota un incremento del  $\Delta E$ , conforme van sucediendo los ciclos de irradiación, dado que desde el tiempo 0 hasta la finalización del último ciclo presenta los valores más altos. Este comportamiento progresivo se puede atribuir a la carbonatación propiciada por el  $\text{CO}_2$ , puesto que ha sido reportado previamente en ciertas investigaciones que dicho ingrediente, al carbonatarse, tiende a alterar abruptamente las coordenadas de color [75].

Por otra parte, el recubrimiento C con base en siloxanos, presentó de manera general un incremento del  $\Delta E$  comparado con el recubrimiento B con base en silanos. Esta variación ha sido reportada en varias investigaciones en la que se utilizaron recubrimientos con base en siloxanos, atribuyendo este cambio a la concentración química del ingrediente, ya que ésta suele ser mucho mayor que todos los demás [11]. Con base en las fichas técnicas del producto C, se pudo comprobar lo anterior, ya que, en efecto, la concentración química de dicho producto es mucho mayor que la del producto B.

#### 4.2.2 Evolución de la hidrofobicidad.

La evolución de la hidrofobicidad fue evaluada de manera similar que para el cambio de colorimetría en intervalos de 500h de exposición, hasta completar 1500h. Los resultados se presentan en la figura 46.

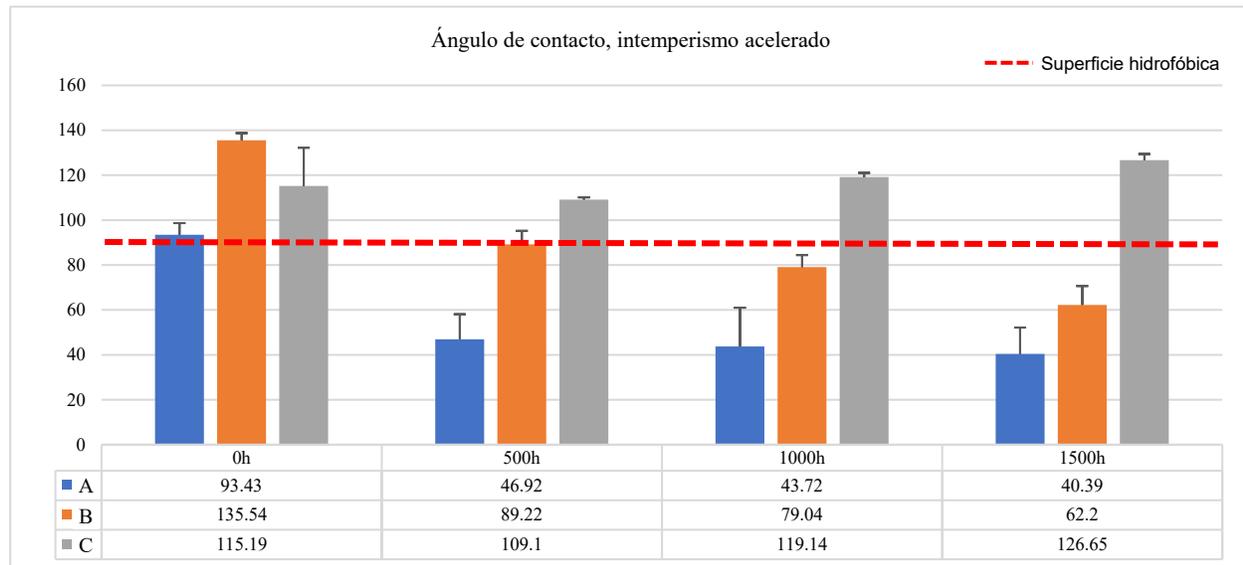


Figura 44. Comportamiento del ángulo de contacto en intemperismo acelerado.

Se puede observar que los productos aplicados tienen una buena interacción inicial con las muestras de cantera, ya que se generó un ángulo de contacto superior a los 90°. Esto se debe a la consolidación y estabilización entre el sustrato y el recubrimiento, generada por la rápida absorción por capilaridad [11]. Sin embargo, conforme van sucediendo los ciclos de irradiación se puede denotar una pérdida progresiva del ángulo de contacto para los recubrimientos A (base  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) y B (base silanos). Esta disminución de la hidrofobicidad para el recubrimiento A se puede deber a la lixiviación del ingrediente activo, generada por las condiciones higrotérmicas de la cámara de intemperismo acelerado [76]. Por otra parte, para el recubrimiento B con base organosilícica, la disminución de su hidrofobicidad pudo ser influenciada por la fotooxidación inducida por la radiación ultravioleta, ya que ésta propicia la degradación de los enlaces Si-OH y SiO trayendo consigo desventajas como la pérdida de adhesión sobre el sustrato y la modificación visual al presentar un brillo en la superficie [77]. Para el recubrimiento C con base siloxanos, se denota un comportamiento muy estable, al tiempo que suceden los ciclos de irradiación, e incluso a partir del primer ciclo de 500h se denota un incremento del ángulo de contacto.

### 4.2.3 Sortividad.

Los resultados de la absorción de agua por capilaridad (sortividad), fueron obtenidos aplicando el procedimiento establecido en la norma **ASTM-C-1585** [65]. De manera similar a los puntos anteriores, se realizó esta prueba a la cantera tratada con los diferentes productos al finalizar la exposición y a; 500h, 1000h y 1500h de irradiancia UV. En la tabla 10 se exponen los resultados de la absorción inicial y secundaria obtenidos en los diferentes tiempos de exposición.

Tabla 10. Tasa de absorción inicial y secundaria, intemperismo acelerado.

		Tasa de absorción $\times 10^{-4}$ m/s <sup>1/2</sup>			
		Cantera sin tratamiento	A	B	C
0h	Inicial	60.00	69.50	3.80	44.30
	Secundaria	1.90	1.30	4.60	3.20
500h	Inicial	-	75.20	3.20	31.70
	Secundaria	-	0.70	2.10	0.70
1000h	Inicial	-	52.00	10.70	30.80
	Secundaria	-	0.60	1.00	0.60
1500h	Inicial	-	46.50	12.60	15.50
	Secundaria	-	0.70	1.00	0.70

Para el recubrimiento A se constata que en las primeras 2 evaluaciones, presentó valores de absorción inicial incluso ligeramente mayores que los de la cantera sin tratar. Esto se puede atribuir a dos factores, siendo el primero que las moléculas del hidróxido de Calcio cerca de la superficie del sustrato y acorde con lo estipulado por ciertos autores, atraen a la molécula de agua para formar capas de hidratación [78]. Es por ello que dentro de las primeras evaluaciones se observa este efecto. Sin embargo, a partir de la finalización del segundo ciclo se presentó una disminución de su sortividad, donde este hecho puede estar influenciado por la cristalización del ingrediente activo dentro del poro, lo que provocó el descenso leve de la sortividad. Cabe destacar que aun y con esta pequeña disminución, el recubrimiento A continúa presentando los valores más desfavorables de absorción de todos. Por otra parte, la absorción de los recubrimientos B y C disminuyó considerablemente después de su aplicación, lo que indica que dichos productos organosilícicos penetraron dentro de la red porosa de la cantera, reduciendo la humectabilidad y proporcionando una superficie que repele considerablemente el agua. Sin embargo, la mayor reducción del coeficiente de absorción se hizo evidente con el recubrimiento B con base silanos. Lo anterior puede tener una estrecha relación con lo estipulado por ciertos autores que establecen que el

tamaño de las moléculas de silano es considerablemente más pequeño, con un tamaño de partícula de entre 10-15Å, en comparación con las moléculas de siloxano, que tienen un tamaño de partícula de 25-75 Å. Por lo que las cadenas Si-O más largas de los siloxanos, en comparación con las de los silanos, tienen una menor profundidad de penetración en la red porosa de la cantera, y por ende, una distribución menos homogénea en la superficie [79].

### 4.3 Fase 3: Exposición de la cantera tratada al intemperismo natural.

En esta sección se presentan los resultados obtenidos de la caracterización de los materiales expuestos a un ambiente natural. Se obtuvieron datos de apariencia óptica según los estándares colorimétricos, ángulo de contacto y absorción por capilaridad. Esto con la finalidad de evaluar el comportamiento de los recubrimientos y su durabilidad ante el medio ambiente urbano de la ciudad de San Nicolás de los Garza. La exposición de las muestras de cantera recubierta se realizó con base en lo establecido por la norma **ASTM-G-7** [40]. Se utilizó un total de 4 muestras por prueba, dando así un total de 12 muestras, para de esta manera obtener un promedio.

#### 4.3.1 Apariencia óptica según estándares colorimétricos.

En la figura 47 se presentan los resultados obtenidos, donde se incluyen dos líneas base de referencia correspondientes al límite aceptable para el patrimonio arquitectónico (P.A.)  $\Delta E < 5$  [21], y el umbral perceptible por el ojo humano  $\Delta E < 3.5$  [12].

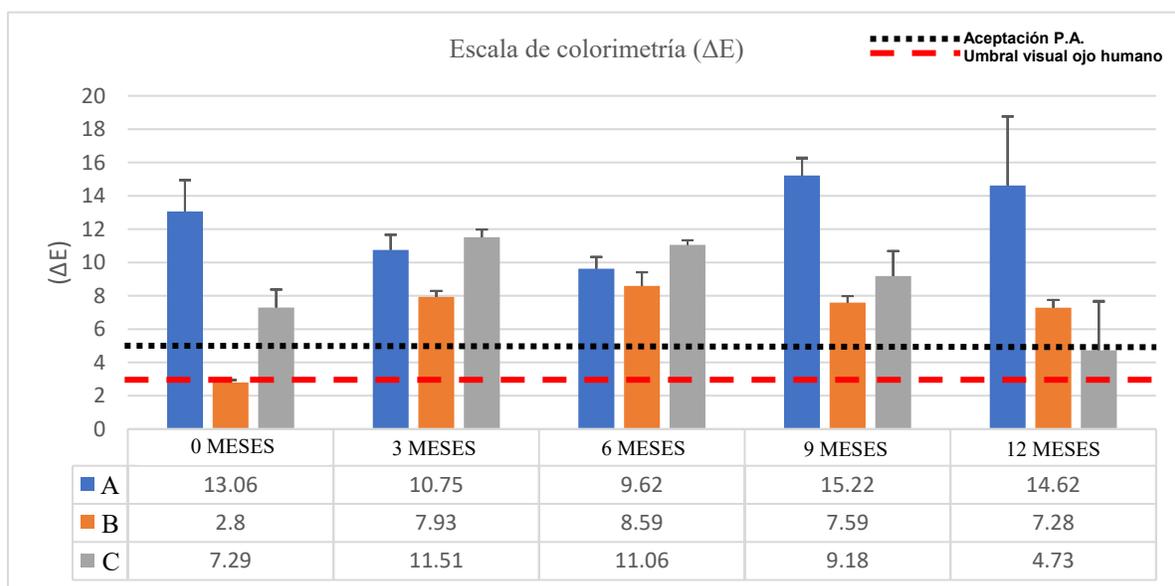


Figura 45. Colorimetría de las muestras sometidas a intemperismo natural.

Para el recubrimiento A con base  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , desde la primera aplicación se registró un cambio notable del  $\Delta E$ , situándose en un valor de 13. En este recubrimiento se presentó una tendencia contraria a la inicial de los recubrimientos organosilícicos donde, a partir del mes 0 (septiembre-2022), comenzó una disminución de casi 1 unidad de  $\Delta E$  por mes. Cabe destacar que para este recubrimiento inorgánico sucedió un cambio de fase, propiciado por la carbonatación natural que produjo  $\text{CaCO}_3$ , el cual fue posible confirmar mediante FTIR. Con base en lo estipulado por diferentes autores, cuando se presenta este compuesto tiende a alterar los valores de brillo y luminosidad [75]. En la tabla 11 se comprueba lo anterior, ya que se constatan valores altos en la coordenada de luminosidad de 0-6 meses, para posteriormente disminuir casi un 25%.

Tabla 11. Comportamiento coordenadas de color del recubrimiento A.

Coordenada	0 meses	3 meses	6 meses	9 meses	12 meses
L*	79.66	76.47	74.87	56.5	56.18
a*	3.66	3.33	3.13	3.31	4.81
b*	2.99	3.29	3.81	2.97	3.98

Otro factor importante a considerar es que, debido a las condiciones medioambientales y a la deposición de partículas volátiles contenidas en el ambiente sobre el sustrato, fue posible denotar un cambio significativo, puesto que el ingrediente en cuestión comenzó a lixivarse y solubilizarse hasta el punto de dejar al descubierto el sustrato original en ciertas zonas después del periodo de lluvias (al término de 6 meses). Sin embargo, después del sexto mes (correspondiente a marzo 2023), se observó un alza en el  $\Delta E$ , donde este cambio puede estar influenciando a la deposición de contaminantes atmosféricos como  $\text{SO}_x$ ,  $\text{NO}_x$ , acumulados en la porosidad de la cantera. De manera general, para los recubrimientos con base organosilícica B y C se observa un incremento notable del  $\Delta E$  que se desarrolla conforme pasan los meses de exposición y esta tendencia se hace presente hasta los 9 meses (correspondiente al mes de junio). Acorde con lo establecido por la **ASTM-G-7**, la mayor irradiancia se presenta en los meses de mayo a julio correspondientes al verano, por lo que este factor pudo haber influenciado la degradación de los recubrimientos organosilícicos; tal y como lo han establecido algunos autores [11]. Por otra parte, se hace notorio que en el periodo siguiente de junio a septiembre 2023 (6 meses-12 meses) se presenta una tendencia de decremento del  $\Delta E$ . Esta disminución puede tener una estrecha relación con las condiciones medioambientales presentes en la zona de exposición, ya que en dicho lapso comenzó

a presentarse el período de lluvias. Antes de que se presentaran las lluvias, sobre las muestras se apreciaba (a simple vista) una cantidad considerable de partículas sobre su superficie, atribuidas a la depositación de contaminantes medioambientales. Además, a simple vista se pudo constatar un cambio relacionado con un oscurecimiento de la superficie tratada; sin embargo, después del período de lluvias antes mencionado, se denotó un cambio de apariencia en la superficie de las muestras. Lo anterior, comprobó que la lluvia arrastró las partículas contaminantes de la superficie del sustrato, gracias al grado de hidrofobicidad que presentaron las mismas, por lo cual el  $\Delta E$  disminuyó por debajo del límite permisible en el recubrimiento C. Este comportamiento podría estar relacionado a un fenómeno de autolimpieza de la superficie promovido por la hidrofobicidad de la misma.

### 4.3.2 Seguimiento de la hidrofobicidad.

Los resultados del ángulo de contacto estático se presentan en la figura 48, donde ciertos recubrimientos lograron desarrollar una superficie hidrofóbica, y sólo uno de ellos logró conservarla aun y después de 12 meses de intemperismo natural.

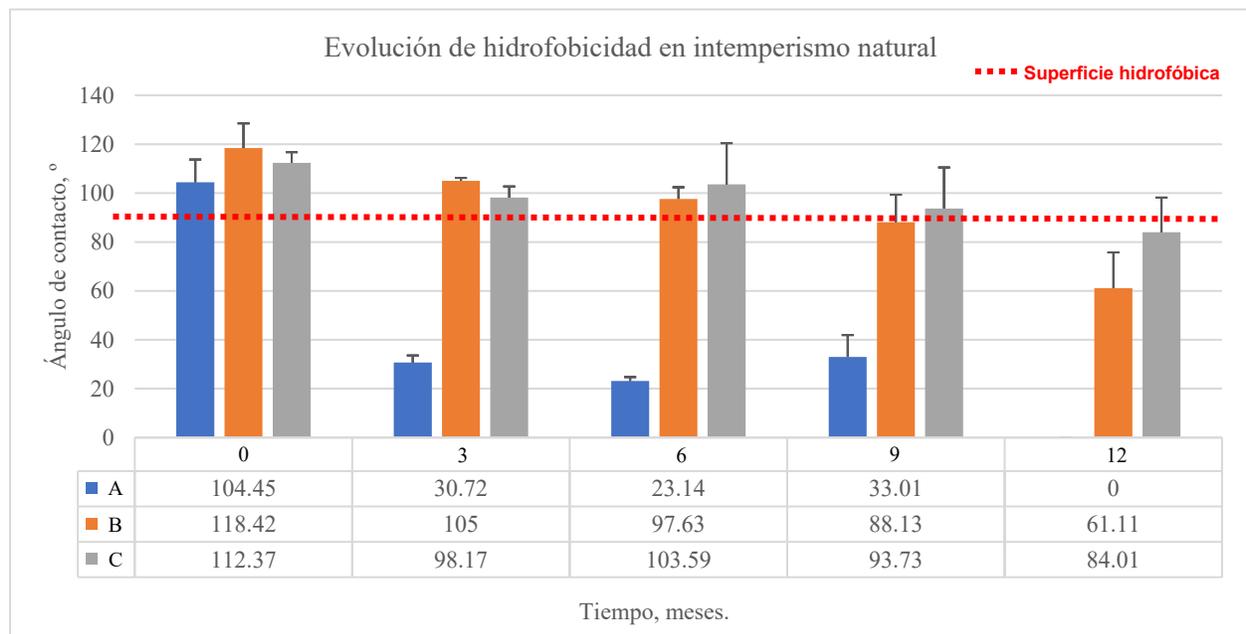


Figura 46. Evolución de hidrofobicidad, intemperismo acelerado.

En una primera instancia se hizo evidente que el recubrimiento A con base  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  perdió por

completo la hidrofobicidad que le confirió la saturación de la porosidad en un inicio, al punto que en la medición correspondiente al mes 12, el sustrato presentó una absorción inmediata, lo que imposibilitó la medición. La observación a simple vista de estas muestras intemperizadas durante 12 meses evidenciaron una superficie heterogénea, ya que en ciertas zonas de la superficie aún permanecía el ingrediente y en otras no; como es posible constatar en la Figura 49.

Este efecto anteriormente descrito puede estar relacionado directamente con las condiciones ambientales, puesto que el período de lluvias pudo desencadenar la lixiviación del  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  al punto de dejar al descubierto el sustrato poroso original de la cantera.

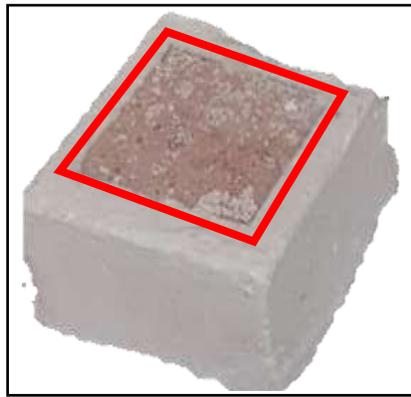


Figura 47. Pérdida del recubrimiento A.

Por otra parte, los valores más altos de hidrofobicidad corresponden a los recubrimientos con base organosilícica B y C. Esta permanencia de repelencia al agua está ligada directamente con su composición química, ya que ha sido demostrado en algunas investigaciones que los radicales metilos presentes en dichos recubrimientos tienden en ciertas ocasiones a resistir la degradación que propicia la radiación solar [11]. En la figura 48 se ilustra la tendencia de decremento a partir del noveno mes de exposición natural, correspondiente al periodo de verano. En efecto, se sabe que en este periodo la irradiancia solar natural presenta los valores más altos. Dicho lo anterior, este comportamiento se podría atribuir a la degradación gradual de los recubrimientos orgánicos a causa de la irradiancia solar. De manera general se exhibe que después de los 12 meses de exposición al intemperismo natural en la ciudad de San Nicolás de los Garza ningún recubrimiento conserva la hidrofobicidad que desarrolló en un inicio sobre el sustrato. Esto indica que, en este ambiente urbano-industrial, el patrimonio arquitectónico recubierto con silanos y siloxanos podría repeler el agua en un periodo de tiempo de hasta casi un año.

### 4.3.3.-Sortividad

Los resultados de la tabla 12 muestran la tasa inicial y secundaria de la absorción de agua por capilaridad en las muestras tratadas con los diferentes recubrimientos expuestas a 9 meses de intemperismo natural en la ciudad de San Nicolás de los Garza.

Tabla 12. Tasa de absorción inicial y secundaria, intemperismo natural.

		Tasa de absorción $\times 10^{-4} \text{ m/s}^{1/2}$			
		Cantera	A	B	C
0 meses	Inicial	60.0	69.5	3.8	43.0
	Secundaria	1.9	1.3	4.6	3.2
3 meses	Inicial	-	58.8	3.7	44.3
	Secundaria	-	0.9	4.8	2.8
6 meses	Inicial	-	58.6	7.2	50.0
	Secundaria	-	0.8	6.9	1.6
9 meses	Inicial	-	83.1	12.7	52.4
	Secundaria	-	1.0	7.7	1.7

El coeficiente de absorción de la cantera tratada con el recubrimiento A presenta un cambio mínimo, puesto que  $\pm 0.9$  unidades no representan una disminución o incremento notable en la sortividad, ya que las muestras en cuestión continúan saturándose aceleradamente. No obstante, después de 3 meses se observa una pequeña disminución del coeficiente de absorción, lo cual puede ser atribuido a la carbonatación del ingrediente activo. Cabe resaltar que este es un proceso expansivo, lo que dice que tiende a incrementar el tamaño de partícula al suceder este cambio de fase. Es por ello que da pie a la saturación del poro disminuyendo así el coeficiente de absorción [80]. Se denota además que entre el sexto y noveno mes se presentó un incremento notable del coeficiente de absorción, el cual puede ser atribuido a la lixiviación del ingrediente propiciado por el periodo de lluvias. Visualmente, estas muestras tratadas presentaron un desprendimiento casi total del ingrediente en cuestión.

De manera general, se aprecia una disminución de la sortividad con el uso de los recubrimientos con base organosilícica B y C. Esta reducción del coeficiente de absorción está relacionada con la consolidación entre el sustrato y los ingredientes activos presentes en los productos. Ha sido reportado que la mayoría de siloxanos y silanos son moléculas muy pequeñas y que al penetrar en la red porosa del sustrato se adhieren profundamente y comienzan a reaccionar entre sí, y con el sustrato [81]. Lo anterior, podría explicar la notable disminución de sortividad en casi un 90% con

el uso del recubrimiento B con base en silanos. Para el recubrimiento C con base en siloxanos, la disminución no es tan considerable, en comparación con la referencia o cantera sin tratar. Esto comprueba lo estipulado anteriormente por algunos autores, donde establecen que las cadenas de siloxanos son más largas en comparación con los silanos, por lo cual éstas tienen una menor profundidad de penetración en la red porosa de la cantera, y por ende una distribución menos homogénea [79]. Dicho esto, se puede inferir que la hidrofobicidad desarrollada en el sustrato estará relacionada con la cantidad de moléculas distribuidas en la porosidad del mismo, es por ello que, a menor tamaño de molécula, mayor será el acomodo de las mismas en el sustrato y mayor será su efecto hidrofóbico.

#### **4.4 Análisis y discusión de los resultados.**

En el presente apartado se resume lo anteriormente explicado, y de igual manera se expone una discusión global de los resultados, además se establecen algunas ventajas y desventajas de cada tipo de recubrimiento.

En este estudio se evaluó de manera comparativa la eficiencia de cada recubrimiento, con base en el comportamiento de las propiedades desarrolladas en la superficie de la cantera al aplicar los diferentes recubrimientos; tales como: el coeficiente de absorción por capilaridad de agua, la hidrofobicidad, los enlaces presentes en la superficie tratada, así como el cambio de apariencia óptica medido por la escala  $CieL^*a^*b^*$ . Todas estas propiedades fueron evaluadas cuidadosamente y basándose en las normas ASTM correspondientes a cada prueba. Sin embargo, se tomó como recomendación de diferentes artículos científicos y demás fuentes indexadas; condiciones, parámetros y conclusiones que sirvieron como base para la discusión de los mismos.

Se observó que las condiciones de intemperismo a las que se sometieron las muestras, generaron un comportamiento diferente en cada tipo de recubrimiento, ya que, gracias a lo establecido por diferentes autores, se comprobó que la exposición acelerada a la radiación UV, causó un deterioro acelerado en los recubrimientos, en comparación con el intemperismo natural.

#### 4.4.1 Intemperismo natural

La escala de colorimetría  $CieL^*a^*b^*$  fue fundamental en este estudio, ya que dicho espacio de color juega un papel determinante a la hora de clasificar los recubrimientos que pueden o no ser utilizados para la protección de los sustratos históricos. En el Apartado 2.6 se exponen los límites establecidos por las instancias correspondientes dedicadas a dicha protección. En la Figura 50 se muestra una comparación visual que fue realizada mediante el software E-paint.co.uk [82], el cual representa las coordenadas obtenidas por la escala  $CieL^*a^*b^*$  y las traduce a un color digital establecido dentro de dicho espacio.

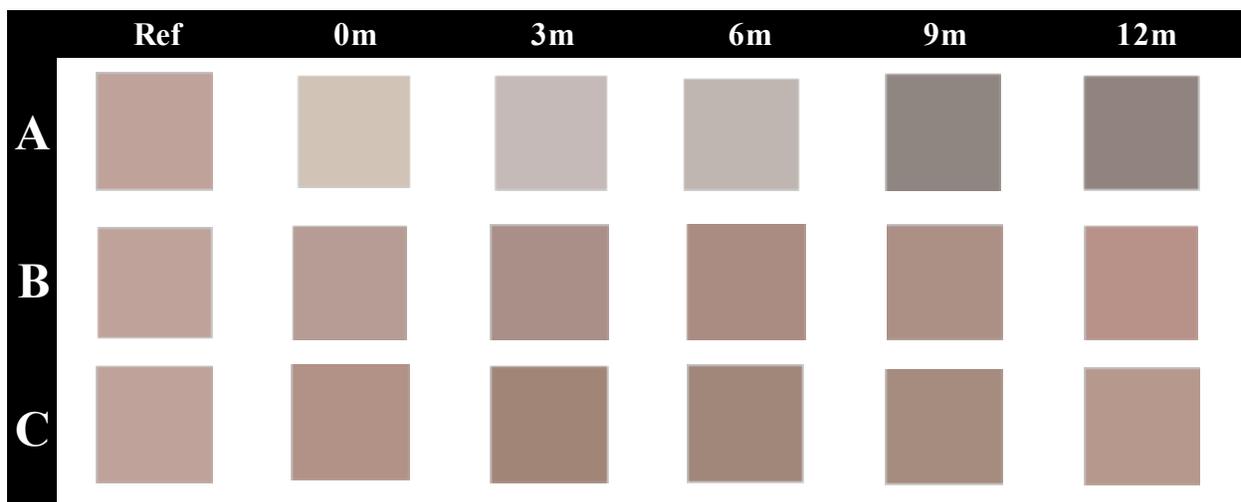


Figura 48. Resultados colorimetría/recubrimientos en intemperismo natural obtenidos mediante E-paint.co.uk [82].

En la figura 50 se muestra el cambio del aspecto óptico que desarrolló la piedra cantera tratada con los recubrimientos A, B y C. A simple vista es posible denotar un cambio de apariencia conforme van pasando los meses. Si se toman como punto de comparación las muestras de referencia que corresponden a la cantera sin exposición vs la cantera intemperizada 12 meses, se observa un oscurecimiento progresivo con el paso del tiempo de exposición.

Este oscurecimiento tiene una estrecha relación con la deposición de contaminantes contenidos en el medioambiente urbano de la ciudad de San Nicolás de los Garza, puesto que se ha reportado que esta ciudad sobrepasa continuamente el límite de índice de calidad del aire, con la alta presencia de partículas PM2.5 y PM10. Cabe señalar que dichas partículas son generadas mayormente por la quema de combustibles fósiles, que propicia la liberación de CO<sub>2</sub> y otros gases

de efecto invernadero que, a su vez, atrapan el calor en esta atmósfera, lo que los convierte en los principales responsables del calentamiento global y del cambio climático [83], y en este caso. Se presentan como agentes promotores de deterioro en la cantera.

A partir del mes 9 de exposición que le corresponde a junio hasta el mes 12 correspondiente a diciembre, fue posible observar a simple vista un aclaramiento de las muestras, hallazgo que fue confirmado con los datos obtenidos del  $\Delta E$  del apartado 4.3.1, que presentaron una disminución. Este cambio es atribuido a que el período de lluvias comenzó a partir del mes de mayo, donde estas precipitaciones contribuyeron a la limpieza de los sustratos al remover las partículas presentes en la superficie. En la figura 51 se puede apreciar el gráfico correspondiente al período de lluvias de San Nicolás de los Garza, en un período de tiempo desde septiembre del 2022 hasta septiembre del 2023 [84].

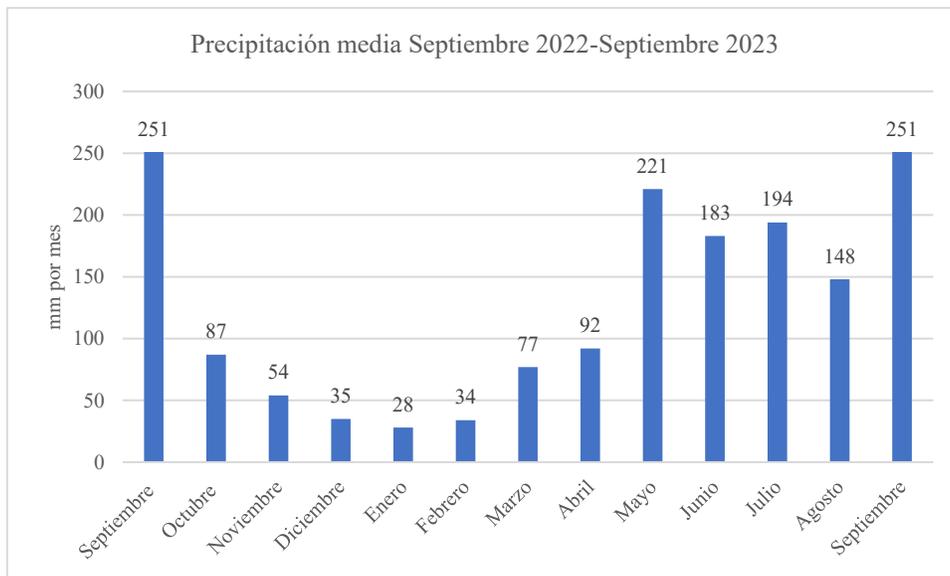


Figura 49. Precipitaciones en San Nicolás de los Garza [84].

El recubrimiento A con base en hidróxido de Calcio presentó los valores más desfavorables en todas las pruebas físicas realizadas, tanto como las mediciones del ángulo de contacto, la absorción de agua por capilaridad y el cambio del aspecto óptico mediante la escala de color CieL\*a\*b\*. En lo que respecta a esta última propiedad, se observó un cambio drástico, donde adquirió una apariencia blanquecina que sobrepasó el límite aceptable de  $\Delta E < 5$ . Conforme iba pasando el

tiempo de exposición se denotó que el coeficiente de absorción fluctuaba en valores cercanos a aquellos de referencia de la cantera sin tratar. Se comprobó que este ingrediente no propició una repelencia al agua significativa; por el contrario, después de la última medición a los 9 meses, incrementó un 16% en comparación con la primera medición.

Al comprobar que este ingrediente no proporcionaba una protección contra el agua se hizo evidente que el ángulo de contacto era nulo, puesto que los valores medidos oscilaban por debajo del límite de hidrofobicidad  $<90^\circ$ . Sin embargo, el valor de referencia de la cantera tratada con este ingrediente denotó una superficie con un ángulo de contacto con valores por arriba de los  $90^\circ$ , la cual fue atribuida a la saturación de la porosidad en la superficie de la cantera con el  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . Tanto en la exposición acelerada como en la exposición natural, la carbonatación y los factores higrotérmicos como la lluvia y el rocío propiciado por la cámara de intemperismo acelerado, fueron los causantes del deterioro en las propiedades del recubrimiento.

Para el recubrimiento B con base en silanos, se observó un comportamiento muy estable conforme pasaron los meses de exposición, dado que el coeficiente de absorción y el grado de hidrofobicidad, disminuyeron muy poco durante casi 6 meses. Sin embargo, después del período de verano correspondiente a junio-agosto fue posible denotar un cambio significativo en todas las propiedades físicas que habían sido mejoradas, ya que tanto la hidrofobicidad, la absorción por capilaridad y el aspecto óptico se vieron afectados. Esta alteración tuvo una estrecha relación con la modificación de su composición química, ya que ha sido registrado previamente que en dicho período aumenta de manera relevante la irradiancia solar [44]. Este fenómeno pudo ser comprobado mediante FTIR, (véase figura 53), donde se observó que ciertos radicales se van dissociando de las uniones previas que tenían, así como la desaparición de los enlaces que promueven la hidrofobicidad conforme el incremento en el tiempo de exposición.

El recubrimiento C con base en siloxanos tuvo un comportamiento similar al recubrimiento B, pero con una mejora significativa en las propiedades intrínsecas de la piedra cantera, ya que tanto la hidrofobicidad como la absorción por capilaridad se vieron mejoradas. Sin embargo, una desventaja que trajo consigo el uso de este producto fue el cambio notorio en el aspecto óptico, ya que adoptó desde un inicio una apariencia húmeda o bien un poco oscura. Cabe resaltar que estos

cambios fueron reportados previamente en la bibliografía donde se establece que el uso de este ingrediente propicia dicho cambio en la apariencia [50]. Un factor que se hizo notable con el uso de este ingrediente fue la permanencia estable de la hidrofobicidad, ya que aun y después de un año de exposición natural, el último valor registrado se posicionó cerca del límite de la hidrofobicidad. Lo anterior indica que la tensión superficial desarrollada en la superficie de la cantera fue vencida al estar en un ambiente de saturación de agua, ya que no es lo mismo el peso que genera una gota de 5µL sobre la superficie tratada, que una capa de 3mm de profundidad sobre la superficie. Por otra parte, el período de verano suscitó de manera similar que para el recubrimiento B, un cambio considerable en las propiedades físicas desarrolladas por este recubrimiento, ya que después del mes 9 correspondiente a junio se observó una modificación en dichas propiedades. Con base en los resultados obtenidos por FTIR se comprobó que después de este período de verano comenzaron a hacerse notorios los cambios de ciertos enlaces, radicales responsables de mantener la hidrofobicidad.

Los espectros de FTIR de los especímenes de cantera se muestran en las figuras 52, 53 y 54 correspondientes a los recubrimientos A, B y C respectivamente.

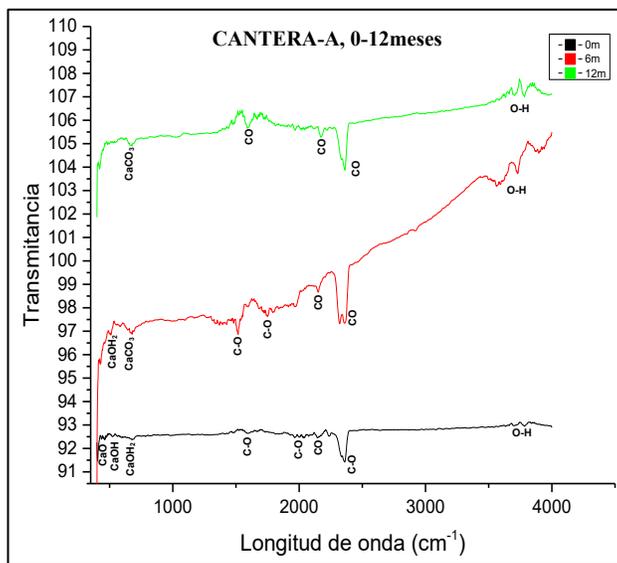


Figura 50. FTIR Recubrimiento A intemperismo natural.

Para el recubrimiento A, en la figura 52 correspondiente al Ca(OH)<sub>2</sub>, se observan picos característicos de CaO, CaOH y CO<sub>2</sub>, y O-H, en las intensidades 460, 678, 2034, 2360, y 3700cm<sup>-1</sup> respectivamente. Se destaca en este espectro que al tiempo 0, la presencia de CO<sub>2</sub>, atribuible al

contenido en el medioambiente. Sin embargo, a 6 meses de exposición al ambiente urbano-industrial de la ciudad de San Nicolás de los Garza, N.L., se denota la aparición de más picos característicos de contaminantes atmosféricos como CO, y CO<sub>2</sub>, en las intensidades 1539, 1689, 1915-2048 cm<sup>-1</sup>. Desde el sexto mes de exposición se denotó la presencia del cambio de fase del Ca(OH)<sub>2</sub> a CaCO<sub>3</sub>. A los 12 meses de exposición visualmente en las muestras se presentó una lixiviación del ingrediente casi total, sin embargo, en ciertas zonas donde aún permanecía dicho recubrimiento se procedió a analizar por FTIR, donde se encontró la presencia del CaCO<sub>3</sub> y algunos contaminantes atmosféricos.

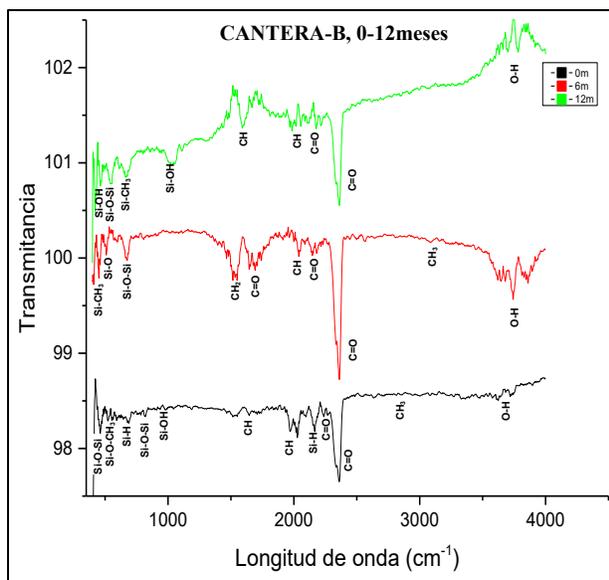


Figura 52. FTIR recubrimiento B intemperismo natural.

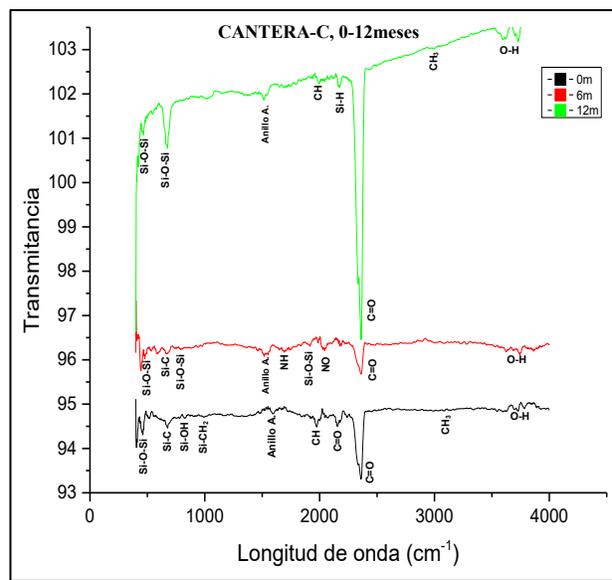


Figura 51. FTIR recubrimiento C intemperismo natural.

Los resultados de la prueba FTIR de la figura 53, corresponden al recubrimiento B con base en silanos, donde se muestran los grupos funcionales que presentan picos en las intensidades 555, 975, 1970, 2360, 2860, 3700 cm<sup>-1</sup>, atribuidos a la absorción de vibraciones simétricas de Si-CH<sub>3</sub>, Si-OH, CH, C=O, CH<sub>3</sub>, y O-H, respectivamente. Como ha sido mencionado, los radicales metilos; CH, CH<sub>2</sub> y CH<sub>3</sub> son los responsables del desarrollo de la hidrofobicidad del recubrimiento, esto por sus propiedades de polaridad [85]. Sin embargo, después de 6 meses de exposición natural, se observa un cambio mínimo en los grupos funcionales, ya que se constata la presencia tanto de los radicales metilos, como de los enlaces Si-OH, Si-O-Si, en las intensidades, 2860, 673, 1984cm<sup>-1</sup>, respectivamente. No obstante, a 12 meses se aprecia la desaparición de ciertos radicales metilos.

Para el recubrimiento C con base en siloxanos, se observó en la figura 54 un comportamiento similar al del recubrimiento con base silanos. Es decir, se aprecian picos con una intensidad entre los  $460\text{-}825\text{cm}^{-1}$ , correspondientes a las vibraciones Si-O, Si-O-Si, características de los siloxanos; además de ello, se identificaron radicales libres  $\text{CH}_3$ , anillos aromáticos de Si-O, y vibraciones O-H correspondientes al agua utilizada como dispersante. No obstante, a 6 meses de exposición al intemperismo, se continúan apreciando picos característicos de enlaces Si-O, Si-O-Si,  $\text{CH}_3$ , anillos aromáticos de Si-O, y O-H, en los picos 416, 677, 862, 1530, 1867, 1917, 2360, y  $3740\text{cm}^{-1}$ . Cabe destacar que las vibraciones en 1867, y  $1917\text{cm}^{-1}$ , pertenecen a NO, y CO, correspondientes a los contaminantes atmosféricos generados por la quema de combustibles fósiles, que precipitan y se depositan en la superficie del sustrato [86].

Para estos recubrimientos de base organosilícica se observó un fenómeno que ha sido previamente reportado en este tipo de productos. Los grupos de Si-OH formados por reacción de los silanos con el agua por hidrólisis, pueden reaccionar posteriormente con grupos de Si-O en el sustrato y formar uniones químicas. En la bibliografía, a este fenómeno se le conoce como condensación, y ocurre también entre siloxanos, formando polímeros como los enlaces Si-O-Si. Además, se observa que los grupos metilo se orientan hacia el exterior de la superficie, repeliendo así eficazmente el agua [81].

#### **4.4.2 Intemperismo acelerado.**

Al exponer las muestras de cantera tratadas con los diferentes recubrimientos a una elevada irradiancia UV característica de medios acelerados, se observó un mayor efecto, en comparación con las muestras sometidas al intemperismo natural. Todas las propiedades, tanto físicas como químicas, que en un inicio se habían desarrollado sobre la superficie de la cantera resultaron afectadas después del primer ciclo de irradiancia. Los ensayos a largo plazo son muy útiles en el campo de la durabilidad de los materiales, ya que una evaluación mediante una cámara de intemperismo puede arrojar datos en un periodo corto de tiempo, al estar sometidos a un deterioro mucho mayor.

En la figura 55 se expone la conversión de coordenadas del espacio Ciel\*a\*b\*a un espacio de color visual mediante el software E-paint.co.uk [82].

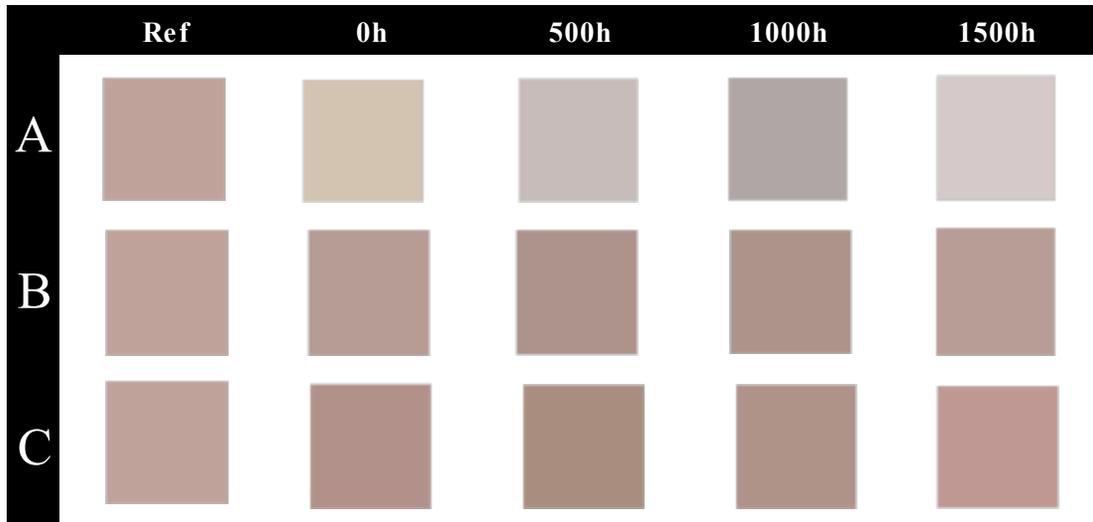


Figura 53. Resultados colorimetría cantera/recubrimientos en intemperismo acelerado [82].

Para el recubrimiento A con base en hidróxido de calcio se observó que después del primer ciclo de irradiancia disminuyó su sortividad. Este comportamiento se atribuye a la carbonatación que propició una expansión del compuesto dentro de la porosidad, reduciendo así la tasa de absorción. Sin embargo, esta disminución trajo consigo otros efectos como el cambio de apariencia óptica de la superficie, ya que se tornó a un color blanco opaco. Desde el inicio de las pruebas, presentó los valores más bajos en lo que respecta a colorimetría, absorción por capilaridad e hidrofobicidad. Aunque este recubrimiento presentó valores de hidrofobicidad en un inicio, se comprobó que dicho efecto fue sólo momentáneo, por la saturación de poros.

Un factor que se hizo notable fue que las variaciones higrótérmicas propiciados por los ciclos húmedos, fueron los causantes de su deterioro gradual, puesto que se observó a simple vista la ausencia del recubrimiento en ciertas zonas del área de ensaye. Dicho lo anterior, este recubrimiento se descarta para la aplicación sobre el patrimonio arquitectónico, o al menos en la presentación de aguacal. El análisis del conjunto de resultados permitió identificar que solo los tratamientos de origen organosilísico proporcionaron las propiedades necesarias para resistir el intemperismo acelerado. Sin embargo, el uso de estos productos trae consigo ciertas ventajas y desventajas, como el aumento de hidrofobicidad sobre el sustrato, pero que, a su vez, altera la

apariencia óptica drásticamente. Tal fue el caso del recubrimiento C con base en silano, el cual presentó los mejores valores de hidrofobicidad, incluso con una tendencia al incremento conforme el paso del tiempo. No obstante, tal y como se expone en la tabla de  $\Delta E$  del apartado 4.2.1, se observa una modificación en su colorimetría. De igual manera, este recubrimiento presenta una disminución del coeficiente de sortividad, pero sólo parcial, ya que, sí presenta un cierto porcentaje de absorción, lo que nos indica que este producto sería factible para la protección de un sustrato ante una lluvia ligera o parcial, ya que, de presentarse un período de precipitaciones intensas, dicho sustrato tratado con el recubrimiento C tendería a absorber el agua.

Por otra parte, los resultados obtenidos para el recubrimiento B indican que el uso de éste sobre la piedra cantera, puede desarrollar una ganancia rápida de hidrofobicidad, que a su vez no modifica sustancialmente la apariencia óptica, puesto que el valor de  $\Delta E$  se mantuvo por debajo del límite permitido para la aplicación sobre patrimonio arquitectónico después de su aplicación. Sin embargo, este factor tan importante se vio afectado con el paso del tiempo. En efecto, la ganancia de hidrofobicidad estuvo ligada con la alteración del aspecto óptico, puesto que el  $\Delta E$  aumentó al mismo tiempo que el incremento de la hidrofobicidad. De los recubrimientos en cuestión se comprobó que el uso de silanos es la mejor opción si de absorción por capilaridad se trata, ya que dicho recubrimiento propició una disminución en el coeficiente de sortividad hasta en un 90% en un inicio. Sin embargo, conforme sucedieron los ciclos de irradiancia se puede denotar una alteración significativa, tanto en el coeficiente de absorción que aumentó un 200% y una disminución del 50% de hidrofobicidad. Lo anterior confirma que la elevada irradiancia de la cámara de intemperismo provocó cambios en los recubrimientos. Mediante las mediciones por espectroscopía infrarroja se pudo comprobar que esta irradiancia provocó una degradación fotooxidativa que terminó rompiendo las cadenas del polímero, ya que propició la disociación de ciertos radicales de los enlaces que previamente se observaron, además de radicales libres, lo que condujo al deterioro de sus propiedades físicas, tal y como se ha establecido previamente [87].

En las figuras 56 y 57 se muestran las espectroscopias infrarrojas realizadas a las muestras tratadas con los recubrimientos organosilícicos, y que fueron intemperizadas a la irradiación UV acelerada.

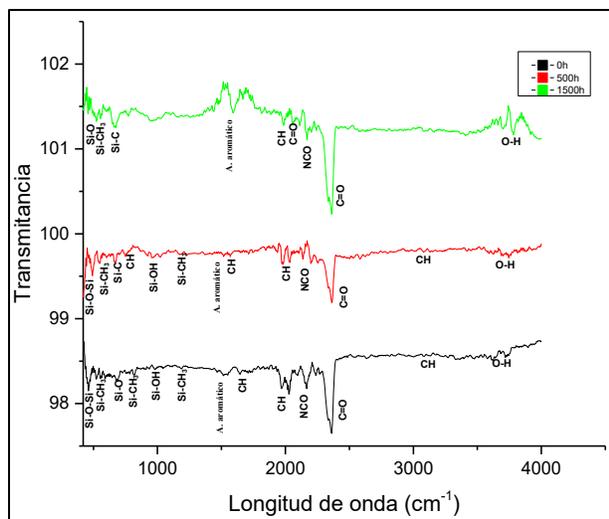


Figura 55. FTIR recubrimiento B 500-1500h.

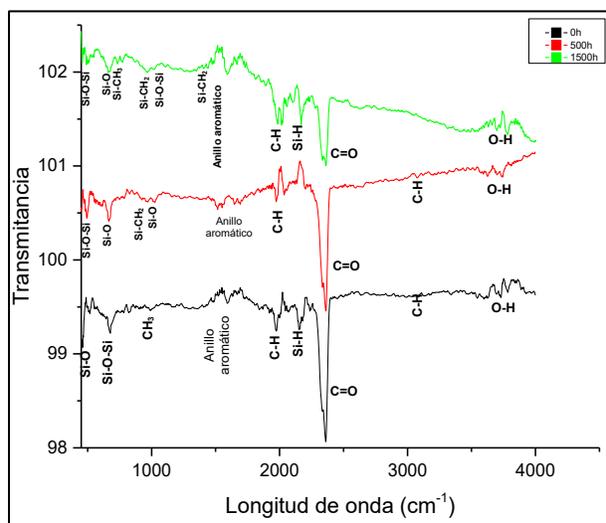


Figura 54. FTIR Recubrimiento C 500-1500h

En la figura 56 se pueden observar los resultados correspondientes al recubrimiento B con base silanos, donde se denota la presencia de grupos funcionales que presentan picos en las intensidades de 555, 680, 975, 1970, 2360, 2860, y 3500-3700 $\text{cm}^{-1}$ , que son atribuidos a las absorciones de vibraciones Si-CH<sub>3</sub>, Si-OH, CH<sub>3</sub>, CH, CO<sub>2</sub>, y OH, respectivamente. Del mismo modo, se observa en la gráfica, la presencia de los radicales CH<sub>3</sub>, va desapareciendo conforme van sucediendo los ciclos de irradiación UV. Este comportamiento se atribuye a la degradación del recubrimiento por procesos de absorción de energía, ya que si la radiación absorbida es mayor que la energía que mantiene unida la estructura molecular, se alteran los enlaces poliméricos y da lugar a la degradación [37].

En el caso del recubrimiento C representado en la figura 57 se aprecian los picos típicos de los enlaces de siloxanos (Si-O, Si-O-Si), en las intensidades de 435-825 $\text{cm}^{-1}$ . Así mismo, en la figura 43 se denota además que estos enlaces siguen presentes conforme terminan los ciclos de irradiación UV, evidenciando con la identificación de estos enlaces al término de las 1500h de exposición. Lo anterior, confirmó lo estipulado por algunos autores donde establecen que estos enlaces son mucho más fuertes, estables y resistentes ante la radiación UV, en comparación con los del recubrimiento

B [56]. Además de ello, se aprecian los picos representativos de radicales  $\text{CH}_3$ , que le confieren la hidrofobicidad al recubrimiento en las intensidades de  $958\text{cm}^{-1}$ .

De manera general, se confirmó la permanencia de los enlaces típicos de los siloxanos Si-O, Si-O-Si, incluso después del último ciclo de irradiación, esto se debe a que la irradiación de la cámara UV no proporciona la suficiente energía para romper dichos enlaces [37]. Este comportamiento se comprobó con la medición de la hidrofobicidad, donde en el apartado del ángulo de contacto, se le atribuyen los valores más altos al recubrimiento en cuestión.

**CONCLUSIONES  
Y  
RECOMENDACIONES**

## CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

### Conclusiones.

En el presente trabajo se llevó a cabo la evaluación comparativa de 3 recubrimientos superficiales aplicados sobre piedra cantera rosa que representa a uno de los sustratos históricos más utilizados en la edificación del patrimonio arquitectónico del altiplano mexicano. Se expusieron las muestras de cantera tratadas a un ambiente urbano industrial de la ciudad de San Nicolás de los Garza, y a un ambiente acelerado de radiación UV en condiciones controladas de laboratorio. Con base en los resultados anteriormente presentados, las discusiones previas, y los objetivos, tanto general como específicos se establecen las siguientes conclusiones:

1. El cambio de apariencia óptica del sustrato mediante la escala de colorimetría  $CieL^*a^*b^*$ , se hizo evidente con el uso de los tres tipos de recubrimientos, siendo el recubrimiento con base silanos el que tuvo un mejor comportamiento, seguido por el recubrimiento con base en siloxanos, y como último lugar el recubrimiento con base en  $Ca(OH)_2$ , que propició el cambio más notorio, tanto en la exposición natural como acelerada.
2. La hidrofobicidad desarrollada por los tres recubrimientos generó un elevado ángulo de contacto en un tiempo 0/referencia, ya que los tres valores se ubicaron por arriba del límite de  $90^\circ$ . Sin embargo, sólo el recubrimiento con base en siloxanos, el cual además poseía la mayor concentración química, logró conservar la hidrofobicidad después de 12 meses de exposición. Seguido de este recubrimiento se encontró el con base en silanos, el cual después de casi un año de intemperismo natural, logró mantener la hidrofobicidad en la superficie de la cantera.
3. La sortividad desarrollada sobre la cantera se vio mejorada con el uso del recubrimiento B con base en silanos, el cual, al finalizar los dos tipos de exposiciones al deterioro, logró conservar una baja absorción en comparación con los demás recubrimientos. Seguido de éste, se encontró el recubrimiento C con base en siloxanos, el cual de igual manera disminuyó la tasa de absorción, pero con la diferencia de presentar una disminución no muy notable. Por otra parte el recubrimiento con base en  $Ca(OH)_2$  demostró en un inicio aumentar dicha absorción, sin embargo, en la exposición acelerada se observó un

comportamiento diferente, dado que dicho coeficiente disminuyó gradualmente conforme el paso de los meses.

4. La carbonatación del  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  (ingrediente activo) del recubrimiento A, propició la disminución parcial de la sortividad en la cantera, sin embargo, al paso del tiempo este cambio de fase se vio afectado por factores higrotérmicos que desencadenaron la lixiviación del compuesto y un incremento de la absorción para el caso del intemperismo natural.
5. La piedra cantera se destaca como un sustrato eficiente para la consolidación rápida con recubrimientos gracias a su rápida absorción por capilaridad; además se señala que los recubrimientos de origen organosilísico afectaron de manera favorable las propiedades intrínsecas de la cantera, es decir, una disminución de la tasa de absorción de agua, aumento del grado de hidrofobicidad y la disminución de la porosidad. Sin embargo, traen consigo ciertos problemas como el cambio de apariencia óptica que sobrepasa el límite permitido para su uso en el patrimonio arquitectónico.
6. Al exponer las muestras al intemperismo natural, se presentó un oscurecimiento progresivo en los especímenes ensayados, puesto que en este ambiente se observó que la deposición de partículas ambientales jugó un papel importante en esta alteración.
7. La radiación UV acelera notablemente el proceso de degradación en la cantera tratada con los recubrimientos organosilísicos, afectando sus propiedades intrínsecas como la absorción de agua por capilaridad y la colorimetría original. Además, evidencia que esta radiación desempeña un papel clave en las modificaciones químicas observadas durante los ciclos de irradiancia UV en la cámara QUV.
8. El deterioro del recubrimiento inorgánico con base en  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  está principalmente vinculado con procesos de carbonatación y factores higrotérmicos, tales como; la exposición a la lluvia, ciclos de humedad-secado y variaciones de temperatura. Estos fenómenos conllevan a un cambio drástico en la apariencia óptica del recubrimiento, generando una desaprobación para su aplicación en el patrimonio arquitectónico.

9. Los recubrimientos con base en silanos se destacan como una opción efectiva para preservar la piedra cantera, gracias a su notable interacción inicial con el sustrato, así como a su capacidad para mejorar la hidrofobicidad y sortividad sin provocar cambios apreciables en la apariencia óptica. Por otro lado, los recubrimientos con base en siloxanos son más recomendables para la conservación de la piedra cantera que no forma parte del patrimonio arquitectónico, dado que suelen manifestar cambios visibles en la apariencia óptica a lo largo del tiempo. En ambos casos, la elección del recubrimiento dependerá de la naturaleza y el valor histórico del material a preservar.
  
10. El recubrimiento con base en silanos presenta una efectividad de casi un año, por lo cual se recomienda el uso, siempre y cuando se tenga que aplicar una nueva capa antes del año de exposición natural.

### **Recomendaciones.**

La utilización de ciertos ingredientes activos como los silanos y siloxanos en la conservación del patrimonio arquitectónico de cantera, ha demostrado que le confiere ciertas ventajas y desventajas al mismo, sin embargo, para una evaluación más a fondo se recomienda:

1. La utilización de la microscopía electrónica de transmisión TEM, puesto que ésta ayudaría a comprobar el tamaño exacto de las partículas contenidas en los productos utilizados
2. Así mismo, con el uso del TEM, se podría medir el espesor del recubrimiento desarrollado en la superficie del sustrato.
3. Se recomiendan los recubrimientos de origen organosilísico para la protección de la lluvia y del medio ambiente urbano, puesto que se demostró que la lluvia puede arrastrar consigo ciertos contaminantes atmosféricos, y limpiar el sustrato en cuestión.
4. Se recomienda el uso de nanopartículas funcionalizadas, ya que en base a la literatura se ha demostrado que tienen un comportamiento superior a los recubrimientos base silanos/siloxanos.
5. Para un ensayo más controlado se recomienda medir la cantidad exacta que se utiliza para recubrir el sustrato pétreo, ya que de esa manera se puede cuantificar la cantidad de moléculas depositadas de ingrediente activo sobre la superficie.

## REFERENCIAS

- [1] UNESCO, Definiciones del patrimonio cultural y natural, Convención sobre la protección del patrimonio mundial, cultural y natural. Paris, 1972.
- [2] Alvarez Echeverria L., Ley federal sobre monumentos y zonas arqueológicas, artísticos e históricos. INAH-Secretaria de servicios parlamentarios, 1972-2018.
- [3] Gómez Villalba L., E., López Arce, R., Fort R., Álvarez de Buergo M., Zornoza A., Aplicación de nanopartículas a la consolidación del patrimonio pétreo. La Ciencia y el Arte III, Ciencias experimentales y conservación del patrimonio, pp. 40-42, 2013.
- [4] Zárraga Núñez R., Cervantes Jáuregui J., A., Elena Álvarez D. La investigación científica en la conservación de monumentos de cantera. Acta Universitaria. Vol. 16, núm. 2, pp. 38-50, 2006.
- [5] Hernandez Barrera D., Rosas Elguera J., Valladolid Cachi R., Perez Rodriguez G., Manjarrez Torres E., Romo Ramirez F., Vazquez Tortoledo R., Barrera Hernandez D. Informe final de la cartografía geológico minera Colima (E13-3). Consejo de recursos minerales, coordinación general minera, convenio con Universidad de Guadalajara, 2001.
- [6] SGM, Servicio geológico Mexicano. Secretaría de desarrollo económico, Gobierno del estado de Michoacan Mayo 2007 - [https://mapserver.sgm.gob.mx/InformesTecnicos/InventariosMinerosWeb/T1607BUGJ00\\_02\\_03.PDF](https://mapserver.sgm.gob.mx/InformesTecnicos/InventariosMinerosWeb/T1607BUGJ00_02_03.PDF).
- [7] Fort Gonzáles, R. La piedra natural y su presencia en el patrimonio histórico, Natural Stone; Historical Heritage Presence, (17.1), I.S.S.N.: 1132-9157, pp. 16-25, 2009.
- [8] Fernández R., R. Parque nacional de la Sierra de Guadarrama. Instituto Geológico y Minero de España. Madrid, 2020. [https://www.igme.es/librosE/GuiasGeo/guadarrama\\_sp/2/](https://www.igme.es/librosE/GuiasGeo/guadarrama_sp/2/).
- [9] Gómez Villalba L., E., López Arce, R., Fort R., Álvarez de Buergo, M. La aportación de la nanociencia a la conservación de bienes del patrimonio cultural. Patrimonio cultural de España. I.S.S.N.: 1889-3104. 4, 43-56, 2010.

- [10] Pino F. P., Fermo M., La Russa S., Ruffolo V., Comite J., Baghdachi E. Pecchioni F. Fratini, G. Cappelletti. Advanced mortar coatings for cultural heritage protection. Durability towards prolonged UV and outdoor exposure. *Environmental Sciences and pollution research*, 2016. 24:12608–12617, <https://link.springer.com/article/Doi:10.1007/s11356-016-7611-3>.
- [11] Álvarez M. N. Tratamiento superficial con nanopartículas funcionalizadas para la conservación de mampostería ornamental de arcilla cocida. [Tesis de Maestría]. Universidad Autónoma de Nuevo León, Facultad de Ingeniería Civil, 2021.
- [12] UPV. Descripción del color en el espacio CieL\*a\*b\*. Universidad Politécnica de Valencia. 3 Diciembre 2019. <https://www.youtube.com/watch?v=Q7afXHJNpnQ>.
- [13] INAH. Coordinación nacional de monumentos históricos, catálogo nacional de monumentos históricos inmuebles. 2014-2019 - <https://catalogonacionalmhi.inah.gob.mx/consultaPublica>.
- [14] Manoudis P., Papadopoulou S., Karapanagiotis I., Tsakalof A., Zuburtikudis I., Panayiotou C. Polymer-silica nanoparticles composite films as protective coatings for stone-based monuments. *Journal of Physics; conference series*. Vol.61, pp. 1361-1365, 2007. Doi 10.1088/1742-6596/61/1/269.
- [15] OXICAL, La cal de alta pureza en la conservación. Manual. 2017, <https://oxical.mx/manual-de-uso.pdf>.
- [16] Pérez Monserrat, E. M., Gómez Heras, M., Álvarez de Buergo, M., Fort R. La contaminación atmosférica en el deterioro del patrimonio monumental: medidas de prevención. Dpto. Publicaciones Universidad Popular José Hierro, 2007.
- [17] MAPEI, Sellador penetrante plus para piedras, losetas y lechada. Manual. MAPEI Ultracare, Versión Junio, 2017. <https://www.mapei.com/us/es-us/productos-y-soluciones/productos/detalle/sellador-penetrante-plus-para-piedras-losetas-y-lechada-ultracare>.
- [18] ASTM-D-1435. Standard practice for outdoor of wheathering of plastics, ASTM-D-1435, pp. 1-5, 2000.
- [19] ASTM-G-151. Standard practice for exposing nonmetallic materials in accelerated test devices that use laboratory light source, ASTM-G-151, pp. 1-11, 2000.

- [20] Quiroga R. INAH tiene necesidades por encima del monto presupuestal 2022. El Economista , pp. 1-5, 09 septiembre 2021. <https://www.eleconomista.com.mx/arteseideas/INAH-tiene-necesidades-por-encima-del-monto-presupuestal-2022-20210909-0153.html>.
- [21] Esposito Corcione C, Striani R, Frigione M. Novel hydrophobic free-solvent UV-cured hybrid organic–inorganic methacrylic-based coatings for porous stones. Organic Coatings, pp. 804-812, 2014. Doi.org/10.1016/j.porgcoat.2014.01.008.
- [22] Aguilar M., F. Aspectos a considerar en el proyecto de intervención sobre preexistencias arquitectónicas y urbanas. Universidad Andrés bello campus Viña del Mar, 2001.
- [23] Herrera J. La roca monumental en la historia. Manual de rocas ornamentales, Ed. C. López Jimeno. Entorno Gráfico, SL. Madrid. 41-66. 1995.
- [24] Pérez Monserrat, E. M., Gómez Heras, M. Álvarez de Buergo, M., Fort R. Polímeros sintéticos para la conservación de materiales pétreos. En: Ciencia, Tecnología y Sociedad para una conservación sostenible del patrimonio pétreo. San Sebastian de los Reyes, España: pp. 71-82, ISBN: 84-95710-41-2., 2007.
- [25] Cervantes J., Alvarez Gasca, D., E. Estudios sobre el deterioro de monumentos históricos de la ciudad de Guanajuato y propuestas de restauración mediante el desarrollo y aplicación de consolidantes con base en compuestos de silicio. Cuaderno de trabajo. México: sistema de investigación Miguel Hidalgo, 2000.
- [26] Fort R. Utilización de la Piedra Natural en Restautación. Seminarios de la sociedad española de mineralogía. Universidad de Alicante, ISSN-e 2659-9872, ISSN 1698-5478, vol. 2, pp. 155-182, 2006.
- [27] Gómez Villalba L. E., López Arce P., Fort R., Alvarez de Buergo, M., Zornoza, A. Aplicación de nanopartículas a la consolidación del patrimonio arquitectónico. La ciencia y el arte, vol. III, pp. 39-57, 2011.
- [28] Maitre R. Walter Le Igneous Rocks a classification and glossary terms, Edinburg, United KIngdom: Blackwell, pp. 30-33, 1989, 2002.

- [29] Mellan D. Convivencia de la utilización de las tobas volcánicas en la construcción de viviendas económicas. [Tesis Maestría], Universidad de Guanajuato, Guanajuato, México, 1984.
- [30] Maldonado Y. Geología web, Rocas. <https://geologiaweb.com/rocas/riolita/>. 26 Octubre 2021.
- [31] Tello M. Universidad Centro Panamericano de Estudios Superiores. LOCÁLIS, Primer revista digital iberoamericana municipalista. - [https://www.unicepes.edu.mx/morelia-la-ciudad-de-cantera-osa/#:~:text=Morelia%20es%20la%20capital%20del,del%20municipio%20del%20mismo%20nombre](https://www.unicepes.edu.mx/morelia-la-ciudad-de-cantera-osa/#:~:text=Morelia%20es%20la%20capital%20del,del%20municipio%20del%20mismo%20nombre.). 14 junio 2019.
- [32] Hosseini M., Karapanagiotis I. *Advanced Materials for the Conservation of Stone*. Switzerland, Springer International Publishing, ISBN: 978-3-319-72259-7, 2018. Doi.org/10.1007/978-3-319-72260-3.
- [33] Lafuma A., Quéré D. Superhydrophobic states. *Nature Mater*, vol. 2, pp. 457-460, 2003, Doi.org/10.1038/nmat924.
- [34] CAS Instrumental. Como la determinación del ángulo de contacto dinámico puede ayudar a comprender el funcionamiento de las superficies autolimpiantes. 2022. <https://www.cas-instrumental.com.ar/como-la-determinacion-del-angulo-de-contacto-dinamico-puede-ayudar-a-comprender-el-funcionamiento-de-las-superficies-auto-limpiantes/>.
- [35] Flores Vivian, I., Hejazi, V., Kozhukhova M. I., Nosonovsky M., Sobolev K. Self-Assembling Particle-Siloxane Coatings for Superhydrophobic Concrete. *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 5, n° 24, pp. 13284-13294, 2013. Doi: 10.1021/am404272v.
- [36] Pérez Monserrat E. M., Gómez Heras M. Álvarez de Buergo M., Fort R. La contaminación atmosférica en el deterioro del patrimonio monumental: medidas de prevención, en ciencia, tecnología y sociedad para una conservación sostenible del patrimonio pétreo. Dpto. Publicaciones Universidad Popular José Hierro, pp. 57-70, 2007.
- [37] *Weathering testing guidebook*. Atlas material testing technologies, 2001. <https://www.strenometer.dk/Files/Downloads/Guidebook.pdf>.

- [38] Hare H. The degradation of coatings by ultraviolet light and electromagnetic radiation. *Journal of Protective Coatings and Linings, Materials Technology Section*, pp. 1-4, 1992. <https://www.q-lab.com/documents/public/70ccb209-bf41-4da0-bb80-964d597fc728.pdf>.
- [39] Guillemard D. *Conservation Restauration des Biens Culturels: La Conservation Préventive*, 3e Colloque de l'Association des Restaurateurs d'Art et d'Archéologie de Formation Universitaire, p. 13-18, ARAAFU : Paris, 1992.
- [40] ASTM-G-7. Standard practice por atmospheric environmental exposure testing of nonmetallic materials. American Society of Testing Materials, 2011.
- [41] Q-Lab. Cámaras de ensayo de intemperismo acelerado, 2007. <https://www.q-lab.com/documents/public/3ff69d8a-fa32-4039-b78c-4bb6d059082e.pdf>.
- [42] Secretaría de Medioambiente y Recursos Naturales. SEMARNAT, 23 junio 2023.- [http://gisviewer.semarnat.gob.mx/aplicaciones/Atlas2015/atm\\_climas.html#:~:text=En%20el%20territorio%20nacional%20se,Fr%C3%ADo%20con%20la%20m%C3%ADnima%20superficie.](http://gisviewer.semarnat.gob.mx/aplicaciones/Atlas2015/atm_climas.html#:~:text=En%20el%20territorio%20nacional%20se,Fr%C3%ADo%20con%20la%20m%C3%ADnima%20superficie.)
- [43] Gobierno de México. AUTREN. Insumos energía renovable fotovoltaica en México y su proyección al 2020. CONAGUA, 2020. [https://www.gob.mx/cms/uploads/attachment/file/58849/INSUMOS\\_DE\\_ENERG\\_A\\_RENOVABLE\\_FOTOVOLTAICA\\_Y\\_SU\\_PROYECCI\\_N\\_AL\\_2020\\_SEC.pdf](https://www.gob.mx/cms/uploads/attachment/file/58849/INSUMOS_DE_ENERG_A_RENOVABLE_FOTOVOLTAICA_Y_SU_PROYECCI_N_AL_2020_SEC.pdf)
- [44] Portillo A., L. Energía solar en México: su potencial y aprovechamiento. CIEP. - <https://ciep.mx/energia-solar-en-mexico-su-potencial-y-ajrovechamiento/#:~:text=En%20la%20figura%201%20se,de%20transmisi%C3%B3n%20de%20la%20CFE.> 2 junio 2017.
- [45] ASTM-G-154-06. American Society of Testing Materials, 2006.
- [46] Pierce C., A. *Stone Conservation: An overview of current research*. The Getty Conservation Institute, Santa Monica CA, pp. 16-17. 1996. [http://hdl.handle.net/10020/gci\\_pubs/stone\\_conservation.](http://hdl.handle.net/10020/gci_pubs/stone_conservation.)
- [47] Torraca G. *Treatment of Stone in Monuments. A Review of Principles and Processes*, in the *Conservation of Stone I*, Proceeding of the International Symposium, Bologna, pp. 297-315 (Centro per la Conservazione delle Sculture all'Aperto, Bologna, Italy, 1976).

- [48] Sameño P., M. El biodeterioro en edificios del patrimonio cultural. Metodología de evaluación de tratamiento biocidas. [Tesis Doctoral], Universidad de Sevilla, pp.10. 2018.
- [49] Alcalde M., Villegas R., Vale J., Martín A. Diagnósis y Tratamiento de la Piedra. I. La alteración de la piedra en los monumentos. II. Consolidantes e hidrófugos. Productos para el tratamiento de materiales pétreos. ICC E. Torroja (CSIC), Monog. nº 400, Madrid, pp. 8, 1990.
- [50] International Council on Monuments and sites. Carta internacional sobre la conservación y la restauración de monumentos y sitios (Carta de venecia), Italia. ICOMOS, 1964.
- [51] UNESCO. Principios para la conservación y restauración del patrimonio construido, Carta de Cracovia 2000. [https://en.unesco.org/sites/default/files/guatemala\\_carta\\_cracovia\\_2000\\_sp\\_a\\_orof.pdf](https://en.unesco.org/sites/default/files/guatemala_carta_cracovia_2000_sp_a_orof.pdf).
- [52] Magar V. Conservación de patrimonio arquitectónico y contextos urbanos, cambios y debates en las décadas de la posguerra en México. Instituto Nacional de Antropología e Historia, 2021.
- [53] Lanzón M., Mádrid J., Mónaco S., A. Use of diluted  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  suspensions and their transformation into nanostructured  $\text{CaCO}_3$  coatings: A case study in strengthening heritage materials (stucco, adobe and stone). Applied Surface Science, vol. 424, nº 1, pp. 20-27, Doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.02.248, 2017.
- [54] Gobierno de México. Palacio postal en proceso de conservación exterior con técnica de protección. Insituto Nacional de Antropología e Historia, 2021. - <https://www.gob.mx/correosdemexico/prensa/palacio-postal-en-proceso-de-conservacion-exterior-con-tecnica-de-proteccion>.
- [55] Vacchiano C. D., Incarnato L., Scarfato P., Acierno D. Conservation of tuff-stone with polymeric resins. Construction and Building materials, vol. 22, pp. 856-865, 2008. Doi:10.1016/j.conbuildmat.2006.12.012.
- [56] Favaro M., Mendichi R., Ossola F., Russo U., Simon S., Tomasin P., Vigato P., A. Evaluation of polymers for conservation treatments of outdoor exposed stone monuments. Part I: Photo-oxidative weathering. Polymer Degradation and Stability, nº 91, pp. 3083-3096. 6 octubre 2006. Doi:10.1016/j.polymdegradstab.2006.08.012.

- [57] Melo M. J, Bracci S., Camaiti M., Chiantore O., Piacenti F. Photo degradation of acrylic resins used in the conservation of stone. *Polymer Degradation and Stability*, vol. 66, nº 1, pp. 23-30. 1999. Doi.org/10.1016/S0141-3910(99)00048-8.
- [58] Delgado Rodrigues J., Grossi A. Indicators and ratings for the compatibility assessment of conservation actions. *ELSEVIER*, vol. 8, pp. 32-43, 2007. Doi.org/10.1016/j.culher.2006.04.007.
- [59] Elhaddad F., Carrascosa L., A., M., Mosquera M., J. Long-term effectiveness, under a coastal environment, of a novel conservation nanomaterial applied on sandstone from a Roman archaeological site. *Journal of Cultural Heritage*, Vol, 34 y 2017. Doi.org/10.1016/j.culher.2018.04.013.
- [60] Orłowsky J., Braun, F., Groh M. The Influence of 30 Years Outdoor Weathering on the Durability of Hydrophobic Agents Applied on Obernkirchener Sandstones. *MDPI, Buildings*, 2020, vol. 10, nº 18. Doi:10.1007/s12665-022-10186-2.
- [61] Melo M. J, Bracci S., Camaiti M., Chiantore O., Piacenti F. Photo degradation of acrylic resins used in the conservation of stone. *Polymer Degradation and Stability*, vol. 66, nº 1, pp. 23-30. 1999. Doi.org/10.1016/S0141-3910(99)00048-8.
- [62] Vasilis Souliosa, Ernst Jan de Place Hansena, Ruut Peuhkuria, Eva M.øllerb. Durabilidad del tratamiento hidrofóbico sobre ladrillo y mortero. *Building and Environment*, vol. 201, pp. 2-12. 2021. Doi.org/10.1016/j.buildenv.2021.107994.
- [63] Pino F., Fermo P., La Russa M., Ruffolo S., Comité V., Baghdachi J., Pecchioni E., Fratini F., Cappelletti G. Advanced mortar coatings for cultural heritage protection. Durability towards prolonged UV and outdoor exposure. *Environmental science and pollution research*, Berlín. 2017. Doi:10.1007/s11356-016-7611-3.
- [64] ASTM-D-7334-08. Standard practice for surface wettability of coatings, substrates and pigments by advancing contact angle measurement. ASTM, 2008.
- [65] ASTM-C-1585-04. Standard test method for measurement of rate of absorption of water by hydraulic cement concretes. ASTM, 2004.
- [66] ASTM-D-2244-02. Standard practice for calculation of color tolerances and color differences from instrumentally measured color coordinates. ASTM, 2002.

- [67] Universidad Autónoma de Nuevo León. Encuentro anuies-tic. UANL, 2019. <https://encuentrotic.anuies.mx/2019/clima/#:~:text=El%20clima%20de%20Monterrey%2C%20en,los%20inviernos%20son%20bastante%20fr%C3%ADos.>
- [68] Contaminación en Nuevo León versiones encontradas. 22 febrero 2023. [https://verificado.com.mx/contaminacion-nuevo-leon-versiones-encontradas/#:~:text=La%20ciudad%20de%20Monterrey%20es,de%20la%20Salud%20\(OMS\).](https://verificado.com.mx/contaminacion-nuevo-leon-versiones-encontradas/#:~:text=La%20ciudad%20de%20Monterrey%20es,de%20la%20Salud%20(OMS).)
- [69] Ramírez Fernández J. A. Evaluación por microscopía petrográfica a la piedra cantera. [Entrevista]. 23 enero 2023.
- [70] CONAGUA. Actualización de la disponibilidad media anual de agua en el acuífero Laguna de Palomas (0848), Estado de Chihuahua. Comisión Nacional del Agua, Subdirección General Técnica, Gerencia de Agua Subterráneas, 2015.
- [71] Barrera Hernandez D., Elguera J. R., Valladolid Cachi R., Perez Rodriguez G., Manjarrez Torres E., Romo Ramirez J. Vazquez Tortoledo R. Informe final de la cartografía geológico minera Colima, (E13-3). Consejo de recursos minerales, coordinación general minera, convenio con Universidad de Guadalajara, 2001.
- [72] Mroczkowska M., Orzechowski M. Infrared spectroscopy methods in reservoir rocks analysis. NAFTA-GAZ, pp. 802-812, 2018. Doi: 10.18668/NG.2018.11.04
- [73] Junquan L., Zemei W., Caijun S., Qiang Y., Zuhua Z. Durability of ultra-high performance concrete-a review. Construction and building. MATERIALS, n° 225, pp. 3-11, 2020. Doi:10.1016/j.conbuildmat.2020.119296.
- [74] MAPEI. Sellador penetrante para piedras, losetas y lechada. MAPEI Ultracare, Versión: Agosto, 8, 2017. <https://www.mapei.com/pr/es-us/productos-y-soluciones/productos/detalle/sellador-penetrante-para-piedras-losetas-y-lechada-ultracare.>
- [75] Santos Brites P., Martins C., Nunes C., Coimbra M. A., Ferreira P., Gonçalves I. Starch consolidation of calcium carbonate as a tool to develop lightweight fillers for LDPE-based plastics. Biological macromolecules, vol. 226, pp. 1021-1030, 2023 Doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2022.11.219.

- [76] Ferreira Pinto A., Delgado Rodrigues J. Assessment of durability of water repellents by means of exposure testes. In 9th International Congress on Deterioration and Conservation of Stone, pp. 273-285, 2000.
- [77] Borsoi G., Esteves C., Flores Colen, I., Veiga R. Effect of Hygrothermal Aging on Hydrophobic Treatments Applied to Building Exterior Claddings. MDPI, Coatings, 2020, vol. 10(4). Doi.org/10.3390/coatings10040363
- [78] Dongshuai H., Zeyu L., Zhang P., Ding Q. Molecular structure and dynamics of aqueous sodium chloride solution in nano-pore between portlandite surfaces: a molecular dynamics study. Royal Society of Chemistry. vol. 18(3), 2015. Doi:10.1039/C5CP05884H.
- [79] Lucquiaud V., Courard L., Gerard O., Miguel F., Handy M. Evaluation of the durability of hydrophobic treatments on concrete architectural heritage. Restor. Build. Monum, vol. 20, pp. 395-404, 2015. Doi:10.13140/2.1.3595.0087.
- [80] Solá Oriol D. Carbonatación del calcio. NUTEC, 2021. - [https://www.3tres3.com/es-mx/articulos/carbonato-de-calcio\\_3446/#:~:text=Por%20lo%20tanto%2C%20para%20las,c%3%A1lcico%20entre%20200%20%2D%201%2C125%20%CE%BCm](https://www.3tres3.com/es-mx/articulos/carbonato-de-calcio_3446/#:~:text=Por%20lo%20tanto%2C%20para%20las,c%3%A1lcico%20entre%20200%20%2D%201%2C125%20%CE%BCm).
- [81] DOW Performance Silicones. Soluciones Dox para la protección de los materiales de la construcción. DOWSIL, Form No. 63-1065-05 E. 2018. <https://www.dow.com/documents/63/63-1065-05-building-materials-protection-chemical-solutions.pdf?iframe=true>.
- [82] E-paint.co.uk. Colour cords, charts, fans and books. - <https://www.e-paint.co.uk/convert-lab.asp>. 2023.
- [83] AQI. Índice de calidad del aire. 2022-2023 - <https://www.aqi.in/es/dashboard/mexico/nuevo-leon/san-nicolas-de-los-garza>.
- [84] Accuweather. 2022-2023. - <https://www.accuweather.com/es/mx/monterrey/244681/-august-weather/244681>.
- [85] Hardinger S. Functional group. Illustrated glosarry of organic chemistry. - [http://www.chem.ucla.edu/hardinger/IGOC/F/functional\\_group.html](http://www.chem.ucla.edu/hardinger/IGOC/F/functional_group.html). 2015.

- [86] Tipanluisa Luis E., Remache Abel P., Ayabaca Cesar R., Reina Salvatore W. Polluting emissions of a spark engine operating at two heights with two qualities fuels. *Información Tecnológica*, vol. 28, n° 1, pp. 3-12. 2017. Doi.org/10.4067/2FS0718-07642017000100002.
- [87] Revista Mp. Magazine Plastico. 2022. - [https://revistamp.net/inicio/como-preservar-a-los-polimeros-expuestos-a-la-intemperie/# ~:text=Adem%C3%A1s%2C%20la%20radiaci%C3%B3n%20UV%20provoca,deterioro%20de%20sus%20propiedades%20mec%C3%A1nicas](https://revistamp.net/inicio/como-preservar-a-los-polimeros-expuestos-a-la-intemperie/#~:text=Adem%C3%A1s%2C%20la%20radiaci%C3%B3n%20UV%20provoca,deterioro%20de%20sus%20propiedades%20mec%C3%A1nicas).